

الگوی توزیع و منشاء هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات عمقی ساحل جنوب غربی دریای خزر (کیاشهر)

گلشن شیرنشان^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، محمد معماریانی^۳

۱. دکتری رشته محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس golshansh@gmail.com
۲. استاد گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
۳. استادیار شرکت ملی نفت ایران- پژوهشگاه صنعت نفت Memarianim@ripi.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۵/۰۵/۱۱

چکیده

در این مطالعه، غلظت ترکیبات آلیفاتیک و شناساگرهای زیستی هویان و استران در رسوبات عمقی ساحل کیاشهر از عمق ۲۰ متری واقع در جنوب غربی دریای خزر به منظور تعیین منشاء و پراکنش هیدروکربن‌های نفتی بررسی شد. نمونه‌ها پس از استخراج با استفاده از سوکسله و سپس دو مرحله کروماتوگرافی ستونی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) ترکیبات آلکان‌های نرمال، هویان و استران در آن‌ها شناسایی و تعیین غلظت شد. غلظت کل هیدروکربن‌های آلیفاتیک (TAH) در رسوبات در محدوده $5/11-643/30 \mu\text{g/g}$ و در بیشتر اعماق نسبتاً بالا یافت شد. نتایج حاصل از شناساگر مخلوط پیچیده حل نشده (UCM)، pr/ph و شاخص ارجحیت کربن (CPI) نشان از ورودی نفت به عنوان منبع اصلی در بیشتر اعماق رسوبات کیاشهر را داشت. همچنین الگوی ترکیبات هویان با شکل غالب $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ hopanes و نتایج نسبت‌های بلوغ حرارتی ((TS+ TM) / (TS) و (22S + 22R)) آلودگی‌های نفتی را در این رسوبات به خوبی نشان می‌دهد. تنها در برخی از لایه‌های پایین منشاء طبیعی برای هیدروکربن‌ها مشخص شد. در کل نتایج بیانگر این مطلب است که منابع آلاینده نفتی مانند ریزش نفت از چاه‌های نفتی آذربایجان در سال‌های گذشته وجود داشته‌اند که موجب آلوده کردن رسوبات عمقی کیاشهر شده‌اند.

کلیدواژه

استران، آلکان‌های نرمال، آلودگی نفتی، ترکیبات هویان، دریای خزر، رسوب عمقی.

مقدمه

دیگری تبخیر می‌شوند؛ اما بیشتر آن‌ها در رسوبات برای مدتی طولانی باقی می‌مانند (Volkman et al., 1992). مطالعات بر روی هیدروکربن‌ها در محیط‌های دریایی شامل تجزیه و تحلیل در آب، رسوبات و موجودات دریایی است. با این حال، در مطالعات توجه ویژه‌ای به هیدروکربن‌های

هیدروکربن‌های نفتی به عنوان مهمترین آلاینده‌های آلی در سراسر جهان شناخته شده‌اند (Bixiong et al., 2007). برخی از این ترکیبات پس از ورود در محیط‌های آبی وارد شبکه‌های مواد غذایی می‌شوند و تجمع پیدا می‌کنند. بخش

بر این، تعداد زیادی شناساگرهای زیستی شامل ترکیبات ترپن، هویان و استران می‌توانند به‌عنوان ابزار مهم برای تعیین منشأ هیدروکربن‌های تهنشین شده دریایی و تأیید سهم نفت در آلوده کردن منطقه استفاده شوند (Peters et al., 2005). همچنین این مؤلفه‌ها می‌توانند در تشخیص و تعیین منابع پتروژنیک، بلوغ و سطح تجزیه بیولوژیکی میان نفت‌ها استفاده شوند (Peters & Moldowan, 1993). استفاده همزمان از شناساگرهای زیستی هویان، استران و آلکان‌های نرمال برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها به‌لحاظ دقت بالای روش، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است (Gao & Chen., 2008; Maioli et al., 2010; Harris et al., 2011; Punyu et al., 2013; Suneel et al., 2014). این روش که برای نخستین بار توسط Farran و همکاران (۱۹۸۷) به‌منظور تعیین منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات بستر رودخانه Coatzacoalcos استفاده شد، در دهه گذشته در توصیف و شناسایی منابع هیدروکربنی در رسوبات عمقی استفاده شده است (Boonyatumanond et al., 2006; Yunker et al., 2011; Boitsov et al., 2011; Rinawati et al., 2012; Silva et al., 2013).

در طی چند سال اخیر سواحل جنوب غربی دریای خزر همواره دستخوش آلودگی نفتی شده است، به‌طوری‌که طی پنج سال اخیر؛ دو بار گلوله‌های نفتی^۳ به سواحل استان گیلان رسیده‌اند. هم‌زمان با افزایش استخراج نفت از دریای خزر توسط کشورهای همسایه ایران از جمله آذربایجان و ترکمنستان احتمال بروز ریزش‌های نفتی به دریای خزر به‌شدت افزایش یافته است (حاجی‌زاده ذاکر و همکاران، ۱۳۹۰). شناخت موقعیت چاه‌های نفتی کشور آذربایجان به‌عنوان یکی از کشورهایی که در زمینه برداشت نفت از دریای خزر بیشترین سهم را داراست آن کشور را به یکی از منابع بالقوه تولیدکننده آلودگی نفتی تبدیل کرده است (Tolosa et al., 2004). همچنین افزایش روز افزون فعالیت‌های استخراج و پالایش نفتی در کشور ترکمنستان سبب شده که این کشور نیز یکی از کشورهای آلوده‌کننده از نظر آلودگی نفتی به‌شمار آید. تا کنون، اگر چه هیچ

رسوبی شده است، زیرا این ترکیبات به آسانی بر روی ذرات رسوب انباشته می‌شوند، و رسوبات بستر در نهایت ابزاری مهم برای تجمع هیدروکربن‌های نفتی هستند (Yunker & Macdonald, 2003). از آنالیز این ترکیبات در رسوبات عمقی برای شناسایی منبع و بررسی تاریخچه ورودی‌های مواد آلی استفاده شده است (Jeng, 2007). آلکان‌های نرمال به‌طور گسترده‌ای برای تشخیص منشأ مواد آلی در محیط‌های مختلف استفاده شده‌اند (Ou et al., 2004; Gao et al., 2007). به‌طور کلی منشأ آلکان‌های نرمال به دو گروه عمده طبیعی و ناشی از فعالیت‌های انسانی تقسیم‌بندی شده است. آلکان‌ها با منشأ طبیعی در محیط دریا بر اثر سنتز این ترکیبات توسط پلانکتون‌ها، گیاهان عالی و آوندی خشکی، باکتری‌ها، جلبک‌ها و تجزیه زیست توده‌های جانوری و گیاهی تولید می‌شوند. آلکان‌های نفتی با منشأ فعالیت‌های انسانی بر اثر نشت و ورود نفت خام و ترکیبات فرآوری شده آن و یا ورود باقیمانده‌های ناشی از احتراق ناقص نفت وارد محیط می‌شوند (Yunker et al., 2011). از ویژگی‌های مهم آلکان‌های نرمال که برای شناسایی منشأهای طبیعی و پتروژنیک مواد آلی در رسوبات در محیط‌های آبی استفاده می‌شود می‌توان به اندازه‌گیری توزیع آلکان‌های فرد و زوج و یکسری از مشخصه‌ها اعم از مخلوط پیچیده جدا نشده (UCM)^۱ و شاخص ارجحیت کربن (CPI)^۲ اشاره کرد (Silva et al., 2012). شاخص ارجحیت کربن (CPI) که در شناسایی منشأ هیدروکربن‌ها به کار می‌رود، در نفت‌های غیربالغ بالاست؛ اما با گذشت زمان و بلوغ نفت، CPI کم شده و به حدود یک می‌رسد، یعنی بین کربن زوج و فرد غالبیت وجود نخواهد داشت (Silva et al., 2012). UCM نیز که معیاری برای تشخیص ورودی آلاینده‌ها بوده (Peters & Moldowan, 1993) نشان دهنده آن است که هیدروکربن‌های آلیفاتیک و بقایای نفت موجود در رسوبات تا چه حدی توسط فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک تجزیه شده‌اند (Frysiner et al., 2003). علاوه

متوسط سالانه منطقه ۱۲۹۵ میلی‌متر و براساس طبقه‌بندی اقلیمی کوپن، اقلیم منطقه در طبقه Csa (اقلیم مدیترانه‌ای) قرار می‌گیرد.

نمونه‌برداری از رسوبات

با استفاده از نمونه‌بردار مغزه‌گیر رسوب^۵ نمونه‌برداری در ایستگاه گیاشهر در عمق ۲۰ متری در ۹-۱۱ خرداد ۱۳۹۲ صورت پذیرفت (شکل ۱). مغزه‌های رسوبی بعد از نمونه‌برداری در مقاطع ۱ (۱۰ cm فوقانی)، ۲ (۲۰ cm میانی) و ۵ cm (از ۳۰ cm تا انتهای مغزه رسوبی) بریده شده و در فویل آلومینیومی کدگذاری شده قرار داده شد و برای انتقال به آزمایشگاه در کلمن حاوی یخ خشک نگهداری شده است.

استخراج و آنالیز دستگاهی

آماده‌سازی نمونه‌ها بر طبق روش اختصاراً شامل استخراج بخش لیپیدی رسوبات با حلال‌های آلی و به دنبال آن انجام تمیزسازی و جداسازی بخش هیدروکربن‌های آلیفاتیک با استفاده از روش انتخابی است (Zakaria et al., 2000). نخست رسوبات توسط دستگاه freeze-dryer کاملاً خشک شده، سپس معادل ۱۰ گرم وزن خشک از رسوبات همگن شده هر نمونه جدا شد. برای استخراج ترکیبات آلی در هر نمونه نخست ۲۰۰ µl ساروگیت (ترکیب دوتریت شده آلکان ([2H26]dodecane)) با غلظت ۲۰ µg/g به ۱۰ رسوب خشک شده اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله و ۱۰۰ ml دی‌کلرومتان، حلال آلی استخراج هر نمونه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد.

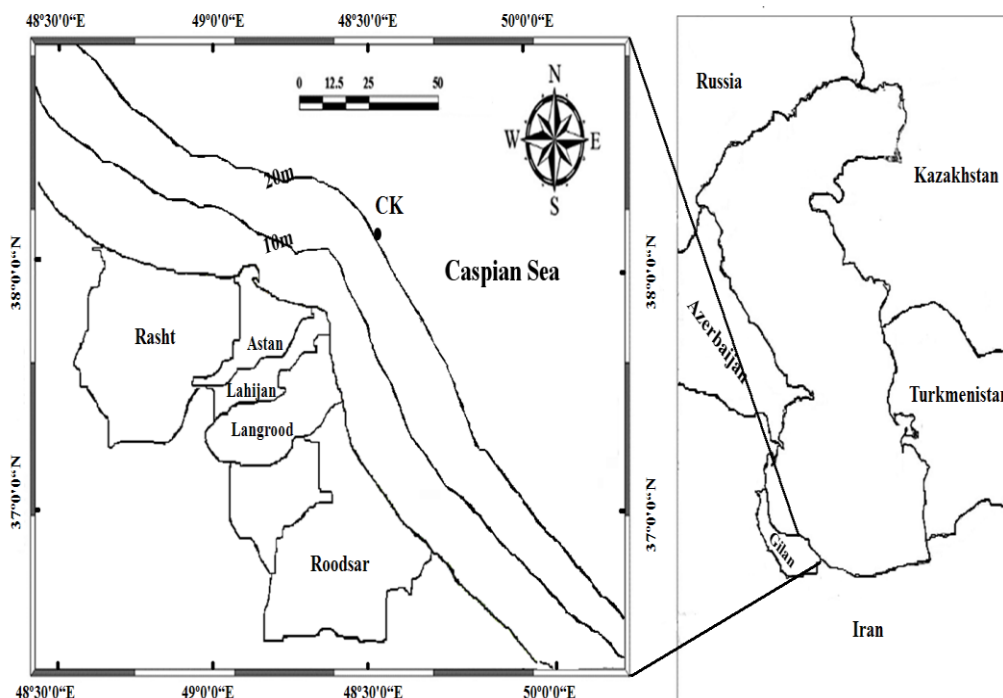
در مرحله بعد، تعدادی قطعه مس فعال شده به بالن ژوژه‌های نمونه‌های استخراج شده با هدف حذف گوگرد احتمالی از نمونه‌ها اضافه شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، در صورت تغییر رنگ قطعات مس و از دست رفتن درخشش آن‌ها، تا حذف کامل گوگرد دوباره مس فعال شده به نمونه‌ها اضافه شد.

اکتشافی از چاه ایران (چاه انزلی) وجود ندارد، اما تراوش‌های طبیعی می‌تواند به‌عنوان یکی از منابع هیدروکربن‌ها در قسمت ساحل جنوب غربی دریای خزر در نظر گرفته شود. طی سالیان اخیر در کنار موارد ذکر شده فعالیت‌های کشتیرانی، حمل‌ونقل نفتی، آب تعادل کشتی‌ها، تخلیه غیرمجاز مواد نفتی و تخلیه مستقیم فاضلاب‌های تصفیه نشده شهری و صنعتی به دریا یا رودخانه‌های منتهی به آن باعث ورود حجم بسیار بالایی از انواع هیدروکربن‌های نفتی به این دریاچه ذکر شده است (Abessi & Saedi, 2010).

تاکنون مطالعات بسیار محدودی برای تعیین میزان غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از ترکیبات PAH در رسوبات سطحی (Nemirovskaya و همکاران (۲۰۰۸)؛ Habibi و Hadjmohammadi (۲۰۰۸)؛ فریدونی و همکاران (۱۳۹۲)) و عمقی (Nemati Varnosfaderany et al., 2014) دریاچه خزر گزارش شده است. از آنجایی که غلظت ترکیبات PAH به تنهایی نمی‌تواند منشأ هیدروکربن‌ها را به‌طور دقیق بیان کند (Silva et al., 2012) لذا برای اثبات و بررسی دقیق‌تر منشأ آلودگی نفتی به بررسی‌های جامع‌تر از طریق شناساگرهای زیستی نیاز است (Oliveira & Madureira, 2011). با توجه به اینکه هیچ‌گونه گزارشی مبنی بر اندازه‌گیری شناساگرهای زیستی در رسوبات عمقی جنوبی دریای خزر به‌منظور تعیین منشأ و بررسی میزان آلودگی نفتی در زمان‌های گذشته وجود ندارد بنابراین، این مطالعه در شناسایی منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات عمقی سواحل جنوب غربی دریای خزر توسط شناساگرهای زیستی صورت گرفته است.

روش انجام تحقیق

بندر گیاشهر در فاصله ۱۷ کیلومتری آستانه اشرفیه و تقریباً ۵۰ کیلومتری رشت است. رودخانه سفیدرود که پس از پشت سر گذاشتن مسیری طولانی به بندر گیاشهر می‌رسد آن را به شرق و غرب تقسیم می‌کند. در بندر گیاشهر میانگین سالانه دما ۱۵/۶ سانتی‌گراد است. میزان بارش



شکل ۱. موقعیت ایستگاه نمونه‌برداری از رسوبات عمقی در منطقه کپاشهر در عمق ۲۰ متر

استخراج و آنالیز دستگاهی

آماده سازی نمونه‌ها بر طبق روش اختصاراً شامل استخراج بخش لیپیدی رسوبات با حلال‌های آلی و به دنبال آن انجام تمیزسازی و جداسازی بخش هیدروکربن‌های آلیفاتیک با استفاده از روش انتخابی است (Zakaria et al., 2000). نخست رسوبات توسط دستگاه freeze-dryer کاملاً خشک شده، سپس معادل ۱۰ گرم وزن خشک از رسوبات همگن شده هر نمونه جدا شد. برای استخراج ترکیبات آلی در هر نمونه نخست ۲۰۰ μl ساروگیت (ترکیب دوتریت شده آلکان $([2\text{H}26]\text{dodecane})$) با غلظت $20 \mu\text{g/g}$ به ۱۰ رسوب خشک شده اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله و ۱۰۰ ml دی‌کلرومتان، حلال آلی استخراج هر نمونه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. در مرحله بعد، تعدادی قطعه مس فعال شده به بالن ژورنه‌های نمونه‌های استخراج شده با هدف حذف گوگرد احتمالی از نمونه‌ها اضافه شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، در صورت تغییر رنگ قطعات مس و از دست رفتن درخشش آن‌ها، تا

حذف کامل گوگرد دوباره مس فعال شده به نمونه‌ها اضافه شد. سپس کاهش حجم نمونه‌های استخراجی، توسط تبخیرکننده دوار^۶ تا حدود ۴ میلی‌لیتر انجام شده و در ادامه نمونه‌های تلغیظ شده بر روی ستون سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب اضافه شد و توسط ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی‌کلرومتان / هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱)، هیدروکربن‌ها (بخش‌های غیرقطبی) شامل آلکان‌ها، PAHs، هویان، استران و غیره جدا شدند. هیدروکربن‌های به دست آمده از مرحله اول ستون کروماتوگرافی توسط ستون سیلیکاژل کاملاً فعال به سه بخش مجزا تقسیم شد. برای جداسازی آلکان‌های نرمال و ترکیبات هویان از ۴ میلی‌لیتر هگزان استفاده شد. بخش جدا شده آلکان‌های نرمال مجدداً توسط دستگاه تبخیرکننده دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن حلال‌پرانی شده تا به حجم ۱ ml برسد. نمونه مربوطه توسط پیپت پاستور به ظرف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS (vial) با حجم ۱/۵ میلی‌لیتر منتقل گشته و سپس نمونه‌ها با جریان آرام گاز نیتروژن

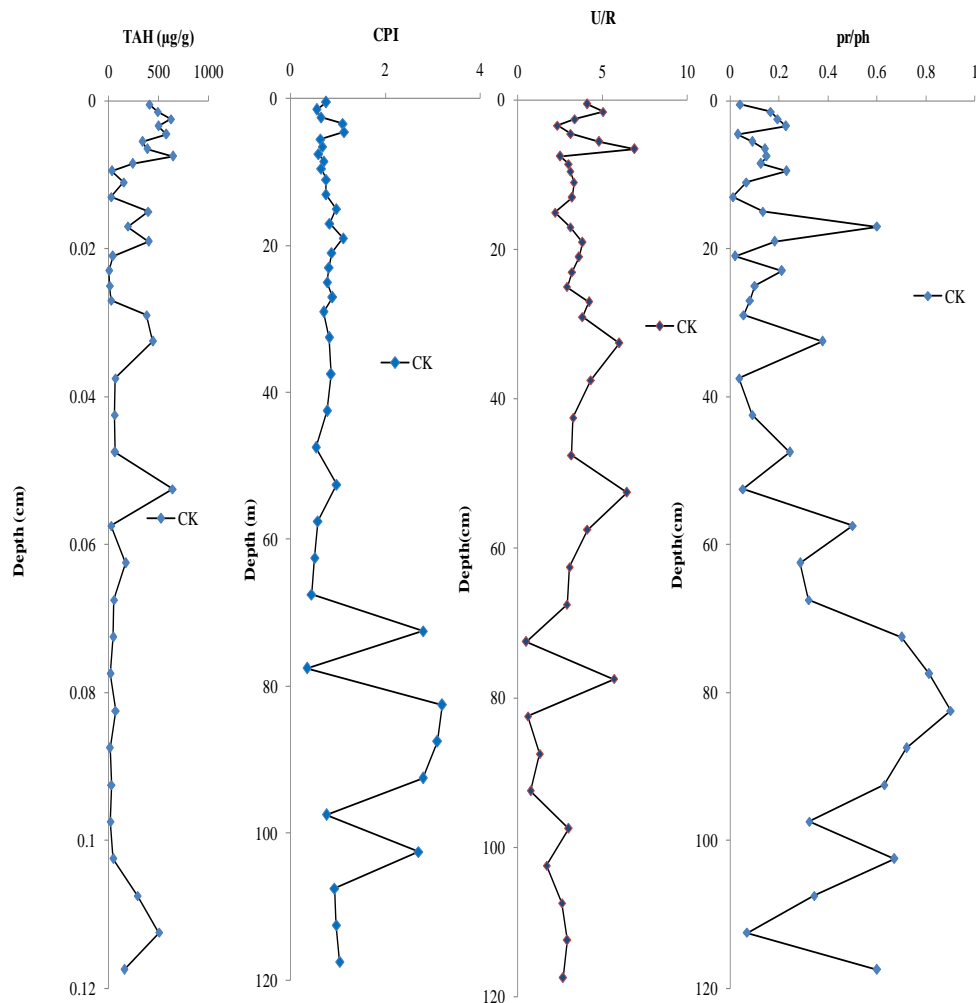
در نمودارهای ۲ آورده شده است. غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک (TAH) در محدوده $11/5-30/643 \mu\text{g/g}$ در رسوبات عمقی کباشهر بود. به‌طور کلی، مجموع غلظت کلی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات غنی از مواد آلی می‌تواند تا حدود $100 (\mu\text{g/g})$ باشد. اما غلظت‌های بالاتر از آن معمولاً مرتبط با ورودی‌های نفتی است. لذا بیشترین حد غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات غیرآلوده تا حدود $100 (\mu\text{g/g})$ معمول بوده و رسوباتی با غلظت بالاتر از $100 (\mu\text{g/g})$ به‌عنوان رسوبات با آلودگی بالا شناخته می‌شود (Readman et al., 2002). غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در بیشتر اعماق رسوبات کباشهر بالاتر از 100 میکروگرم یافت شد؛ براین اساس، غلظت این ترکیبات در این رسوبات بالا در نظر گرفته می‌شود. نتایج نشان داد که حداکثر غلظت TAHs در اعماق ۳، ۴، ۸ و ۵۵ سانتی‌متر دیده شد، که این افزایش غلظت همزمان با افزایش U/R و میزان غلظت هاپان‌های دیاژنیک دیده شد که نشان دهنده وجود منبع پتروژنیک مواد آلی در این اعماق است.

الگوی توزیع آلکان‌های نرمال در پروفایل عمودی رسوبات کباشهر به‌صورت دو مدل است. نخستین مدل موجود که در اکثر لایه‌های بالایی در رسوبات منطقه اتفاق افتاده توزیع آلکان‌های نرمال بدون غلبه آلکان‌های فرد به زوج و وجود UCM و پیک کربن شماره ۲۰ به‌عنوان پیک بیشینه (C_{max}) است (شکل ۳. a). این الگو نشان دهنده ورودی‌های نفتی در این اعماق است (Bixiong et al., 2007). مدل دوم که مدل مشاهده شده در برخی از لایه‌های پایین است شامل توزیع آلکان‌های خطی با غلبه آلکان‌های فرد به زوج و وجود کربن ۲۷ به‌عنوان پیک بیشینه (شکل ۳. b) است. این توزیع ورودی هیدروکربن‌های آلیفاتیک با منشأ طبیعی را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد (Maioli et al., 2010).

خشک شد. قبل از تزریق به دستگاه GC-MS، $100 \mu\text{l}$ استاندارد داخلی $n\text{-tetracosane-d}_{50}$ به ویال‌های محتوی نمونه اضافه شد و سپس نمونه‌ها به دستگاه تزریق شدند. برای ترکیبات هاپان هم $100 \mu\text{l}$ استاندارد داخلی $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-Hopane}$ به ویال‌های محتوی نمونه اضافه شد و سپس نمونه‌ها به دستگاه تزریق شدند. آنالیز ترکیبات آلکان‌های نرمال، هاپان و استران در نمونه‌های رسوب با استفاده از طیف‌سنج جرمی Agilent technologies مدل C ۵۹۷۵ در کنار کروماتوگراف گازی با مدل ۷۸۹۰A ساخت کشور امریکا انجام گرفت. ستون به‌کاررفته در دستگاه GC، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ متر، قطر داخلی $0/25$ میلی‌متر و فاز ساکن با ضخامت $0/25$ میکرومتر بوده است و از انرژی یونیزاسیون 70 الکترون‌ولت استفاده شد. گاز حامل به‌کار رفته گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص $99/999$ درصد بود. برنامه دمایی برای اندازه‌گیری برای ترکیبات آلیفاتیک در نمونه‌ها به‌صورت زیر تنظیم شد: دمای محل تزریق 310°C تنظیم شد. دمای نخستین ستون 70°C برای مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان 30°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 150°C ، افزایش دما به میزان 5°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 310°C و در نهایت ۱۰ دقیقه ستون در همین دما نگه داشته شد. برنامه دمایی برای اندازه‌گیری ترکیبات هاپان و استران در نمونه‌ها به‌صورت زیر بوده است: دمای نخستین ستون 50°C برای مدت ۲ دقیقه، افزایش دما به میزان 6°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 310°C و در نهایت ۱۵ دقیقه ستون در همین دما نگه داشته شد.

نتایج و بحث

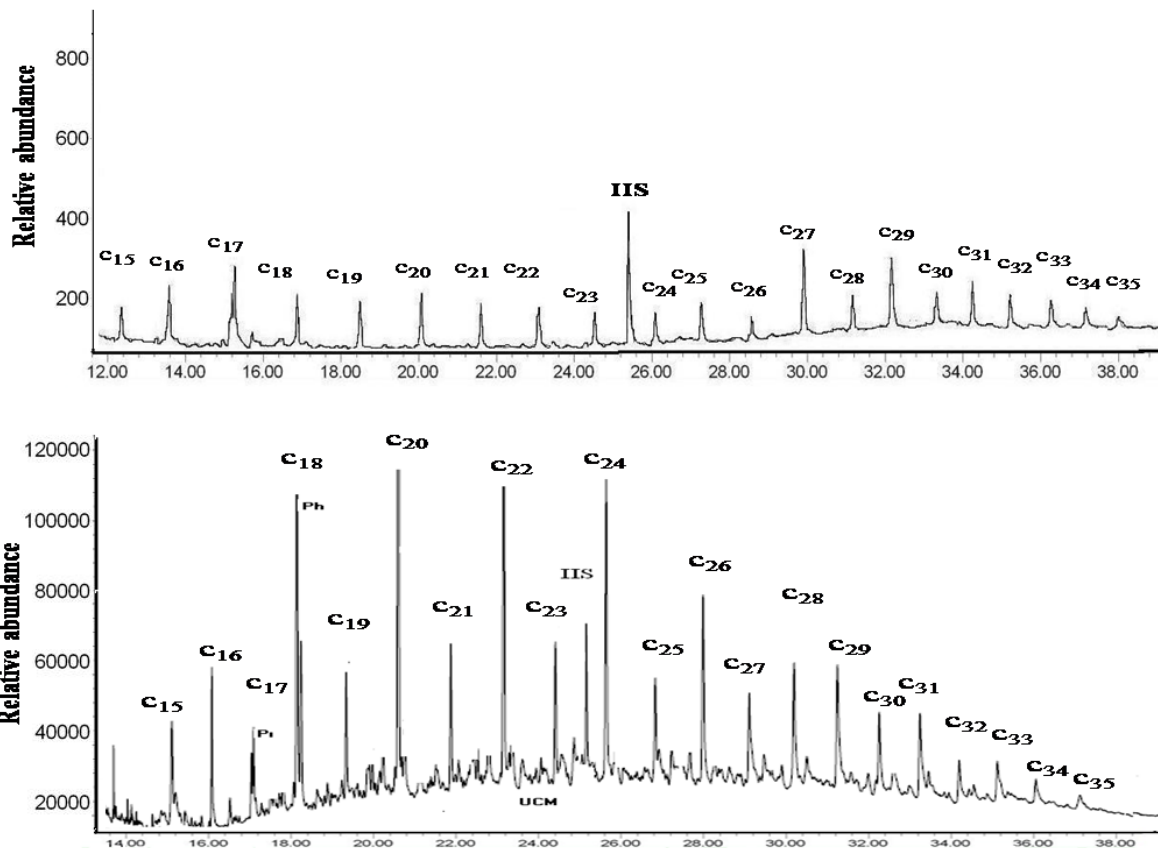
غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک بر اساس وزن خشک محاسبه شد. نتایج غلظت ترکیبات آلکان‌های نرمال و پارامترهای مرتبط با تعیین منشأ در رسوبات عمقی کباشهر



شکل ۲. نمودار روند تغییرات عمقی غلظت ترکیبات آلیفاتیک و شاخص‌های تعیین منشأ در رسوبات عمقی منطقه کیشهر

محیط‌های دریایی دانست (Fryzinger et al., 2003). کروماتوگرام‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های رسوب این قسمت، UCM را عمدتاً در محدوده کربنی $n-C_{18} - n-C_{31}$ نشان داده‌اند. معیار مشخصی از ورودی آلاینده‌های نفتی است. میزان UCM/R در لایه‌های مختلف بین ۰/۵ تا ۵/۰۳ است. از آنجایی‌که ارزش UCM / R بالاتر از ۲ مؤید وجود چشمگیر آلودگی توسط فرآورده‌های نفتی است (Simoneit, 1986; Lipiatou & Saliot, 1991) وجود منبع پتروژنیک به‌عنوان منبع اصلی در بیشتر لایه‌های کیشهر به استثناء لایه‌های ۷۵، ۵۵ و ۸۵ و ۹۵ سانتی متر پیشنهاد می‌شود.

شاخص ارجحیت کربن (CPI) در آلکان‌های خطی به‌منظور تفاوت بین هیدروکربن‌های آلیفاتیک با منشأ طبیعی و پتروژنیک محاسبه شد. مقدار این شاخص ۱ یا نزدیک به ۱ نشان دهنده وجود آلکان‌های نرمال مشتق نفت، در حالی که ارزش $CPI > 2$ برای ورودی‌های طبیعی ثبت شده است (Silva et al., 2012). نتایج ما نشان داد این شاخص در محدوده ۰/۸۳-۱/۲ بود. ارزش‌های CPI بزرگتر از ۲ تنها در لایه در اعماق ۷۵، ۸۵، ۹۰، ۹۵ و ۱۰۵ سانتی متر دیده شد که نشانه‌ای از ورودی آلکان‌های خطی با منشأ طبیعی است. حضور UCM را می‌توان شاخص مطمئنی از وجود بقایای نفتی تجزیه‌شده یا هوازده در رسوبات سطحی



شکل ۳. کروماتوگرام ترکیبات آلیفاتیک در رسوبات عمقی. IS: استاندارد داخلی C24D50. a: تصویر مدل شماره ۱ مربوط به توزیع آلکان‌های نرمال بدون غالبیت آلکان‌های فرد به زوج و b: تصویر مدل شماره ۲ مربوط به توزیع آلکان‌های خطی با غالبیت آلکان‌های فرد به زوج

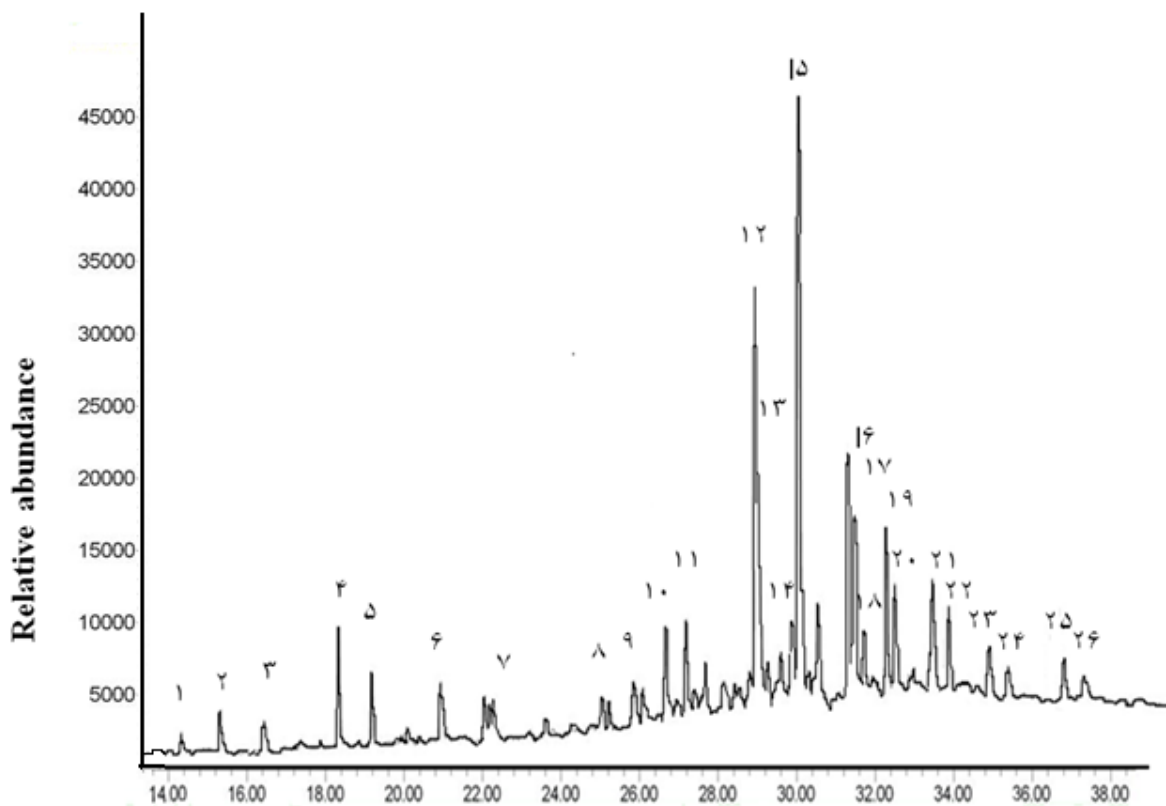
در رسوبات دریایی است. میزان بالای این شاخص‌ها عمدتاً نشان‌دهنده میزان تجزیه بالاست. در حالی که مقادیر پایین گویای هوازدگی پایین این ترکیبات در رسوبات هستند (Gao et al., 2007). نسبت بالای این نسبت در لایه‌های پایین نشان می‌دهد شدت فرآیندهای تجزیه میکروبی در این رسوبات پایینی بیشتر بوده است. به‌منظور اثبات وجود نفت در مکان‌های نمونه‌برداری، تجزیه و تحلیل کیفی هویان و استران انجام شد. این ترکیبات به تغییرات زیست محیطی بسیار مقاوم هستند و به طور گسترده‌ای به عنوان شناساگرهای زیستی آلودگی نفتی استفاده می‌شوند (Zaghden et al., 2005; Gao et al., 2007). همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده، شناساگرهای زیستی نفت (ترین‌های سه حلقه‌ای، ترین‌های چهار حلقه‌ای و ترین‌های پنج حلقه‌ای (C₂₇-C₃₅)) در

ریستان (Pr) و فیتان (Ph) از جمله ایزوپرنوئیدهای فراوان در نفت هستند و از شناساگرهای زیستی معمول آلودگی نفتی محسوب می‌شوند (Albaigés, 1980; Philp, 1985; Volkman et al., 1992). فیتان از هیدروکربن‌های نفتی نشأت گرفته‌اند، اما پرستان می‌تواند توسط فرآیندهای بیولوژیکی در غیاب آلودگی‌های نفتی تولید شود (Volkman et al., 1992). نسبت pr/ph برای رسوبات آلوده نشده معمولاً بین ۳ و ۵، در حالی که مقادیر نزدیک به ۱ یا پایین‌تر از مربوط به منشأ petrogenic است (Volkman et al., 1992). نسبت pr/ph بین ۰/۳-۰/۸ در نمونه‌ها متغیر بود. این مقادیر pr/ph پایین نشان از منشأ غالب پتروژنیک در رسوبات نشان می‌دهد.

نسبت‌های Ph/n-C₁₈ و Pr/n-C₁₇ شاخصی مناسب برای برآورد میزان تجزیه زیستی هیدروکربن‌های آلیفاتیک

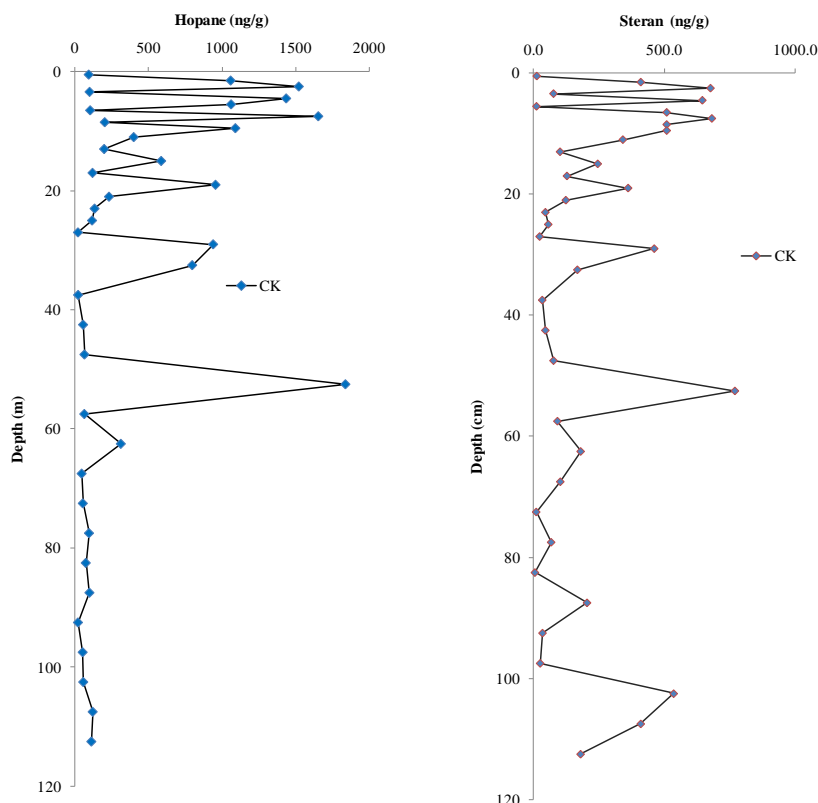
این شناساگرهای زیستی نفت در اعماق ۵۵، ۷۵، ۸۵ و ۹۵ سانتی متر تشخیص داده نشدند. فقدان این ترکیبات هویان دیاژنتیکی تأیید شاخص CPI و نتایج U/R است که ورودی های نفتی انسانی در این نقاط بسیار کم هستند. در سایر اعماق، غلظت هویان در محدوده $109/85$ ng/g- $640/8$ است (شکل ۵).

بسیاری از نمونه‌ها دیده شده‌اند. در این کروماتوگرام‌ها ترکیبات هویان شامل ایمرهای ۲۲S و ۲۲R از گروه هموهویان‌ها ($21\beta(H)$ و $(C_{31}-C_{35}17\alpha(H) 21\beta(H)$) و $C_{29}17\alpha(H)$ و $C_{30}17\alpha(H) 21\beta(H)$ با غلظت بالاتری نسبت به سایر ترپن‌ها دیده می‌شوند که نشان‌دهنده وجود نفت یا محصولات نفتی در این رسوبات است.



شکل ۴. نمونه‌ای از کروماتوگرام دستگاه GC-MS در آنالیز ترکیبات هویان رسوبات عمقی منطقه کیشهر

1-6 tricyclic terpane $C_{20} - C_{25}$, 7 C_{26} tricyclic terpane, 8 C_{28} tricyclic terpane, 9 C_{29} tricyclic terpane, 10 $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopane, 11 $17\alpha(H)$ - 22,29,30-trisnorhopane, 12 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane, 13 $18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopane, 14 $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -30-norhopane (normoretane), 15 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopane 16 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -homohopane (S), 17 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ - homohopane (R), 18 Gammacerane, 19 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -bishomohopane (S), 20 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -bishomohopane (R), 21 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -trishomohopane (S), 22 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -trishomohopane (R), 23 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -tetrakishomohopane (S), 24 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -tetrakishomohopane (R), 25 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -pentakishomohopane (S), 26 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -pentakishomohopane (R).



شکل ۵. نمودار روند تغییرات عمقی نسبت ترکیبات هوپان و استران در رسوبات عمقی منطقه کیشهر

بیشتر اعماق رسوبات کیشهر به دست آمد که بسیار نزدیک به مقدار تعادل بلوغ کامل (۰/۶) بود (Harris et al., 2011).

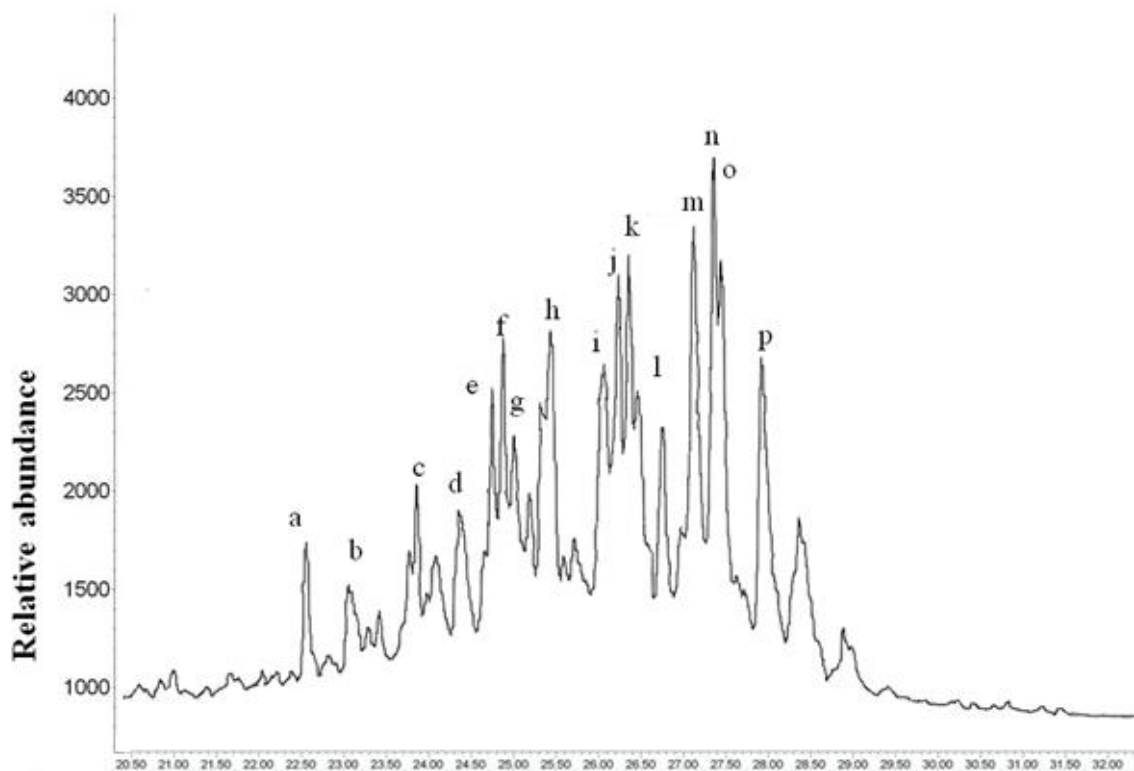
نسبت $18\alpha(H)-22, 29, 30\text{-trisor-hopane}(Ts)/\text{sum of } Ts+Tm$ $17\alpha(H)-22, 29, 30\text{-trisor-hopane}$ برای تشخیص منشأ و درجه بلوغ نفت خام استفاده می‌شود در اعماق مختلف بین ۰/۳۳ تا ۰/۸ بدست آمد. این میزان حضور نفت بالغ در رسوبات را تأیید می‌کند (Louati, 2001).

هوپان‌های بیوژنیک (باکتریایی) (به خصوص $17(H)\beta$, $21(H)\beta$ -norhopane, $21(H)\beta$ -hopane) و diploptene به طور کلی وجود ندارند و یا فقط در مقادیر بسیار پایین وجود دارند. بیشترین مقدار این هوپان‌های طبیعی در اعماق ۲۲، ۲۴ و ۶۰ سانتی متر با غلظت محدوده ۰/۰۸ تا ۰/۵۰ میکروگرم بر گرم دیده شد. این ترکیبات

چندین نسبت ژئوشیمیایی از شناساگرهای زیستی در رسوبات وجود دارد که برای مشخص کردن مشخصات نفت موجود در رسوبات استفاده می‌شود (Gao & Chen., 2008). نسبت مجموع تمام ترکیبات ترپن (ΣTer) به مجموع ترکیبات ترپن به علاوه هوپان‌های کاتائز اصلی ($Tm+C_{29}\alpha\beta+C_{30}\alpha\beta$) در محدوده ۰/۲۱-۰/۳۸ در رسوبات عمقی کیشهر به دست آمد که این نسبت پایین نشان دهنده وجود غلظت‌های بالاتر هوپان‌های کاتائز نسبت به سایر ترکیبات ترپن است. فراوانی نسبی بالایی از $C_{30}\alpha\beta$ و $C_{29}\alpha\beta$ مؤید وقوع نفت در این رسوبات است (Hauser et al., 1999). یکی دیگر از این نسبت‌ها که شاهدهی بر ورودی سوخت‌های فسیلی است توسط نسبت اپیمرها $22S/(22S+22R)$ از گروه هموهوپان‌ها یا هوپان‌های گسترش یافته تعیین می‌شود (Harris et al., 2011). این نسبت برای $C_{31}\alpha\beta$ بین ۰/۵۹-۰/۶۳ در

استران در رسوبات شکل غالب 5α ، 14β ، 17β و α ، 14α ، 17α با ایزومرهای $20S$ و $20R$ را نشان داد (شکل ۶). متوسط غلظت کل استران در منطقه مورد مطالعه $232/9 \pm 23/7$ ng/g محاسبه شد (شکل ۵).

طبیعی هوپان وجود منشاء باکتری را برای مواد آلی در این اعماق نشان می‌دهند (Philp, 1985; Harris et al., 2011). حضور استران در سوخت‌های فسیلی شاخص مفیدی برای بیان وجود آلودگی نفتی در مناطق ساحلی است (Simoneit and Aboul-Kassim, 1996). الگوهای



شکل ۶. نمونه‌ای از کروماتوگرام $m/z = 217$ ترکیبات استران در رسوبات عمقی منطقه گیاشهر

e: $C_{27} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-cholestane(20S); f: $C_{27} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-cholestane(20S); f: $C_{27} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β (H)-cholestane(20R); g: $C_{27} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β H)-cholestane(20S); h: $C_{27} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-cholestane(20R); i: $C_{28} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-ergostane(20S); j: $C_{28} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β (H)-ergostane(20R); k: $C_{28} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β (H)-ergostane(20S); l: $C_{28} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-ergostane(20R); m: $C_{29} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-stigmastane(20S); n: $C_{29} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β (H)-stigmastane(20R); o: $C_{29} 5\alpha$ (H), 14β (H), 17β (H)-stigmastane(20S); p: $C_{29} 5\alpha$ (H), 14α (H), 17α (H)-stigmastane(20R).

در تمام این رسوبات، فراوانی بالای استران C_{29} نسبت به C_{27} و C_{28} ، با مقدار $0/5$ تا $0/74$ برای نسبت C_{27} / C_{29} -steranes مشخص شد که نشان از وجود نفت یا فرآورده‌های نفتی با منشاء گیاهان آلی در رسوبات عمقی این منطقه داشت (Seifert & Moldowan, 1981; Oliveira, 2011).

ترکیبات استران در رسوبات و یا نفت از تحول پیش‌سازهای استرول بیولوژیکی مشتق شده است. به طور کلی، فراوانی بالای C_{27} و C_{29} به ترتیب نشان‌دهنده وجود نفت با منشاء جلبکی و گیاهان آلی هستند. بنابراین، نسبت C_{27}/C_{29} -steranes > 1 نشان‌دهنده غلبه ورود مواد آلی از جلبک‌های دریایی، در حالی که نسبت < 1 ورودی نفت با منشاء گیاهان آلی را نشان می‌دهد (Peters & Moldowan, 1993; Gügery, 2002).

رسوبات تأیید شد. از آنجایی که براساس نتایج به‌دست آمده، وجود آلودگی نفتی در رسوبات عمقی مشخص شد لذا برای تعیین دقیق منابع آلاینده نفتی در این مناطق باید نخست منابع آلاینده محتمل مشخص و نسبت‌های دیاژنیک شناساگرهای زیستی در آن‌ها تعیین و سپس با نسبت‌های رسوبات عمقی تطابق داده شود.

یادداشت‌ها

1. Unresolved Complex Mixture
2. Carbon Preference Index
3. tar ball
4. Polycyclic aromatic hydrocarbons
5. corer sampler
6. rotary evaporator

نتیجه‌گیری

در کل ارزیابی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات عمقی منطقه کیشهر نشان از آلودگی بالای منطقه در سالیان گذشته داد. غالبیت منشأ نفتی در رسوبات بیشتر اعماق کیشهر باتوجه به مشاهده UCM در آن‌ها و مقادیر شاخص‌های $n-C18/Ph$ و $n-C17/Pr.Pr/Ph$, U/R , CPI برای این رسوبات ارزیابی شد. این نتایج در توافق با نتایج به‌دست آمده Nemat Varnosfaderany و همکاران (۲۰۱۴) بود که در بیشتر اعماق رسوب این منطقه منشأ غالب ترکیبات PAH را پتروژنیک به‌دست آوردند. همچنین وجود آلودگی نفتی با شناسایی غالبیت ترکیبات هویان $C29$ و $C30\alpha\beta$ و نتایج نسبت‌های $(TS/(TM + TS))$ و $22S/(22S+22R)$ برای گروه هویان‌ها در این

منابع

حاجی‌زاده ذاکر، ن.، رحمانی، ا.، مقدم، م.، شادی، ر. و عابسی، ع. ۱۳۹۰. غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی، محیط‌شناسی، ۳۷ (۶۰): ۹۹-۱۰۶.

فریدونی، ر.، فرهادی، ز.، ریاحی بختیاری، ع. و نصراله زاده‌ساروی. ح. ۱۳۹۲، «استفاده توأم از آلکان‌های نرمال و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در منشأیابی هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات سطحی اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متری از بنادر نوشهر و امیرآباد، دریای خزر». مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ۲۳ (۱۰۱): ۶۲-۷۱.

Abessi, o. and Saeedi, M. 2010. The origin of oil hydrocarbons in southern coastal sediments of the caspian sea in the vicinity of Golestan and Mazandran provinces. *Journal of Environmental Studies*, 36(55): 13-15

Aboul-Kassim, T.A.T. and Simoneit B.R.T. 1996. Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt: I Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. *Marine Chemistry*, 54: 135- 58.

Albaigés, J. 1980. Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 19-28.

Bixiong, Y., Zhihuan, Z. and Ting, M. 2007. Petroleum hydrocarbon in surficial sediment from rivers and canals in Tianjin, China. *Chemosphere*. 68.140-149.

Boitsov, S., Petrova, V., Jensen, H.K., Kursheva, A., Litvinenko, I., Chen, Y. and Klungsøyr, J. 2011. Petroleum-related hydrocarbons in deep and subsurface sediments from South-Western Barents Sea. *Marine Environmental Research*, 71: 357-368.

Boonyatumanond, G., Wattayakorn, A.T. and Takada, H. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marin Pollution Bulletin*. 52: 942-956.

Farran, A., Grimalt, J., Albaigies, J., Botellot, A.V. and Macko, S.A. 1987. Assessment of petroleum pollution in a Mexican river by molecular markers and carbon isotope ratios. *Marine Polluton Bulletin*. 18(6): 284-289.

Frysjinger, G.S., Gaines, R.B., Xu, L. and Reddy, C.M. 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science and Technology*, 37: 1653-1662.

- Gao, X., Chen, S., Xie, X., Long, A. and Ma, F., 2007. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, 148: 40–47.
- Gao, X. and Chen, S. 2008. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80: 95–102
- Gürgey, K. 2002. An attempt to recognise oil populations and potential source rock types in Paleozoic sub- and Mesozoic-Cenozoic supra-salt strata in the southern margin of the Pre-Caspian Basin, Kazakhstan Republic. *Organic Geochemistry*, 33: 723–741.
- Habibi, M.H. and Hadjmohammadi, M.R. 2008. Determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in the Caspian seawater by HPLC following preconcentration with solid-phase extraction. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 27(4): 91-96.
- Harris, K. A., Yunker, M. B., Dangerfield, N. and Ross, P.S. 2011. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution*, 159: 2665-2674.
- Hauser, A., Dashti, H. and Khan, Z.H. 1999. Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils, *Fuel* 78 (12): 1483–1488.
- Jeng, W. 2007. Aliphatic hydrocarbon concentrations in short sediment cores from the southern Okinawa Trough: Implications for lipid deposition in a complex environment, *Continental Shelf Research*, 27: 2066–2078.
- Lipiatou, E. and Saliot, A. 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 32: 51–71.
- Louati, A., Elleuch, B., Kallel, M., Saliot, A., Dagaut, J. and Oudot, J. 2001. Hydrocarbon contamination of coastal sediment from the sfax Area (Tunisia), Mediterranean sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 445-452.
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A. and Azevedo, D.A. 2010. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Organic Geochemistry*, 41: 966–970.
- Nemati Varnosfaderany, M., Riyahi Bakhtiari, A., Gu, Z. and Chu, G. 2014. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in southwest of the Caspian Sea: Most petrogenic events during the late Little Ice Age. *Marine Pollution Bulletin*. 87: 152-163.
- Nemirovskaya, I.A. and Brekhovskikh, V.F. 2008. Origin of hydrocarbons in the particulate matter and bottom sediments of the northern shelf of the Caspian Sea. *Oceanology*, 48(1): 43-53.
- Oliveira, C R. and Madureira L.A.S. 2011. Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. *Environmental Monitoring Assessment*, 173:91–105.
- Ou, S., Zheng, J., Zheng, J., Richardson, B.J. and Lam PKS. 2004. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China. *Chemosphere*, 56:107-112.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall. p. 363.
- Peters, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J.M. 2005. *The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history* (2nd ed., Vol. 1). New York: Cambridge University Press.
- Philp, R.P. 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier, New York. p. 294
- Punyu, V.R., Harji, R.R., Bhosle, N.B., Sawant, S.S. and Venkat, K. 2013. n-Alkanes in surficial sediments of Visakhapatnam harbour, east coast of India. *Journal of Earth System Science*, 122(2): 467–477.
- Readman, J.W., Fillmann, G. Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Cattini, C. and Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 44:48–62.
- Rinawati, T., Koike, H., Kurumisawa, R., Ito, M., Sakurai, S., Togo, A., Saha, M., Arifin, Z. and Takada, H. 2012. Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 208–216.

- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 783–794.
- Silva, T.S., Lopes, S.R.P., Spörl, G., Knoppers, B.A. and Azevedo D.A. 2012. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical. *Microchemical Journal*, 109:178-188.
- Silva, T.R., Lopes, S.R.R., Spörl, G., Knoppers, B.A. and Azevedo, D.A. 2013. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. *Microchemical Journal*. 109:178-188.
- Simoneit, B.R.T. 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 23: 207–237.
- Suneel, V., Vethamony, P., Naik, B.G., Vinod Kumar, K., Sreenu, L., Samiksha, S.V., Tai, Y. and Sudheesh, K. 2014. Source Investigation of the Tar Balls Deposited along the Gujarat Coast, India, Using Chemical Fingerprinting and Transport Modeling Techniques. *Environmental Science and Technology*, 48:11343–11351.
- Tolosa, I., Mora, S.D., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci J. and Cattini C. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 44–60.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P. and Bavor Jr, H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.* 112: 203–219.
- Yunker, M. and Macdonald R.W. 2003. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*. 34: 1525–1541.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R. and Fowler B.R. 2011. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Organic Geochemistry*, 42: 1109–1146.
- Zaghden, H., Kallel, M., Louati, A., Elleuch, B., Oudot, J. and Saliot, A. 2005. Hydrocarbons in surface sediments from the Sfax coastal zone, (Tunisia) Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1287–1294.
- Zakaria, M.P., Horinouchi, A., Tsutsumi, S., Takada, H. and Tanabe, Ismail, A. 2000. Oil pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: application of molecular markers for source identification. *Environmental Science and Technology*, 34: 1189–1196.