



## بررسی روند تغییرات آلودگی های نفتی موجود در رسوبات سطحی دریای خزر (سواحل استان مازندران)

سید راهب حسینی بیزکی<sup>۱</sup>، احمدرضا ربانی<sup>۱\*</sup>، علیرضا ریاحی بختیاری<sup>۲</sup>، میترا چراغی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی طبیعت، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان، ملاتانی، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷-۰۲-۱۳

بازنگری: ۱۳۹۷-۰۶-۲۲

پذیرش: ۱۳۹۷-۰۷-۰۳

ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۰۷-۲۱

### کلمات کلیدی:

آلودگی زیست محیطی

دریای خزر

آلکان نرمال

رسوبات سطحی

پتروژنیک، بیوژنیک

**خلاصه:** مناطق ساحلی دریای خزر در سال های اخیر تحت تاثیر آلودگی های زیادی قرار گرفته اند. این مناطق با توجه به وجود منابع هیدروکربنی در حوضه دریای مازندران و همچنین عوامل انسانی در معرض مشکلات زیست محیطی هستند. به منظور تعیین میزان آلودگی در نوار ساحلی این اکوسیستم در استان، غلظت آلکان های نرمال در ۶ ایستگاه مختلف با برداشت ۳۰ نمونه از رسوبات سطحی در عمق حدود ۵ متری از سطح آب مورد بررسی قرار گرفت. بررسی غلظت آلکان های نرمال در ایستگاه های مورد مطالعه نشان می دهد میزان آلودگی هیدروکربنی موجود در نمونه های مورد مطالعه در این تحقیق، در مقایسه با مطالعات انجام شده در سال های قبل در همین ایستگاه ها افزایش قابل توجهی داشته است. میزان غلظت آلکان های نرمال از کمترین مقدار ۲۴/۳ میکروگرم بر گرم نمونه خشک در ایستگاه نشتارود تا بیشترین مقدار ۶۹۰/۷ میکروگرم بر گرم نمونه خشک در ایستگاه نوشهر متغیر است و اغلب ایستگاه دارای غلظت متوسط هستند. افزایش میزان آلودگی ها در طی سال های اخیر در نتیجه افزایش فعالیت های نفتی مربوط به اکتشاف، تولید و بهره برداری از منابع نفتی و نیز عوامل انسانی می باشد. همچنین وجود جنگل های هیرکانی در سواحل جنوبی دریای مازندران و افزایش تصرف در جنگل ها در سال های اخیر نیز از علل انتقال آلودگی به دریای خزر و افزایش غلظت آلودگی ها در منطقه است. جهت تعیین منشا آلکان های نرمال در منطقه از شاخص های منشایی شامل اندیس نشان دهنده ورودی های پتروژنیک و بیوژنیک در ایستگاه های نمونه برداری است که آلودگی های پتروژنیک به طور غالب در منطقه دیده می شوند.

### ۱- مقدمه

در نواحی ساحلی در سال های اخیر بیشتر از گذشته مورد توجه قرار گرفته است، زیرا مناطق ساحلی نقش مهمی را در چرخه جهانی کربن دارند و همچنین بیش از ۵۰٪ جمعیت جهان پیرامون سواحل زندگی می کنند [۴].

دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه بسته در جهان به علت داشتن اکوسیستم ویژه دارای اهمیت خاصی می باشد. افزایش فعالیت های نفتی و تراکم جمعیت در نواحی ساحلی دریای خزر، باعث افزایش نگرانی در مورد منابع آلوده کننده آن شامل آلاینده های مختلف نفتی، صنعتی و انسانی نیز شده است [۵]. از این رو تلاش

اکوسیستم های منحصربه فرد نواحی ساحلی حد واسط بین اکوسیستم خشکی و دریا هستند. این اکوسیستم ها در خطر آلودگی های انسانی به وجود آمده از منابع مختلف خشکی و آبی قرار گرفته اند [۱ و ۲]. نواحی ساحلی با وجود اهمیت فراوانی که برای جوامع انسانی دارد، به خاطر ضعف عوامل حفاظت و مدیریتی محیط زیست، بیشتر از اکوسیستم های خشکی مورد غفلت واقع شده اند [۳]. انتقال و ذخیره مواد آلی به خصوص منابع هیدروکربنی

\* نویسنده عهده دار مکاتبات: Rabbani@aut.ac.ir



ترکیبات پس از ورود به محیط دریا تحت تاثیر فرآیندهای ثانویه نیز قرار خواهند گرفت. فرآیندهایی از جمله تخریب میکروبی می‌توانند ترکیب نفت را دچار تغییر کنند. مقاومت آلکان‌های نرمال بلند زنجیر ( $C_{30}-C_{38}$ )، آلکان‌های زنجیر متوسط ( $C_{10}-C_{28}$ ) و آلکان‌های کوتاه زنجیر ( $C_1-C_6$ ) در برابر فرآیند تخریب میکروبی متفاوت است [۱۳].

نوار ساحلی دریای خزر در بخش‌های جنوبی آن در کشور ایران، طی سال‌های اخیر مورد مطالعه محققان جهت منشایابی آلاینده‌های مختلف موجود در این منطقه قرار گرفته‌است. سه استان گیلان، و گلستان جزء نواحی مجاور دریای مازندران در کشور ایران بوده و تاکنون اغلب مطالعات صورت گرفته جهت منشایابی هیدروکربن‌های آلاینده، محدود به بخش‌های غربی و در استان گیلان متمرکز بوده‌است. از جمله مطالعات مهم صورت گرفته می‌توان به مطالعات انجام‌شده توسط Tolosa و همکارانش در سال ۲۰۰۴ [۱۴]، عابسی و سعیدی در سال ۱۳۸۸ [۷]، فریدونی و همکارانش در سال ۱۳۹۲ [۴]، عظیمی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ [۵]، محمدی‌زاده و همکارانش در سال ۲۰۱۰ [۱۵] و شیرنشان و همکارانش در سال ۲۰۱۶ [۱۶] اشاره کرد.

مطالعه حاضر جهت تعیین غلظت آلکان‌های نرمال در مناطق ساحلی استان مازندران انجام شده‌است. در این بررسی مناطق مهم استان که به دلیل فعالیت‌های کشتیرانی، صنعتی و همچنین گردشگری در معرض آلودگی بیشتری قرار دارند جهت نمونه‌برداری انتخاب شده‌اند. انتخاب این مناطق باعث پراکندگی ثابتی از کل استان شده‌است که می‌تواند روند تغییر غلظت آلودگی‌ها در مناطق مختلف را با توجه به مطالعات گذشته نشان دهد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- نمونه‌برداری

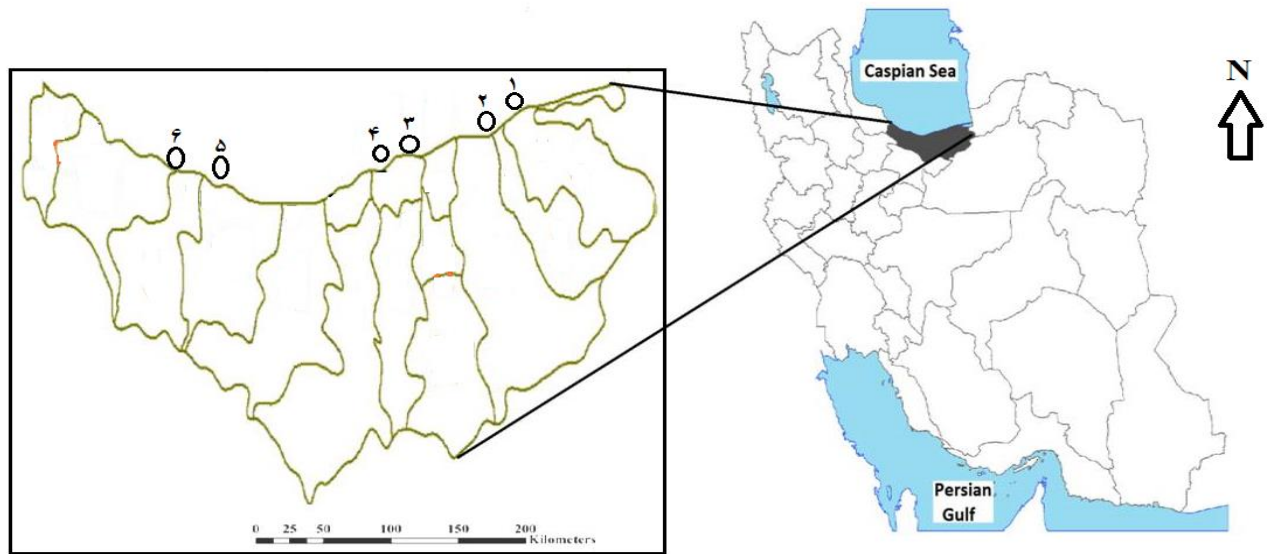
نمونه‌برداری در ۶ ایستگاه (مناطق بندر امیرآباد، نیروگاه برق نکا، بابلسر، فریدون‌کنار، نوشهر و نشتارود) محدوده قسمت جنوبی دریای مازندران، در امتداد نوار ساحلی انجام گردید (شکل و جدول شماره ۱). عملیات نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر دریا (۵-۰ سانتی‌متر) در عمق ۵ متری از سطح آب انجام گردید. در عملیات نمونه‌برداری از گرب و ن‌وین استفاده شد. در هر ایستگاه نمونه‌برداری، نمونه‌های

برای یافتن منشا آلودگی‌های موجود در این دریاچه و به‌کارگیری راه‌های مناسب جهت از بین بردن این آلودگی‌ها اهمیت ویژه‌ای خواهد داشت. منابع اصلی آلوده‌کننده دریای مازندران، تولید منابع هیدروکربنی از دریا و منابع مربوط به خشکی می‌باشند [۶].

وجود مناطق جمعیتی متعدد در سواحل این دریا که باعث ورود مقادیر چشم‌گیری از انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی به آن شده در کنار رشد و توسعه فعالیت‌های اکتشاف، استخراج و انتقال نفت خام در کشورهای حاشیه، به ویژه در سواحل مرکزی و جنوب غربی دریاچه خزر، حجم بسیار بالایی از انواع هیدروکربن‌های نفتی به این دریاچه را طی سالیان اخیر وارد کرده‌است [۷]. عامل بسیار مهم در این بین آن است که فعالیت‌های انسانی عامل اصلی ورود آلاینده‌ها به این حوضه می‌باشند، و در کنار آن طبیعت نیز می‌تواند تغییرات سریع داشته باشد که بی‌تاثیر نخواهد بود [۸].

نفت خام حاوی صدها نوع ترکیب مختلف هیدروکربنی است، که بیش از ۶۰ درصد ترکیبات موجود در آن را آلیفاتیک‌های اشباع شده تشکیل می‌دهند. هیدروکربن‌های آلیفاتیک شامل آلکان‌های نرمال، آلکان‌های شاخه‌دار، ترکیبات ایزوپرنوئید و ترکیبات حلقه‌ای شامل بایومارکرهای ژئوشیمیایی هم‌چون هوپان‌ها و استران‌ها هستند [۹]. آلکان‌های نرمال با زنجیره مستقیم ( $n$ -alkanes)، ترکیبات خاص و نسبتاً پایدار با پراکندگی نسبتاً وسیعی در رسوبات آب‌های شیرین، مصبی و دریایی هستند. غلظت بالای آلکان‌های نرمال می‌تواند نشان‌دهنده منشأ بالقوه آلودگی باشد که در پی آن می‌تواند اثرات مضر بر حیات دریایی داشته‌باشد [۱۰].

آلکان‌های نرمال می‌توانند منشأ انسانی یا طبیعی داشته‌باشند. منابع پتروژنیک شامل آلاینده‌هایی هستند که به طور مستقیم از طریق ریزش فرآورده‌های نفتی وارد محیط دریایی می‌شوند و منابع بیوژنیک شامل آلاینده‌هایی هستند که از منشأ گیاهان خشکی، فیتوپلانکتون‌ها، جانوران، باکتری‌ها و آگ‌ها حین فرآیند دیاژنز رسوبات تولید می‌شوند [۱۱]. منابع مرتبط با مواد نفتی از راه‌های گوناگونی نظیر فعالیت‌های کشتیرانی، تولیدات نفتی ساحلی، نشت از لوله‌های حمل و نقل محصولات نفتی می‌توانند وارد محیط دریا شوند [۱۰]. بنابراین مطالعه آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی با توجه به منسأهای متفاوت آن‌ها می‌تواند اطلاعات مناسبی در مورد فرآیندهای طبیعی و انسانی موثر در محیط را فراهم آورد [۱۲]. این



شکل ۱. ایستگاه‌های برداشت نمونه از رسوبات سطحی سواحل دریای خزر در استان مازندران

Fig. 1. Sampling points from the surface sediments of coastal area of the Caspian Sea in Mazandaran Province

جدول ۱. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری از رسوبات سطحی سواحل دریای خزر در استان مازندران

Table 1. Location coordinates of sampling points from surface sediments of coastal area of the Caspian Sea in Mazandaran Province

شماره ایستگاه	نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	بندر امیرآباد (T <sub>1</sub> )	"۳۲ '۵۱ ۳۶°	"۱۳ '۲۲ ۵۳°
۲	نیروگاه (T <sub>2</sub> )	"۵۴ '۵۰ ۳۶°	"۳۰ '۱۴ ۵۳°
۳	بابلسر (T <sub>3</sub> )	"۱۰ '۴۳ ۳۶°	"۲۵ '۳۹ ۵۲°
۴	فریدون کنار (T <sub>4</sub> )	"۵۴ '۴۱ ۳۶°	"۴۰ '۳۰ ۵۲°
۵	نوشهر (T <sub>5</sub> )	"۵۰ '۳۹ ۳۶°	"۵۲ '۳۰ ۵۱°
۶	نشتارود (T <sub>6</sub> )	"۷ '۴۵ ۳۶°	"۶ '۳ ۵۱°

## ۲-۲- آنالیز آزمایشگاهی

پس از مخلوط کردن نمونه‌های مربوط به هر ایستگاه، جهت خشک کردن نمونه‌های جمع‌آوری شده، مقدار ۲۰۰ گرم از نمونه‌ها در دستگاه فریز درایر در دمای منفی ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفته و سپس هموژنیزه شدند. پس از آن، نمونه‌های خشک شده توسط پوندل چینی پودر شده و از غربال ۶۳ میکرون عبور داده شدند.

مقدار ۵ گرم از هر نمونه با ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان مخلوط شدند و جهت استخراج مواد آلی آن به مدت ۱۰ ساعت

رسوبات سطحی از پنج نقطه مجزا به فاصله ۱۰ متر از یکدیگر در چهار راس لوزی و هم‌چنین مرکز لوزی برداشت شدند. رسوبات پس از خروج از ابزار نمونه‌برداری در درون ورق آلومینیومی قرار داده شده و پس از بسته‌بندی، در درون محفظه پر از یخ قرار داده شدند. در هر ایستگاه، نمونه‌برداری از پنج نقطه مجزا انجام گرفته که دلیل این کار کاهش خطا در نتایج هر ایستگاه می‌باشد. نمونه‌های گرفته‌شده از هر پنج نقطه در هر ایستگاه نمونه‌برداری، قبل از انجام آزمایش‌ها باهم مخلوط شدند تا برای هر ایستگاه تنها یک نمونه برداشت شده‌باشد.

تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم نمونه خشک باشد دارای آلودگی متوسط هستند و رسوباتی که مقدار این غلظت کمتر از ۱۰ میکروگرم بر گرم نمونه خشک باشد، رسوبات غیرآلوده و پاک در نظر گرفته می‌شوند [۹]. بنابراین با توجه به غلظت‌های به دست آمده، در ایستگاه‌های  $T_1$  و  $T_5$  میزان آلودگی بالا و در ایستگاه‌های  $T_2, T_3, T_4$  و  $T_6$  آلودگی در حد متوسط قرار دارد. غلظت بالای آلکان‌های نرمال در دو ایستگاه امیرآباد و بندر نوشهر می‌تواند در اثر حمل و نقل کشتی‌ها و تانکرها و همچنین فعالیت کارخانه‌ها و صنایع در این مناطق باشد.

### ۳-۲- منشایابی

جهت منشایابی آلکان‌های نرمال معمولاً از شاخص‌هایی مانند اندیس ارجحیت کربن (CPI)، نسبت پریستان به فیتان (Pristane/Phytane)، نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی بالا (LMW/HMW)، نسبت  $n-C_{17}/Pristane$  و نسبت  $n-C_{18}/Phytane$  استفاده می‌گردد.

مقادیر نزدیک به ۱ ( $1 \leq$ ) برای شاخص ارجحیت کربن (CPI) نشان‌دهنده منشایابی بیژنیک و مقادیر کمتر از ۱ منشایابی پتروژنیک را نشان می‌دهند [۱۹ و ۲۰]. مقادیر CPI برای اکثر ایستگاه‌های نمونه‌برداری کمتر از ۱ می‌باشد که نشان‌دهنده منشایابی پتروژنیک برای ایستگاه‌های نمونه‌برداری است. مقدار نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی بالا برای آلودگی‌های پتروژنیک بیشتر از ۱ و برای آلودگی‌های بیژنیک کمتر از ۱ می‌باشد [۲۱ و ۲۲]. مقادیر به دست آمده برای این نسبت در ایستگاه‌های  $T_1, T_2, T_3$  و  $T_6$  بیشتر از ۱ و گویای ورودی‌های پتروژنیک می‌باشد و در ایستگاه‌های  $T_4$  و  $T_5$  مقادیر این نسبت کمتر از ۱ و گویای آلودگی بیژنیک است. پریستان دارای منشایابی غالب بیژنیک و فیتان دارای منشایابی غالب نفتی و پتروژنیک می‌باشد، بنابراین از نسبت پریستان به فیتان می‌توان جهت پی بردن به منشایابی‌ها استفاده کرد [۲۳ و ۲۴]. نسبت پریستان به فیتان برای محدوده بیشتر از ۳ نشان‌دهنده منشایابی بیژنیک و در محدوده کمتر از ۳ نشان‌دهنده منشایابی پتروژنیک می‌باشد [۲۵]. مقادیر کمتر از ۳ برای نسبت پریستان به فیتان در ایستگاه‌های نمونه‌برداری تاییدکننده ورودی‌های پتروژنیک می‌باشد.

مقادیر بالای نسبت‌های  $n-C_{17}/Pristane$  و  $n-C_{18}/Phytane$  نمایانگر آلودگی‌های بیژنیک و مقادیر پایین این نسبت‌ها نمایانگر

در دستگاه ساکسوله قرار گرفتند. به مواد آلی استخراجی، جهت گوگردزادایی، ۳ گرم مس فعال به ظروف حاوی نمونه‌ها اضافه گردید و از کاغذ فیلتری عبور داده شد تا محتویات گوگرد از ترکیب خارج گردد. حلال‌های آلی استفاده شده در فرایند ساکسوله، توسط دستگاه حلال‌پران چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن حذف گردیدند.

مواد آلی استخراج شده از نمونه‌ها، طی دو مرحله توسط ستون‌های کروماتوگرافی شیشه‌ای عبور داده شدند. در طول ستون اول، ترکیبات غیرقطبی نظیر آلکان‌ها، آروماتیک‌های چندانحلقه‌ای، آلکیل بنزن سولفونیت‌ها و هاپان‌ها توسط ۲۰ میلی‌لیتر ترکیب مخلوطی از دی‌کلرومتان و هگزان، با نسبت ۱ به ۳، جدا شدند. فاز ثابت سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب بود. نمونه‌ها توسط دستگاه حلال‌پران چرخشی و همچنین جریان ملایم گاز نیتروژن به ۲-۱ میلی‌لیتر غلیظ شدند. در نهایت آلکان‌های نرمال با استفاده از سیلیکاژل فعال به‌عنوان فاز ثابت و ۴ میلی‌لیتر هگزان نرمال به‌عنوان فاز متحرک جداسازی گردید. آلکان نرمال غلیظ شده با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک شده و آماده برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی گردیدند.

۱ میکرولیتر از آلکان‌های نرمال جدا شده از نمونه‌ها به دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی تزریق شدند. گاز حامل در ستون دستگاه، نیتروژن با نرخ تزریق ۱/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بوده است. دمای اولیه آن ۶۰ درجه سانتی‌گراد بوده است که برای ۲ دقیقه نیز ثابت نگه داشته شد و پس از آن با نرخ افزایش ۸ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۲۰ دقیقه هم در این دما نگه داشته شد.

### ۳-۲- بحث و نتایج

#### ۳-۱- غلظت آلکان‌های نرمال

جدول شماره ۲ غلظت آلکان‌های نرمال ( $C_{14}-C_{33}$ ) بر حسب  $\mu g/g$  نمونه‌های مورد مطالعه که توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنج جرمی به دست آمده‌اند را نشان می‌دهد.

غلظت آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی در نواحی ساحلی می‌تواند تا ۱۰۰ میکروگرم بر گرم نمونه خشک باشد. غلظت‌های بالاتر از این مقدار نشان از ورود مشتقات نفتی به محیط رسوبات دارد [۱۷ و ۱۸]. رسوباتی که غلظت آلکان‌های نرمال در آن‌ها در بازه ۱۰

جدول ۲. غلظت ترکیبات آلکان‌های نرمال ( $\mu\text{g/g}$ ) در ایستگاه‌های نمونه برداری سواحل دریای خزر در استان مازندران

Table 2. Concentration of *n*-alkanes ( $\mu\text{g/g}$ ) in surface sediments of coastal area of the Caspian sea in Mazandaran Province

						نام ایستگاه
$T_6$	$T_5$	$T_4$	$T_3$	$T_2$	$T_1$	اجزا آلکان‌های نرمال
۴/۹	۸/۵	۷/۷	۵/۲	۵/۷	۱۰/۸	<i>n</i> -C <sub>14</sub>
۰/۸	۳/۷	۲/۶	۲/۹	۱/۷	۲۱/۰	<i>n</i> -C <sub>15</sub>
۱/۴	۱۴/۶	۱/۲	۴/۰	۲/۵	۱۷/۰	<i>n</i> -C <sub>16</sub>
۰/۱	۷/۶	۰/۵	۱/۵	۱/۷	۵/۰	<i>n</i> -C <sub>17</sub>
۱/۹	۷۰/۵	۴/۴	۱۷/۰	۲/۲	۹/۷	<i>n</i> -C <sub>18</sub>
۰/۲	۷/۷	۰/۸	۰/۹	۱/۷	۵/۸	<i>n</i> -C <sub>19</sub>
۰/۲	۲۷/۱	۱/۶	۸/۰	۱/۰	۶/۰	<i>n</i> -C <sub>20</sub>
۱/۲	۳۲/۲	۱/۲	۳/۳	۲۳/۲	ND*	<i>n</i> -C <sub>21</sub>
۲/۳	۶۸/۳	۴/۷	۵/۲	۱/۷	۶/۸	<i>n</i> -C <sub>22</sub>
۳/۱	۲۹/۱	۱/۱	۲۸/۲	۴/۱	ND	<i>n</i> -C <sub>23</sub>
۳/۷	۱۰۷/۹	۱۰/۱	۳/۹	۷/۸	ND	<i>n</i> -C <sub>24</sub>
ND	ND	ND	ND	۷/۲	ND	<i>n</i> -C <sub>25</sub>
ND	۲۸۲/۴	۱۴/۴	ND	ND	ND	<i>n</i> -C <sub>26</sub>
ND	ND	ND	ND	۱۷/۰	ND	<i>n</i> -C <sub>27</sub>
۳/۳	ND	ND	ND	ND	ND	<i>n</i> -C <sub>28</sub>
ND	ND	ND	ND	ND	ND	<i>n</i> -C <sub>29</sub>
۰/۴	۷/۳	۰/۸	۳/۶	۱/۷	۸/۴	Pristane
۰/۸	۲۸/۳	۲/۱	۱۲/۲	۶/۹	۱۸/۹	Phytane
۲۴/۳	۶۹۰/۷	۵۳/۳	۹۶/۶	۹۲/۱	۱۰۹/۷	$\Sigma\text{HC}$

\*ND = Non Detected

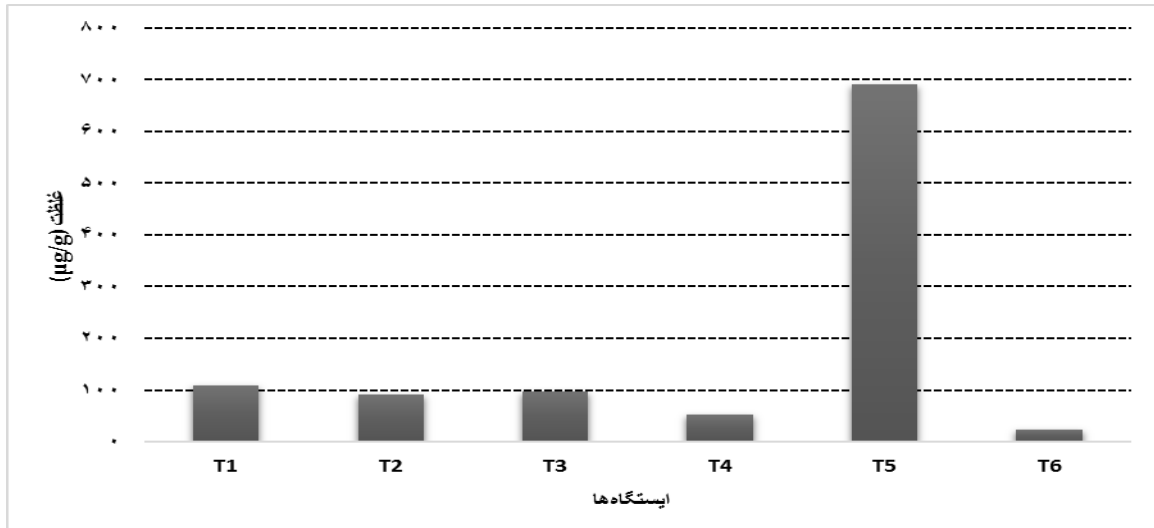
مطالعه فریدونی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ می‌باشد. در سال ۲۰۰۴ Tolosa و همکارانش مطالعاتی را در نواحی ساحلی دریای خزر جهت تعیین میزان آلودگی انجام دادند [۱۴] که در نواحی مجاور استان، غلظت آلکان‌های نرمال در رسوبات جمع‌آوری شده از اعماق ۱۰ یا ۲۰ متری در مناطق امیر آباد، بابلسر و نوشهر (مشابه ایستگاه‌های  $T_1$ ،  $T_3$  و  $T_5$  در مطالعه حاضر) به ترتیب ۳/۷، ۹/۶ و ۱۴/۳ میکروگرم بر گرم نمونه خشک بوده‌است. مطالعه حاضر افزایش چشم‌گیر غلظت آلکان‌های نرمال در این سه ایستگاه را نشان می‌دهد (شکل ۳).

این افزایش چشم‌گیر غلظت را می‌توان ناشی از افزایش فعالیت‌های کشتیرانی در این مناطق، فعالیت‌های انسانی و گردشگری به خصوص

آلودگی‌های پتروژنیک هستند. مقادیر کمتر از ۴ برای این دو نسبت نشان‌دهنده منشا پتروژنیک و مقادیر بیشتر از ۴ نشان‌دهنده منشا بیوژنیک می‌باشد [۲۶ و ۲۷]. در تمامی ایستگاه‌های مقادیر این دو نسبت کمتر از ۴ و گویای آلودگی‌های پتروژنیک است.

### ۳-۳- بررسی روند تغییرات غلظت آلکان‌های نرمال مناطق مورد مطالعه در طول سالیان مختلف

در مطالعه حاضر به بررسی غلظت آلکان‌های نرمال و منشا آن‌ها در برخی از مناطق پرداخته شده‌است. در مناطق مشابه در گذشته نیز مطالعاتی در این زمینه صورت گرفته‌است که شامل مطالعه Tolosa و همکارانش در سال ۲۰۰۴، مطالعه عابسی و سعیدی در سال ۱۳۸۸ و



شکل ۲. نمودار مقایسه ای غلظت آلکان‌های نرمال در ایستگاه‌های نمونه برداری سواحل دریای خزر در استان مازندران

Fig. 2. Comparative diagram of *n*-alkanes concentration in surface sediments of Coastal area of the Caspian Sea in mazandaran Province

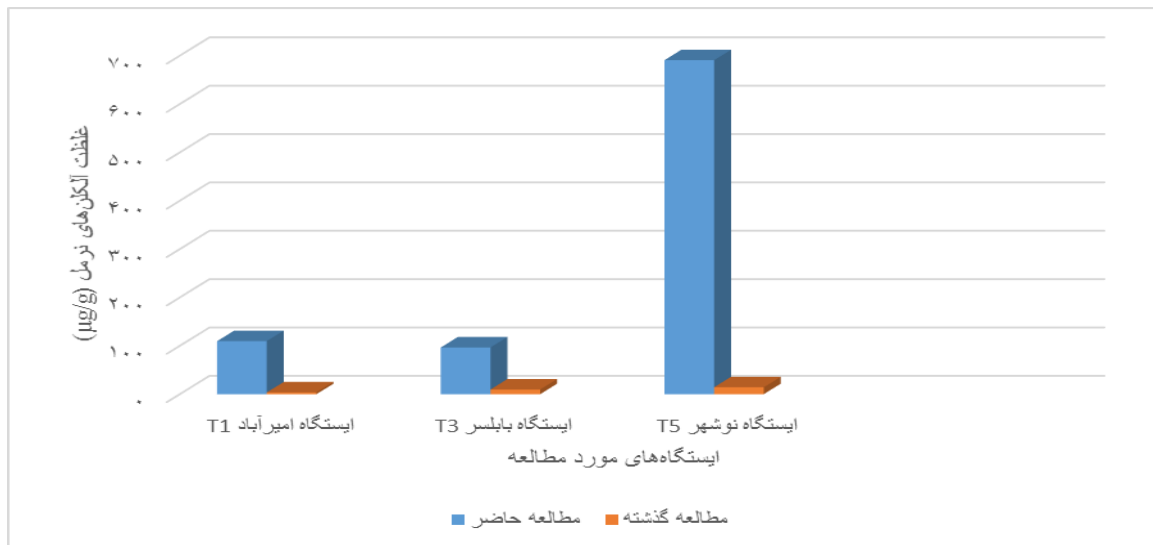
جدول ۳. نسبت‌های تشخیصی در ایستگاه‌های مورد مطالعه سواحل دریای خزر در استان مازندران

Table 3. Diagnostic ratios in studied areas of coastal area of the Caspian Sea in Mazandaran Province

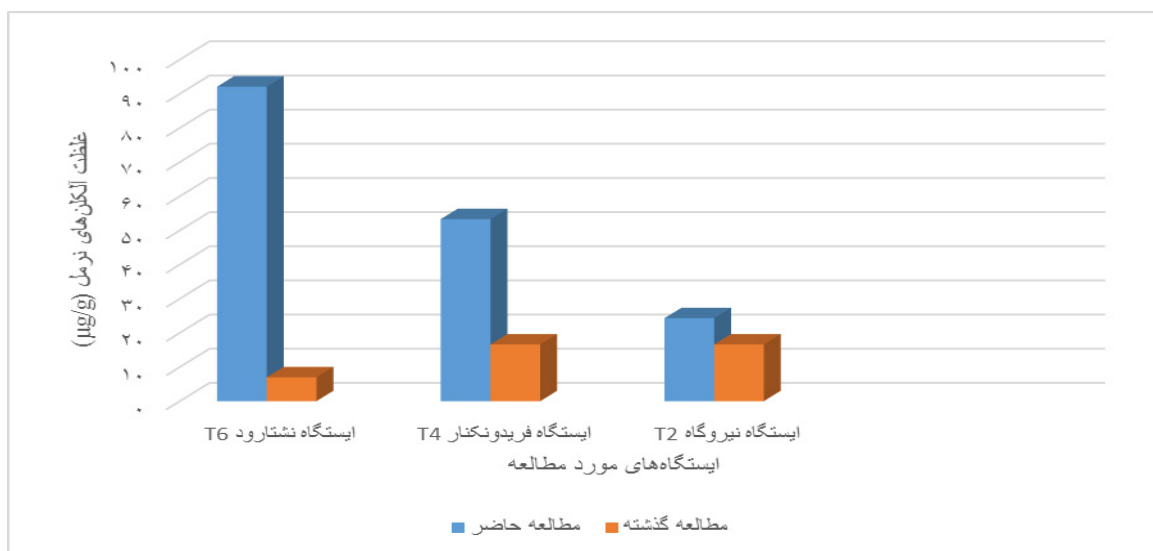
Pr/Phy	<i>n</i> -C <sub>18</sub> /Phytane	<i>n</i> -C <sub>17</sub> /Pristane	LMW/HMW	CPI	نسبت
					ایستگاه‌ها
۰/۴۴	۰/۵۱	۰/۶۰	۸۲/۱۰	۰/۵۴	T <sub>1</sub>
۰/۲۵	۰/۳۱	۱/۰۰	۱/۳۱	۱/۶۶	T <sub>2</sub>
۰/۲۷	۱/۳۱	۰/۴۱	۱/۴۹	۰/۹۳	T <sub>3</sub>
۰/۳۸	۲/۰۵	۰/۶۱	۰/۹۶	۰/۲۲	T <sub>4</sub>
۰/۳۰	۲/۹۶	۱/۰۳	۰/۵۷	۰/۲۷	T <sub>5</sub>
۰/۴۶	۲/۳۸	۰/۳۶	۱/۳۰	۰/۵۳	T <sub>6</sub>

مطالعاتی که آقای عابسی و سعیدی در سال ۱۳۸۸ روی رسوبات با عمق حداقل ۱۰ متر در سواحل مجاور نیروگاه، فریدون کنار و نشتارود ( نقاط مشابه ایستگاه‌های T<sub>2</sub>، T<sub>4</sub> و T<sub>6</sub>) انجام دادند، غلظت آلکان‌های نرمال در این نواحی را به ترتیب ۷، ۱۴ و ۱۶/۶ میکروگرم بر گرم نمونه خشک گزارش کردند [۷]. در مطالعه حاضر غلظت آلکان‌های نرمال در این سه ایستگاه به ترتیب ۱/۹۲، ۳/۵۳ و ۳/۲۴ میکروگرم بر گرم نمونه خشک می‌باشد که نشان‌دهنده افزایش غلظت آلودگی‌ها در مناطق مشابه است (شکل ۴). لازم به ذکر است مطالعه گذشته روی رسوبات عمق ۱۰ متری بوده و مطالعه حاضر در عمق ۵ متری صورت گرفته است و این امر نیز بی‌تاثیر نخواهد بود. هم‌چنین

در ایستگاه‌های بابلسر و نوشهر دانست. هم‌چنین با توجه به کاهش عمق رسوبات در مطالعه حاضر نسبت به مطالعه قبلی، تجمع آلودگی‌ها با توجه به حرکت امواج به سمت سواحل و نیز عوامل انسانی در مجاورت سواحل تاثیرگذار خواهند بود. بررسی‌هایی که این محققین انجام دادند آلودگی‌های موجود در منطقه با وجود ایزوپروپونوئیدهای بلند زنجیر از ورودی‌های بیوژنیک بوده‌اند. حال با توجه به مطالعه حاضر مشاهده شد که ورودی‌های غالب در این مناطق دارای منشا پتروژنیک هستند. بنابراین تاثیر افزایش فعالیت‌های نفتی که منجر به افزایش غلظت آلودگی‌ها و ورودی‌های پتروژنیک شده است را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۴. مقایسه بین مطالعات صورت گرفته توسط Tolosa et al. و همکارانش در سال ۲۰۰۴ در امیرآباد، بابلسر و نوشهر با نتایج مطالعه فعلی در همان مکان‌ها  
 Fig. 4. Comparison between studies conducted by Tolosa et al. In 2004 in Amirabad, Babolsar and Noshahr with the results of the current study in the same places



شکل ۵. نمودار مقایسه‌ای بین مطالعه صورت گرفته توسط عابسی و سعیدی در سال ۱۳۸۸ و مطالعه حاضر در مناطق مشابه روی غلظت آلکان‌های نرمال  
 Fig. 5. Comparative diagram between the study conducted by Abesi and Saedi in 2009 and the present study in similar areas on n-alkanes concentrations.

ورودی‌های رودخانه‌ها یکی از عوامل موثر در انتقال هیدروکربن‌ها به این بخش از سواحل دریا است و حرکت امواج دریا به سمت ساحل در جابه‌جایی آلودگی‌ها به سمت رسوبات نزدیک ساحل و افزایش غلظت در این نواحی تاثیر به‌سزایی داشته‌است و می‌توان حرکت امواج را در این امر بسیار موثر دانست.

فریدونی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ مطالعات خود را روی

با بررسی‌هایی که عابسی و سعیدی در مورد منشا هیدروکربن‌های آلیفاتیک در مناطق نام برده انجام دادند به این نتیجه رسیدند که آلودگی‌های موجود در منطقه دارای منشا بیوژنیک هستند [۷]. مطالعه حاضر نشان می‌دهد که در این مناطق ورودی‌های پتروژنیک نیز وجود دارند. با توجه به این که مطالعه حاضر روی رسوبات در عمق ۵ متری از سطح دریا صورت گرفته‌است بنابراین می‌توان گفت که



نفتی در منطقه، افزایش فعالیت‌های صنعتی و گردشگری در منطقه می‌باشد. وجود جنگل‌های انبوه هیرکانی در شمال ایران، جنوب دریای مازندران در سال‌های اخیر با افزایش دخل و تصرف عوامل انسانی روبه رو شده‌است که باعث انتقال ترکیبات آلکان با منشا طبیعی به سواحل دریای خزر می‌شود. ایستگاه نوشهر بیشترین غلظت را در این بین داشته‌است که وجود بندر در این منطقه و همچنین مناطق گردشگری و نزدیکی سواحل به مناطق جنگلی می‌تواند از علل ایجاد غلظت بالا در منطقه باشند. شاخص‌های مورد استفاده نشان از وجود آلودگی‌های پتروژنیک و بیوژنیک در منطقه می‌باشند که به‌طور عمده ناشی از انتقال فرآورده‌های نفتی، فعالیت‌های صنعتی و گردشگری و همچنین وجود جنگل‌های هیرکانی هستند. در برخی ایستگاه‌ها آلودگی‌های پتروژنیک، در برخی آلودگی بیوژنیک و برخی دیگر نیز ترکیبی از آلودگی‌های پتروژنیک و بیوژنیک دیده می‌شود. مقایسه نتایج مطالعه حاضر با مطالعاتی که در مناطق مشابه صورت گرفته‌است، نشان می‌دهد که غلظت هیدروکربن‌های موجود در منطقه طی دو دهه اخیر افزایش چشم‌گیری پیدا کرده‌است و این امر به خصوص در منطقه نوشهر به شدت قابل ملاحظه است. آلودگی‌های غالب در منطقه به علت افزایش بی‌رویه فعالیت‌های انسانی و صنعتی و عدم توجه به مسائل زیست‌محیطی، پتروژنیک می‌باشند.

#### مراجع

- [1] R. Akhbarizadeh, F. Moore, B. Keshavarzi, and A. Moeinpour, "Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran," *Marine pollution bulletin*, vol. 108, pp. 33-45, 2016.
- [2] A. Danekar and H. Majnonian, "Proposed criteria for assessing coastal areas in order to determine the areas under the Coastal-marine protection of Iran. Case study: Assessment of Protected Areas of the Caspian Sea," *Journal of Environmental Studies*, vol. 30, pp. 9-32, 1383.
- [3] I. Bouloubassi, J. Fillaux, and A. Saliot, "Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze river) estuary, East China Sea," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 42, pp. 1335-1346, 2001.
- [4] R. Freydoni, Z. Farhadi, A. R. Bakhtiari, and H. N.

رسوبات عمق‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ متری در دو ایستگاه بندر امیرآباد و بندر نوشهر انجام دادند. در این مطالعه با استفاده از شاخص‌های مشابه مورد استفاده در مطالعه حاضر، ورودی‌های غالب پتروژنیک برای آلکان‌های نرمال موجود در نواحی مورد مطالعه تایید شد و به انتقال تولیدهای نفتی از جمهوری آذربایجان اشاره شد [۴]. در مطالعه حاضر نیز منشا پتروژنیک برای دو ایستگاه ذکر شده تایید شد و همچنین در بندر نوشهر نشانه‌هایی از ورودی‌های بیوژنیک نیز دیده شده‌است.

با توجه به مقایسه صورت گرفته در ایستگاه‌های مشابه در منطقه، غلظت آلکان‌های نرمال در دو دهه اخیر روند افزایشی را طی کرده‌است. در سال‌های اخیر با توجه به افزایش فعالیت‌های نفتی در حوضه دریای مازندران اعم از اکتشاف، تولید و بهره‌برداری و در پی آن افزایش حمل و نقل فرآورده‌های نفتی در این مناطق، ورود آلودگی‌های پتروژنیک در منطقه به شدت افزایش یافته‌است. همچنین وجود منابع نفتی و گازی در این نواحی ممکن است باعث بروز پدیده نشت هیدروکربن‌ها در منطقه و افزایش آلودگی نفتی شود. حرکت امواج دریا به سمت سواحل باعث تجمع بیشتر آلودگی‌های موجود در دریا در نوارهای ساحلی می‌شود. در کنار عوامل مربوط به هیدروکربن‌ها و فرآورده‌های آن، با افزایش تراکم جمعیت در نوار ساحلی استان و همچنین افزایش ورود مسافر به این استان انتظار می‌رود که عواملی انسانی سهم قابل توجهی در ورود آلاینده‌ها به سواحل دریای خزر داشته باشند. قسمت‌های جنوبی دریای مازندران در استان‌های گیلان، مازندران و گلستان از جنگل‌های هیرکانی پوشیده شده‌اند. انتقال این منابع طبیعی توسط عواملی نظیر طوفان‌ها، رودخانه‌ها و یا انسان‌ها می‌تواند از منابع ورود آلودگی‌های بیوژنیک به سواحل در طول یک دوره باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل استان دارای آلودگی‌های با غلظت متوسط و بالا هستند که با توجه افزایش فعالیت‌های نفتی و انسانی در منطقه نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده در مطالعات قبلی افزایش چشم‌گیری پیدا کرده‌اند. این افزایش در میزان غلظت آلودگی‌ها ناشی از افزایش فعالیت‌های اکتشاف، تولید و بهره‌برداری از مخازن نفتی و گازی موجود در منطقه، افزایش حمل‌ونقل فرآورده‌های



- M. Krüger, M. H. Stagers, et al., "Hydrocarbon Degradation in Caspian Sea Sediment Cores Subjected to Simulated Petroleum Seepage in a Newly Designed Sediment-Oil-Flow-Through System," *Frontiers in microbiology*, vol. 8, p. 763, 2017.
- [14] I. Tolosa, S. de Mora, M. R. Sheikholeslami, J.-P. Villeneuve, J. Bartocci, and C. Cattini, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 48, pp. 44-60, 2004.
- [15] C. M. Zadeh, A. Saify, and H. Shalihar, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the eastern Caspian Sea coast," *Glob. Environ. Res*, vol. 4, pp. 59-63, 2010.
- [16] G. Shirneshan, A. R. Bakhtiari, and M. Memariani, "Distribution and origins of n-alkanes, hopanes, and steranes in rivers and marine sediments from Southwest Caspian coast, Iran: implications for identifying petroleum hydrocarbon inputs," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, pp. 17484-17495, 2016.
- [17] M. Commendatore, J. L. Esteves, and J. C. Colombo, "Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 40, pp. 989-998, 2000.
- [18] J. Readman, G. Fillmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J.-P. Villeneuve, C. Catinni, et al., "Petroleum and PAH contamination of the Black Sea," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 44, pp. 48-62, 2002.
- [19] J. M. Ahad, R. S. Ganeshram, C. L. Bryant, L. M. Cisneros-Dozal, P. L. Ascough, A. E. Fallick, et al., "Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes," *Marine Chemistry*, vol. 126, pp. 239-249, 2011.
- [20] J.-x. Guo and J. Fang, "The distribution of n-alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water of Taihu lake," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 12, pp. 258-264, 2012.
- [21] P. Gearing, J. N. Gearing, T. F. Lytle, and J. S. Lytle, Saravi, "Integrated Use of n-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Source Identification Petroleum Hydrocarbons at 5, 15 and 30 m Depths in Noshahr and Amir Abad Ports, Caspian Sea," *J Mazand Univ Med Sci*, vol. 23, pp. 56-65, 2013.
- [5] R. Azimi Yancheshmeh, A. Riyahi Bakhtiyari, and S. Mortazavi, "Determination of the concentration and origin of n-alkanes in surface sediments of the Caspian Sea (Anzali)," *Journal of Oceanography*, pp. 63-73, 1393.
- [6] M. Fingas, *The basics of oil spill cleanup: CRC press*, 2012.
- [7] A. Abesi and M. Saiedi, "The origin of hydrocarbons in sediments of the southern shores of the Caspian Sea in the provinces of Golestan and Mazandaran," *Journal of Environmental Studies*, pp. 48-53, 2010.
- [8] S. Leroy, "Rapid environmental changes and civilisation collapse: can we learn from them?," 2005.
- [9] J. C. Colombo, E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil, and J. A. Catoggio, "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina," *Environmental Science & Technology*, vol. 23, pp. 888-894, 1989.
- [10] P. M. Medeiros, M. C. Bicego, R. M. Castelao, C. Del Rosso, G. Fillmann, and A. J. Zamboni, "Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil," *Environment International*, vol. 31, pp. 77-87, 2005.
- [11] R. Boonyatumanond, G. Wattayakorn, A. Togo, and H. Takada, "Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand," *Marine pollution bulletin*, vol. 52, pp. 942-956, 2006.
- [12] X. Gao and S. Chen, "Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons," *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 80, pp. 95-102, 2008.
- [13] S. Mishra, P. Wefers, M. Schmidt, K. Knittel,

- the Cross River estuary, SE Niger Delta, Nigeria,” *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, vol. 5, 2010.
- [25] S. Ou, J. Zheng, J. Zheng, B. J. Richardson, and P. K. Lam, “Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China,” *Chemosphere*, vol. 56, pp. 107-112, 2004.
- [26] S. Díez, E. Jover, J. M. Bayona, and J. Albaigés, “Prestige oil spill. III. Fate of a heavy oil in the marine environment,” *Environmental science & technology*, vol. 41, pp. 3075-3082, 2007.
- [27] M. Mazurek and B. Simoneit, “Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas,” *Identification and analysis of organic pollutants in air*, vol. 22, p. 353, 1984.
- “Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 40, pp. 1005-1017, 1976.
- [22] S. Giuliani, M. Sprovieri, M. Frignani, N. H. Cu, C. Mugnai, L. G. Bellucci, et al., “Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 56, pp. 1504-1512, 2008.
- [23] J. Gomez-Belinchon, R. Llop, J. Grimalt, and J. Albaiges, “The decoupling of hydrocarbons and fatty acids in the dissolved and particulate water phases of a deltaic environment,” *Marine chemistry*, vol. 25, pp. 325-348, 1988.
- [24] O. E. Oyo-Ita, B. O. Ekpo, D. R. Oros, and B. R. Simoneit, “Distributions and sources of aliphatic hydrocarbons and ketones in surface sediments from

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S.R. Hosseini Bizaki, A.R. Rabbani, A. Riyahi Bakhtiyari, M. Cheraghi, *Assessing the Oil Pollution Trend in Surface Sediments along the Coastal Area of the Caspian Sea (Mazandaran Province)*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(2) (2020) 427-436.

DOI: [10.22060/ceej.2018.14404.5647](https://doi.org/10.22060/ceej.2018.14404.5647)

