دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

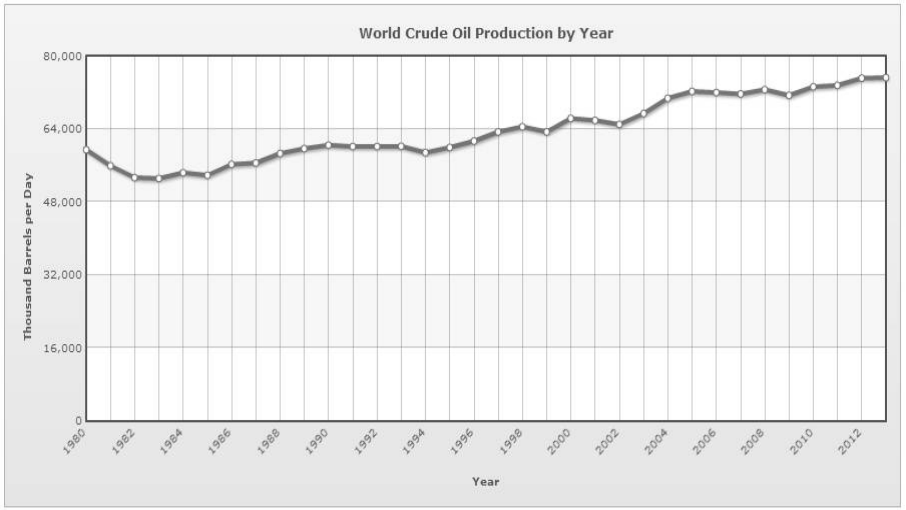
دانشکده مهندسی عمران

گروه مهندسی محیط زیست

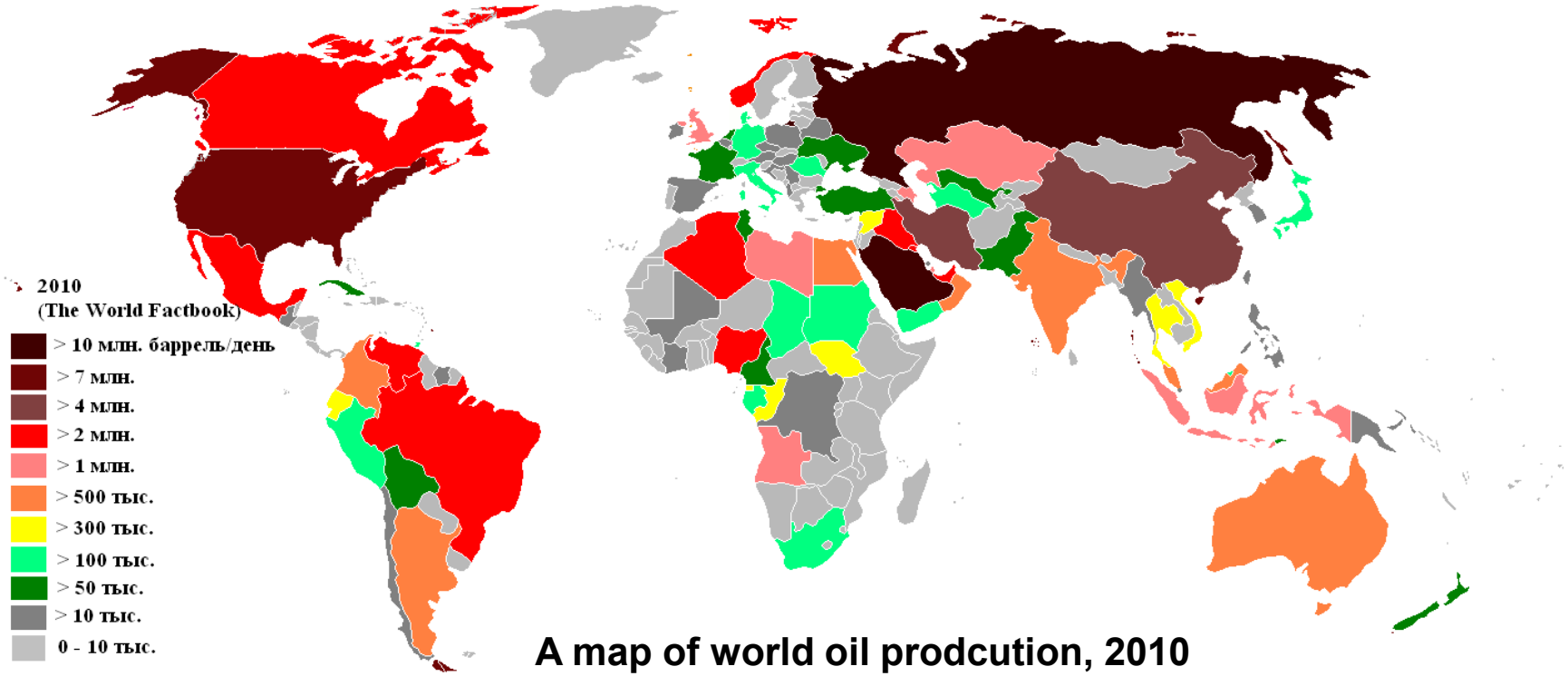
آلودگی نفتی در دریاها و اقیانوسها

دکتر عزیز عابسی

نفت

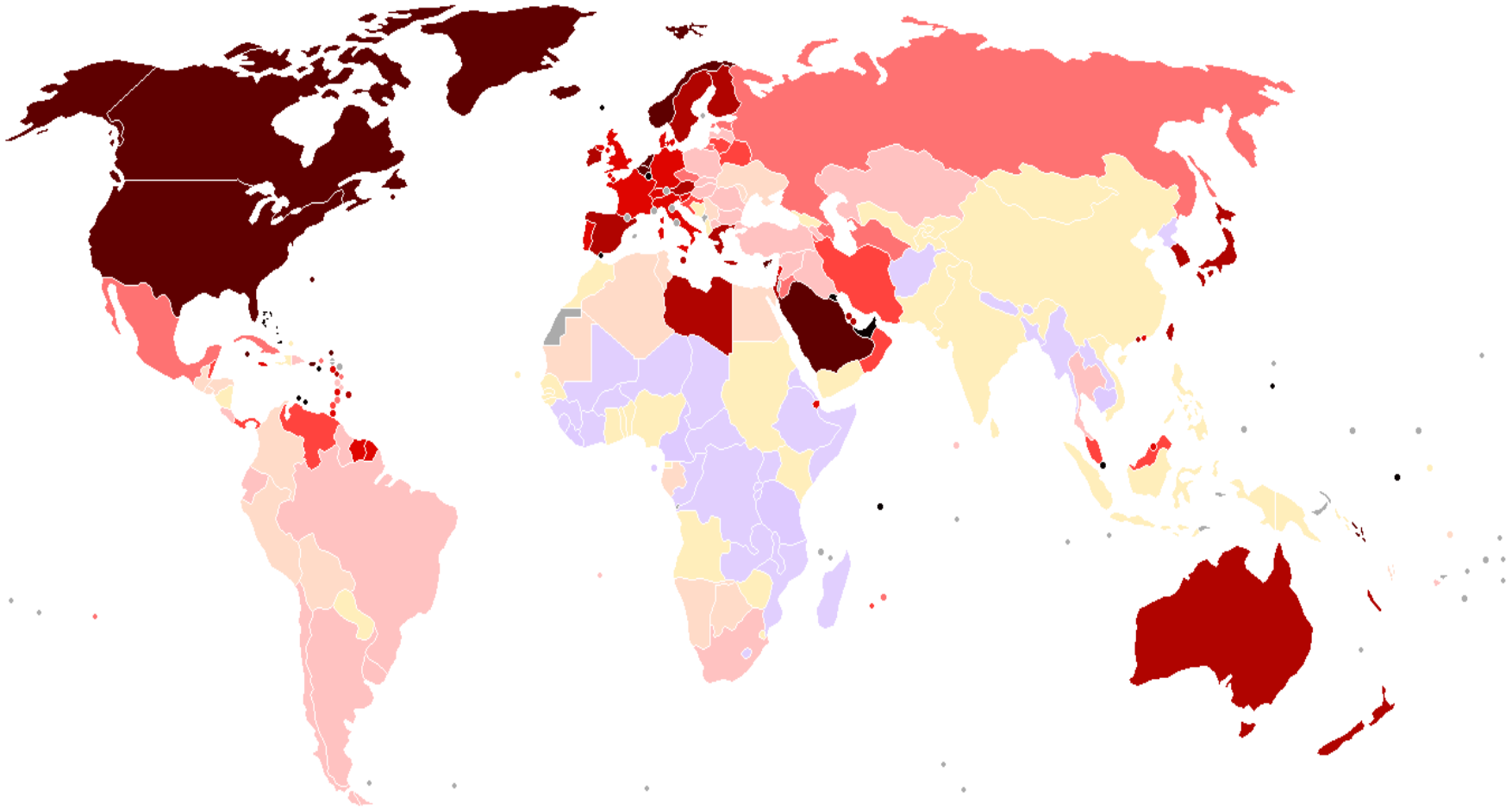


نفت خام منبع اصلی انرژی زمین و ترکیبی غیرقابل تجدید در مقیاس زمانی عمر انسان است که ماده اولیه ساخت بسیاری از ترکیبات مصنوعی مورد استفاده انسان نیز می باشد.۶۳٪ منابع نفت در خاورمیانه، ۸٪ در آمریکای شمالی و ۶٪ در شوری سابق تخمین شده شده است. به دلیل دوری مراکز تولید از مراکز مصرف بیش از نیمی از نفت تولیدی از طریق دریا جابجا می شود. بنابراین نفت کالایی است که زیاد جابجا می شود.



A map of world oil prodcution, 2010

در سال ۱۹۹۱ نفت خام به تنهای ۳۹٪ از کل انرژی تولیدی در سطح دنیا را به خود اختصاص داده است. بیشتر این انرژی در کشورهای توسعه یافته مورد مصرف قرار گرفته به نحوی که بر اساس آمار ۱۹۹۰ نیمی از نفت مصرفی در این کشورها که تنها ۱۴٪ جمعیت دنیا را دارند مصرف شده است. این میزان نفت مصرفی عمدتا از طریق تانکرهای عظیم نفتی و لوله های روی زمین به این مناطق انتقال داده می شود.



A map of world oil consumption in barrels a day per capita, 2007.

تعریف نفت

نفت خام کمپلکس بسیار پیچیده‌ای از مخلوط صدها نوع ترکیب مختلف، اعم از هیدروکربنها، نیتروژن سولفور و فلزات سنگین (نیکل، کادمیم و ...) می‌باشد. نفت در واقع حاصل انباشت بیوماس موجودات زنده در مقیاسهای دراز مدت زمین شناسی است که تحت تاثیر واکنشهای بسیار پیچیده در فشار و درجه حرارت بسیار بالا تولید می گردد. ترکیبات هیدروکربنی به عنوان مهمترین بخش نفت خام، ترکیباتی آلی عمدتا متشکل از کربن و هیدروژن می باشند. تاکنون بیش از ۱۷۵ هیدروکربن از نفت جداسازی شده است. از این تعداد ۱۰۸مورد ترکیبات آلیفاتیک، اشباع شده و بقیه ترکیبات حلقوی یا آروماتیک می باشند. نفت در واقع بقایای گیاهی فسیل شده تحت شرایط دریایی است در حالیکه زغال سنگ نتیجه شرایط آب شیرین است.

هیدروکربنهای نفتی شامل ترکیبات گازی (گاز طبیعی)، ترکیبات سیال به صورت نفت خام و ترکیبات نیمه جامد به شکل قیر است که در ساختارهای زمین شناختی، سنگهای رسوبی، شنها و شیلهای نفتی وجود دارد. نفت خام ترکیب پیچیده ای از هیدروکربنها با تعداد کم تا زیادی اتم کربن در هر مولکول است که با آرایشهای متفاوتی مانند زنجیره‌های مستقیم، زنجیره های منشعب و زنجیره های حلقوی موجود می باشد. به طور متوسط نفت خام شامل، ۸۴٪ کربن، ۱۴٪ هیدروژن، ۳-۱ درصد سولفور و کمتر از ۱٪ آن نیتروژن، اکسیژن، فلزات و نمک می‌باشد و دانسیته ای برابر ۰.۸۵دارا می باشد. ترکیبات نفتی از مولکولهای سبک و ساده گازی مثل متان با وزن مولکولی ۱۶ گرم در مول تا ترکیبات جامد پیچیده با وزن مولکولی بیش از ۲۰.۰۰۰ گرم در مول متفاوت می باشند.

نفت ترش و شیرین

ترکیبات نفتی که شامل مقدار قابل توجهی سولفید هیدروژن یا دیگر ترکیبات واکنش دهنده سولفور باشد را نفت "ترش" نامیده می‌شوند.

انواعی از نفت نیز که سولفور کمتری دارند، نفت شیرین نامیده می شود.

مواد آلی

در گذشته به موادی که ریشه گیاهی یا حیوانی داشتند، مواد آلی می گفتند اما امروزه مواد آلی را می توان از طریق روش های صنعتی و آزمایشگاهی و به کمک مواد معدنی نیز سنتز کرد. موادی که از منابع آلی بدست می آیند، در یک ویژگی مشترک هستند و آن اشتراک در دارا بودن عنصر کربن است. دو منبع بزرگ مواد آلی که از آنها مواد آلی با ترکیبات ساده، تأمین می شوند، نفت و زغال سنگ هستند، این دو ماده فسیلی در مفهوم قدیمی آلی بوده و حاصل تجزیه جانوران و گیاهان هستند. این ترکیبات ساده به عنوان مصالح ساختمانی، در ساختن ترکیبات بزرگتر و پیچیده تر مصرف می گردند. شیمی آلی، شیمی ترکیبات کربن با سایر عناصر به ویژه هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، هالوژن ها و غیر فلزات دیگر نظیر گوگرد و منیزیوم است. افزون بر بیست میلیون ترکیب شناخته شده کربن وجود دارد و هر ساله نیم میلیون ملکول جدید به خانواده مواد آلی اضافه می شوند. ساختمان موجودات زنده به غیر از آب، عمدتاً از مواد آلی ساخته شده اند.

هیدورکربن

برخی از ترکیبات آلی فقط شامل دو عنصر، هیدروژن و کربن هستند و از این رو به عنوان هیدرو کربن شناخته می شوند. هیدروکربنهای از نظر کمی مهمترین جزء نفت خام محسوب شده و که براساس ساختمانشان میتوان آنها را به سه گروه اصلی به شرح زیر تقیسم نمود.

- **هیدروکربنهای آلیافاتیک (Aliphatic Hydrocarbons)**
- **هیدروکربنهای آلی حلقوی (Cyclic organic hydrocarbons)**
- **هیدروکربنهای چند حلقه ای یا آروماتیک (Aromatic Hydrocarbons)**

- هیدروکربنهای آلیفاتیک (Aliphatic Hydrocarbons):

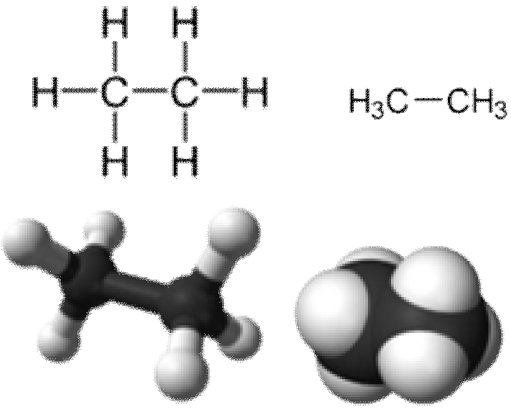
هیدروکربنهای آلیفاتیک ترکیبات زنجیره ای آزاد هستند که به دو صورت مولکولهای اشباع و غیر اشباع موجود می باشند. آلیفاتیکهای اشباع به پارافینها یا آلکانها معروف بوده و از نظر شیمیایی پایدارتر از آلیفاتیکهای غیراشباع می باشند. آلیفاتیکهای غیراشباع در نفت خام وجود ندارند و به صورت ترکیبی ثانویه طی فرایند صنعتی یا بصورت فتوشیمیایی تولید می گردند. از نمونه های مشخص آلیفاتیکهای دوکربنه اتان ($C_3H\text{-}CH_3$)، اتیلن ($H_2C=CH_2$) و استیلن ($HC\equiv CH$) را میتوان نام برد. هیدروکربنهای آلیفاتیک همچنین شامل الکانهای نرمال (n-alkanes)، آلکانهای شاخه‌ای (branched alkanes) و ترکیبات ایزوپرونوئید (isoprenoids) و سیکلیک (cyclic) شامل بیومارکرهایی مثل هوپان (hopanes) و استرانها (steranes) هستند.

اتان که در گروه هیدروکربنی آلکان‌ها قرار می‌گیرد و دو کربن دارد و گازی بدون رنگ است. این گاز در گاز طبیعی وجود دارد و با پالایش آن اتیلن (اتن) بدست می‌آید.

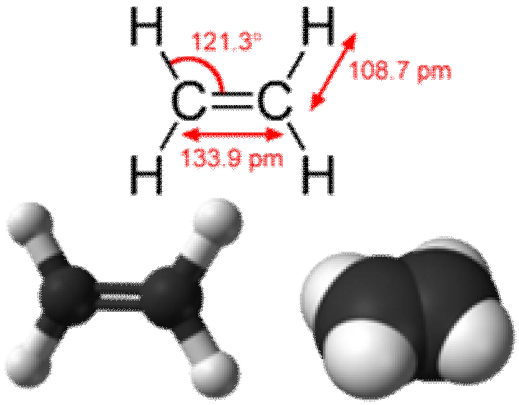
اتیلن، ساده‌ترین هیدروکربن غیر اشباع بوده و اولین عضو از گروه آلکنها می‌باشد. بین دو اتم کربن پیوند دوگانه وجود دارد. اتیلن گازی بیرنگ و آتش گیر بشمار می‌رود و در ترکیب نفت و گاز طبیعی یافت می‌شود.

استیلن، یا اتین کوچک‌ترین عضو خانواده آلکین‌های هیدروکربنی است که از دو اتم هیدروژن و دو اتم کربن که با هم پیوند سه‌گانه دارند ساخته شده‌است. به خاطر وجود این پیوند سه‌گانه، استیلن جزو مواد شیمیایی اشباع نشده شناخته می‌شود.

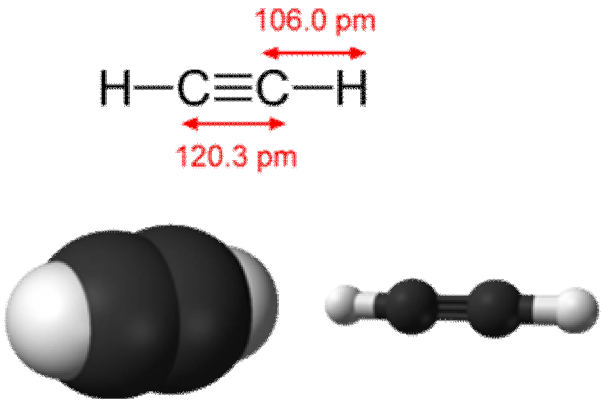
Ethane



Ethylene



Acetylene

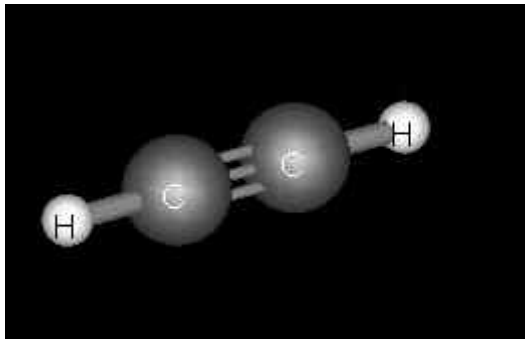


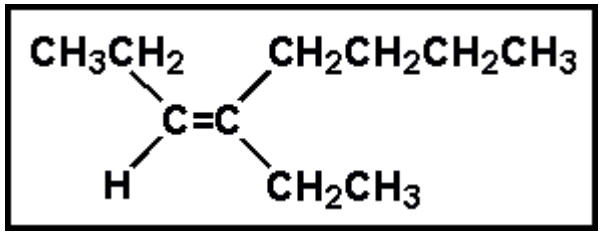
هیدروکربن‌های آلیفاتیک خود به گروه‌های وسیع‌تری اعم از **آلکانها ، آلکنها، آلکینها** تقسیم می‌شوند.

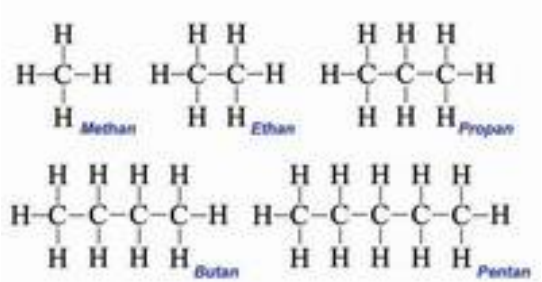
آلکان ها: هیدروکربن های زنجیره ای سیر نشده ای هستند که در آن ها همه اتم ها در مولکول هایشان با پیوند های ساده به هم متصل شده اند .فرمول همگانی آن ها C_nH_{2*n+2} است. همه آلکان ها بی رنگ هستند و با شعله آبی و تمیزی می سوزند مانند :متان CH_4، اتان C_2H_6. همه هیدروکربن های سیر نشده واکنش پذیر تر نسبت به هیدروکربن های سیر شده هستند.

آلکن ها یا اولفین ها: هیدروکربن هایی هستند که فرمول همگانی آن ها C_nH_{2n}و در فرمول ساختاری آن ها بین دو کربن یک پیوند دوگانه C=C دارند. آلکن های کوچک به حالت گاز ،آلکن های متوسط به حالت مایع و آلکن های بزرگ به حالت مومی شکل و جامد هستند .آلکن ها از آلکان ها فعّال تر هستند.

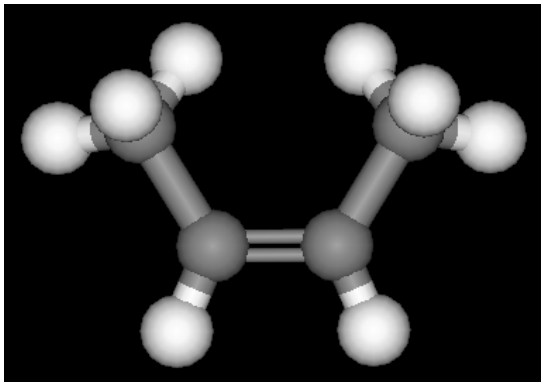
آلکین ها : هیدروکربن هایی هستند که بین دو اتم آن ها در مولکولشان یک پیوند سه گانه دارند.فرمول همگانی شان C_nH_{2*n-2}است.

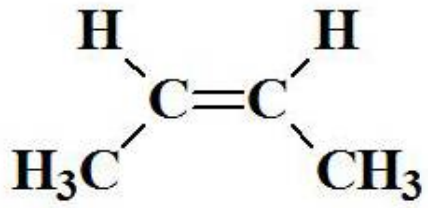




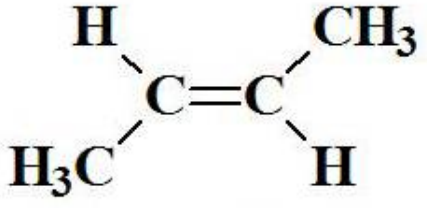


الکنها





cis-2-butene

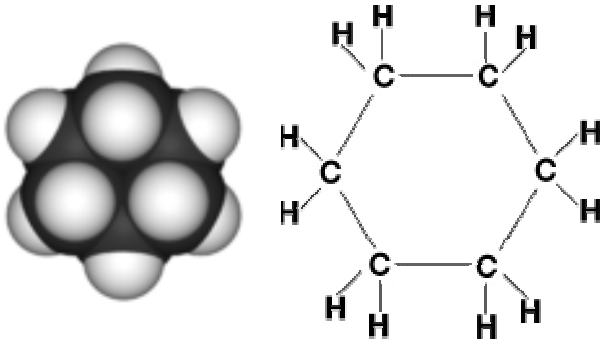


trans-2-butene

هیدروکربنهای آلی حلقوی (Cyclic organic hydrocarbons)

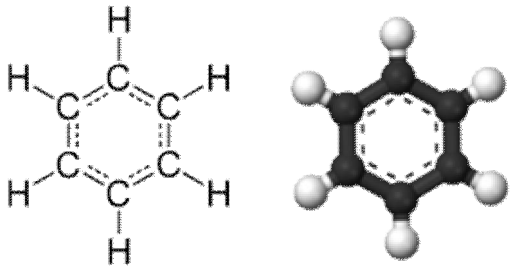
هیدروکربنهایی هستند که بعضی از اتمهای کربن یا تمام کربنهای آن در یک ساختمان حلقوی (۵ یا ۶ کربنه) قرار دارند و ممکن اشباع یا غیراشباع باشند. سیلکوهگزان C_6H_{12} مثالی از یک هیدروکربن سیر شده ی حلقوی است.

سیکلو هگزان

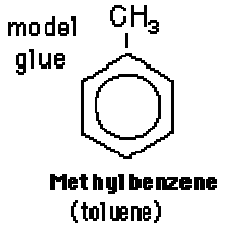


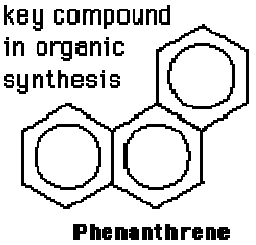
هیدروکربنهای چند حلقه ای یا آروماتیک (Aromatic Hydrocarbons)

هیدروکربنهای آروماتیک هیدروکربنهای هستند که بیش از یک حلقه (۲ تا ۶ حلقه) شش کربنه یا حلقه بنزنی در ساختار مولکولی خود هستند. ساختارهایی حلقوی شامل شش اتم کربن با پیوندهای متناوب یک گانه و دوگانه بین کربن هاست. این ترکیبات بوی خوشی دارند و اساسا واژه آروماتیک به معنی خوشبو است. هیدروکربن‌های آروماتیک در دو دسته *مونو سیکلیک* *monocyclic* (MAH) و *پلی سیکلیک* *polycyclic* (PAH) دیده می‌شوند. بنزن دارای یک حلقه به صورت C_6H_6 است.



بنزن





2-ring PAHs (naphthalene)

3-ring PAHs (acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, and anthracene)

4-ring PAHs (fluoranthene, pyrene, benz[a] anthracene, chrysene)

5-ring PAHs (benzo[b] fluoranthene, benzo[k] fluoranthene, and banzo[a] pyrene).

6-ring PAHs

* 2- and 3-ring PAHs = low-molecular weight PAHs

نفت خام مناطق مختلف از نظر ترکیبات هیدروکربنه ممکن است با یکدیگر متفاوت باشند. سه گروه اصلی هیدورکربنهای موجود در نفت خام شامل:

- آلکانهای (هیدروکربنهای پارافینی) و آلکنها (اولفینها) با ۱ تا بیش از ۷۸ اتم کربن
- هیدروکربنهای حلقوی آلی یا نفتنها (سیکلوآلکانها) اشباع و غیراشباع پنج و شش کربنه
- هیدروکربنهای آروماتیک شامل حداقل یک حلقه بنزنی سیر نشده

عناصر دیگری نیز در نفت خام وجود دارند که شامل ترکیبات گوگردی با غلظتی کمتر از ۰.۱٪ تا ۵-۶٪ وزنی و ترکیبات ازته با غلظت کمتر از ۰.۱٪ تا ۱٪ می باشند. مقداری اکسیژن و مقداری اندکی از عناصر سنگین فلزی شامل آهن، آلومینیوم، کلسیم، منیزیم، نیکل و وانادیم نیز در نفت خام وجود دارد. بطوریکه حتی از نفت خام وانادیم نیز به صورت صنعتی استخراج می کنند.

فرآورده های نفتی

فراوردهای خاصل از تصفیه نفت محدوده بسیار گسترده از ترکیبات آلی را در بر می گیرند که درصد آن وابسته به مشخصات نفت خام استخراج شده دارد.

به عنوان مثال نفت خام خلیج آلاسکا شامل:

- ✓ ۳٪ گاز طبیعی
- ✓ ۱۸٪ بنزین
- ✓ ۲٪ نفت
- ✓ ۲۵٪ ترکیبات حاصل از تقطیر میانی (سوخت جت و راکتورها)
- ✓ ۳۵٪ نفت گاز
- ✓ و ۱۸٪ مابقی واکس، روان کننده ها و سوخت کشتیها و قیر و ....

منشا هیدروکربنها در دریا

هیدروکربنهای ورودی به محیط دریا می توانند از دو منشاء طبیعی و فعالیتهای انسانی سرچشمه بگیرند.

فعالیتهای انسانی (anthropogenic sources) شامل:

- ❑ استخراج نفت و فراورده های آن:

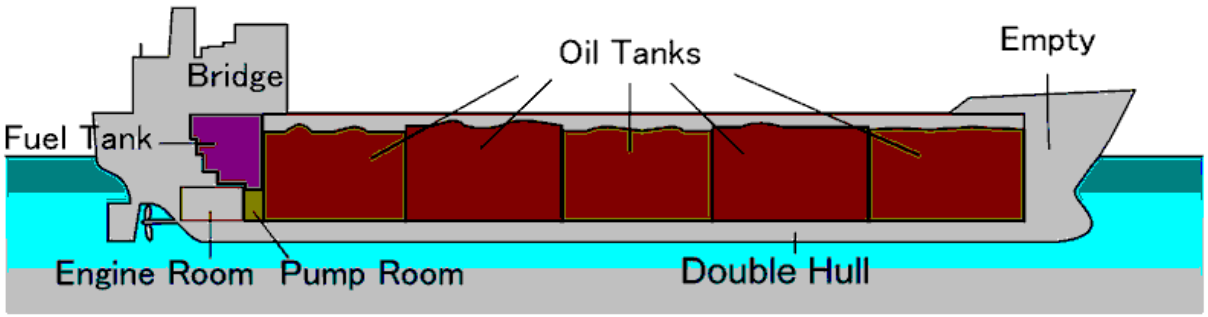
- نفت استخراجی از بستر دریا حاوی مقادیر آب است که می بایست از آن جدا شود که این کار در روی سکو انجام شده و آب جدا شده در دریا تخلیه می شود. این آب کمتر از ۴۰ ppt نفت در خود دارد که در حجم بالا در دریا تخلیه می شود.
- برای حفر چاه نفت گل حفاری به پایین چاه پمپاژ می شود. این گل یک پوشش فشار و محافظ انفجاری، خنک و نرم کننده میله حفاری و حمل کننده قطعات بریده شده به سطح می باشد. این گل حفاری همراه آب بوده و ۷۰-۸۰ درصد نفت دارد.
- فوران و آزادی سازی غیرکنترل شده نفت بر اثر آتش سوزی، انفجار چاههای نفت و یا خرابی تاسیسات و یا تصادفات

- پالایشگاه ها و صنایع فراوری ساحلی و فراساحلی نفت خام: زه آب پالایشگاهها و پسماندها تولیدی در این صنایع از جمله منابع ورود نفت به محیط دریا هستند بطوریکه تا غلظت ۱۰۰ ppm انواع هیدروکربنهای نفتی در پسابهای تولیدی در این صنایع مشاهده شده.
- ورود از اتمسفر: احتراق ناقص بنزین یا گازوئیل در وسایل نقلیه، پالایشگاه و تاسیسات فراوری نفت خام و در مشعلهای گازی واقع بر سکوهای نفتی از منابع عمده ورود انواع هیدروکربنهای به اتمسفر است. این ترکیبات از طریق باران یا به طور مستقیم از طریق نشست خشک در نهایت وارد دریا می شوند.
- فاضلابهای صنعتی و شهری: فاضلابهای شهری با منبع گاراژها، سطح جاده ها و تعمیرگاهها و ... احتمالا مقادیر متنابهی نفت، گازوئیل و روغن دارند. فاضلابهای صنعتی تولیدی نیز بسته به نوع صنعت ممکن است مقادیر زیادی هیدروکربن داشته باشد که تخلیه مستقیم آنها به دریا یا رودخانه های منتهی به دریا باعث ورود آنها به محیط دریا می شود.
- دفن مجاز در دریا: دفن مواد حاصل از لایروبی بنادر و سواحل و رودخانه ها که مقادیر زیادی هیدروکربن دارد، دفن انواع پسماندهای شهری و صنعتی در دریا، دفع لجن تصفیه خانه ها و ... . در اثر فعالیتهای انسانی میزان ورود مواد غذایی به دریا ۲ برابر و رسوبات ۳ برابر مقدار ماقبل تاریخ شده است.
- فعالیتهای بندری، کشتی سازی و کشتیرانی در دریا: تعمیر و مرمت کشتیها در مجاورت بنادر، فعالیت و یا انهدام انواع کشتیها در دریا و ساخت و نگهداری تاسیسات ساحلی و .... در کنار تخلیه آب توازن و فاضلابهای تولید در کشتیها مثل آب خن و توازن و ....

❑ **انتقال نفت خام:** تخمین زده شده است به عنوان مثال در سال ۱۹۸۰به میزان ۰.۱تا ۰.۲ درصد از کل تولید نفتی دنیا در نهایت طی فرایند انتقال به دریا نشت کرده است که رقم بسیار بزرگی می شود.

- فعالیت تانکرها: حجم عظیم فعالیتهای تانکرهای عظیم الجثه انتقال نفت خام در دریا طی مراحل مختلف باعث ورود آلاینده های نفتی به محیط دریا می شود. از جمله این موارد:
  - تخلیه آب توازن و خن کشتیها (تا ۰.۳۵٪ ظرفیت نفتکش برای نفتهای سبک و ۱.۵٪ برای سوختهای سنگین)
  - ورود نفت بر اثر تصادفات اشتباهی حین بارگیری و تخلیه در پایانه ها
  - تصادف کشتیها، به گل نشستن یا انفجاری و آتش سوزی در تانکرها انتقال–کنسول شدن، سوراخ شدن بدنه و انفجار کشتی

در ۲۴ مارس ۱۹۸۹ تانکر نفتکش به طول ۳۰۰ متر به یک صخره در شمال شرقی جزیره پرینس ویلیام در آلاسکا برخورد کرد و ۱.۲ میلیون گالن نفت خام معادل ۲۰٪ از کل محموله نفتکش وارد دریا شد که خسارات جبران ناپذیری به این منطقه وارد ساخت.



- انتقال از طریق لوله: بخش کمتری نفت در مقابل فعالیت تانکرها از این طریق وارد دریا می شود اما به روشهای مختلف ممکن است نفت خطوط انتقال به دریا وارد شود اعم از:
  - نشت از اتصالات و شکستگیها
  - نشت بر اثر فعالیتهای تروریستی و خرابکاری
  - نشست بر اثر انفجار و اتفاقات محیطی چون زلزله و طوفان و ...

برآورد شده به همان میزان نفتی که از منابع دور از ساحل وارد دریا می شود از خشکی نیز وارد دریا می گردد.

منابع طبیعی ورود نفت

- **بیوسنتز:** بخش قابل توجهی از هیدروکربنهای نفتی که بدون دخالت انسانی وارد طبیعت می شود نفتی است که در نتیجه فعالیتهای زیستی و توسط گیاهان و فیتوپلانکتونها به عنوان تولید کننده ها یا فتوسنتز کننده طبیعی در دریا یا خشکی تولید و در نهایت وارد محیط دریا یا اقیانوس می شود.
  - منابع خشکی: گیاهان جنگلهای کاج مجموعه ای از هیدروکربنهای آروماتیک را تولید و سنتز می کند و اساسا فرایند تجزیه ترکیبات آلی (گیاهان و جانوران) مقادیر متنابهی از انواع هیدروکربنها را تولید می کند.
  - منابع دریایی: انواع مختلفی از فیتوپلانکتونها، جلبکها و ... در دریا تولید کننده هیدروکربنهای نفتی می باشند.

این هیدروکربنها را غیرفسیلی و یا هیدروکربنهای غیر نفتی و ناشی از منابع فعالیتهای بیولوژیکی یا ترکیباتی بیوژنیک (biogenic source) نامگذاری کرده اند. میزان تولید هیدروکربنهای بیوژنیک تا چندین برابر بیشتر از ورود هیدورکربنهای نفتی تخمین زده شده است اما به دلیل آنکه به خوبی در سطح دنیا پراکنده شده اند آنها را نمی توان جزء آلوده کننده دریا دانست.

به این ترتیب منابع عمده تولید بیوژنیک نفت را می توان شامل موارد زیر دانست:

- واکس گیاهان خشکی (terrestrial plant waxes)
- فیتوپلانکتوهای دریایی (marine phytoplankton)
- جلبکی (algae)، باکتریایی (bacteria)
- حیوانی (animals)
- احتراق بیومس (biomass combustion)
- دگرگونی درونزادی (diagenetic)
- پیش ماده های تولیدی توسط موجودات زنده (biogenic precursors)

- **نشت طبیعی نفت خام:** نشت طبیعی نفت خام از درزها و شکافهای زیرزمینی منابع نفت حدود ۶-۱۳٪ از کل میزان نفت خام تولید شده به دریاها را شامل می شود.

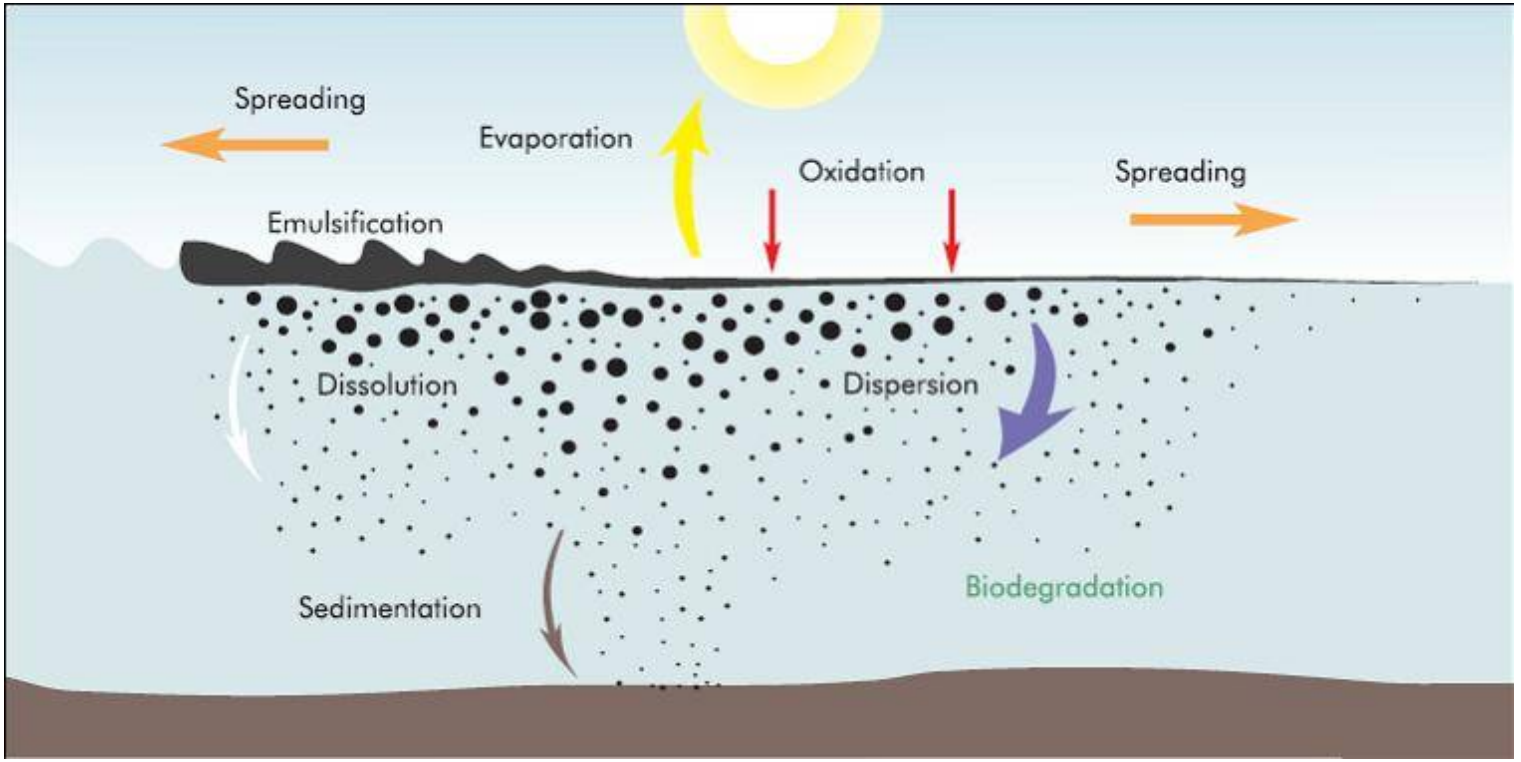
سرنوشت نفت

http://oils.gpa.unep.org/facts/fate.htm

زمانی که نفت مایع در دریا نشت می کند بر روی سطح آب پخش می شود و تشکیل فیلم نازکی می دهد به نام لکه نفتی. سرعت گسترش و ضخامت این لایه بستگی دارد به درجه حرارات آب دریا و طبیعت نفت مثلا یک نفت سبک نسبت به نفت سنگین و مومی سریعتر پخش شده و لایه نازکتری را ایجاد می کند.

بطور کلی نفت بعد از ورود به دریا تحت تاثیر ۹ فرایند متفاوت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می گیرد:

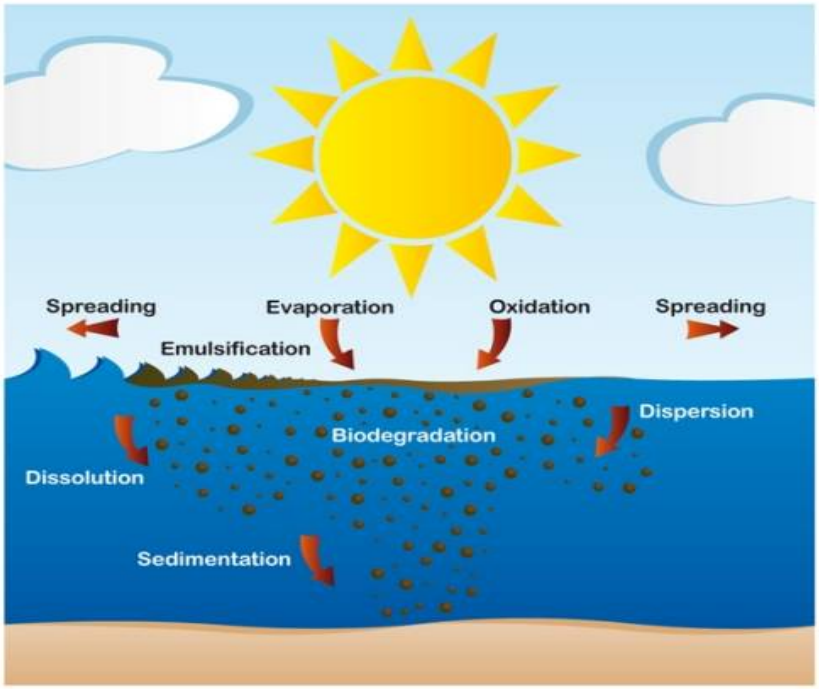
۱- پخش لکه نفتی در سطح آب (Spreading): نفت با دانسیته ای در حدود ۰.۸۵با ورود به محیطهای آبی در روی سطح آب پخش می شود. در این حالت نفت بصورت فیزیکی به جریان افتاده، حرکت کرده و در سطح لایه ای به ضخامت ۰.۰۰۳ میلیمتر شکل داده و رقیق می گردد. در این حالت لکه سرعتی برابر با ۳-۴٪ سرعت باد پیدا می کند. میزان پخش تابع مستقیم از غلظت و نوع نفت، قدرت باد،تلاطم و میزان پوشش یخ در سطح دارد.



۲- جابجایی لکه نفتی (Drift): اگر نفت در ستون آب مخلوط گردد حرکت آن توسط جریانهای آبی تعیین می گردد. جریانات اقیانوسی نفت را جابجا کرده و از محل دور می شود. در آبهای بسته و مصبها، میزان جزر و مد و جریانات آبی تاثیر بیشتری بر حرکت لکه نفتی میگذارد.

۳- تبخیر (Evaporation): مولفه هایی از نفت خام با نقطه جوش زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت تاثیر تبخیر وارد محیط شده به نحویکه میتوانند تا ۳۵٪ از محتویات اولیه نفت را کاهش دهند. تبخیر باعث کاهش حجم لکه نفتی و باعث خروج هیدروکربنهای سبک و فرار از آن خواهد شد. این میزان بستگی به درجه حرارت محیط و سرعت باد دارد. میزان تبخیر از ۱۰۰٪ برای بنزین تا ۱۰٪ برای نفتهای سنگین متغییر است. تبخیر بالا باعث بالا رفتن غلظتهای باقیماندهای لکه نفتی خواهد شد.

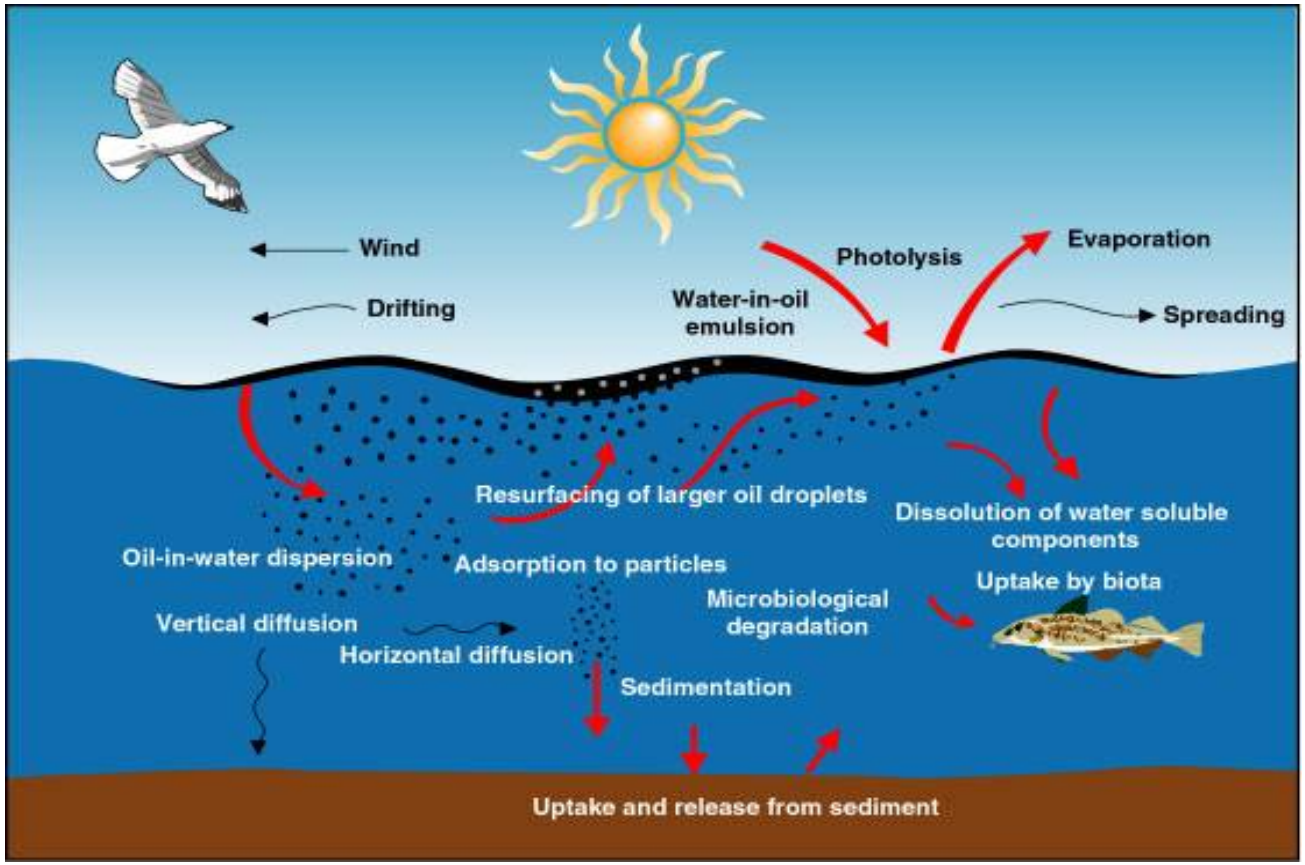
۴- حل شدن در آب (Dissolution): بخشی از نفت که شامل ترکیبات محلول است در آب دریا حل می شود. به طور کلی اجزاء سبکتر بیشتر از اجزای سنگین و ترکیبات آروماتیک بیشتر از آلکانها در آب دریا حل می شوند. به طوریکه بنزن به عنوان سبکترین ترکیب آروماتیک بیشتر از سایر ترکیبات در آب دریا حل می شود. به طور کلی فرایند تبخیر ۱۰-۱۰۰ برابر سریعتر از فرایند حل شدن است.



۵- پخشیدگی (Dispersion): باعث می شود اجزای لکه نفتی ریز شده، سطح دریا را ترک کرده و وارد بدنه آب گردند. این موضوع به نوع، میزان و محتوی لکه نفتی و شرایط محیط (موج و آشفتگی سطح دریا) بستگی دارد.

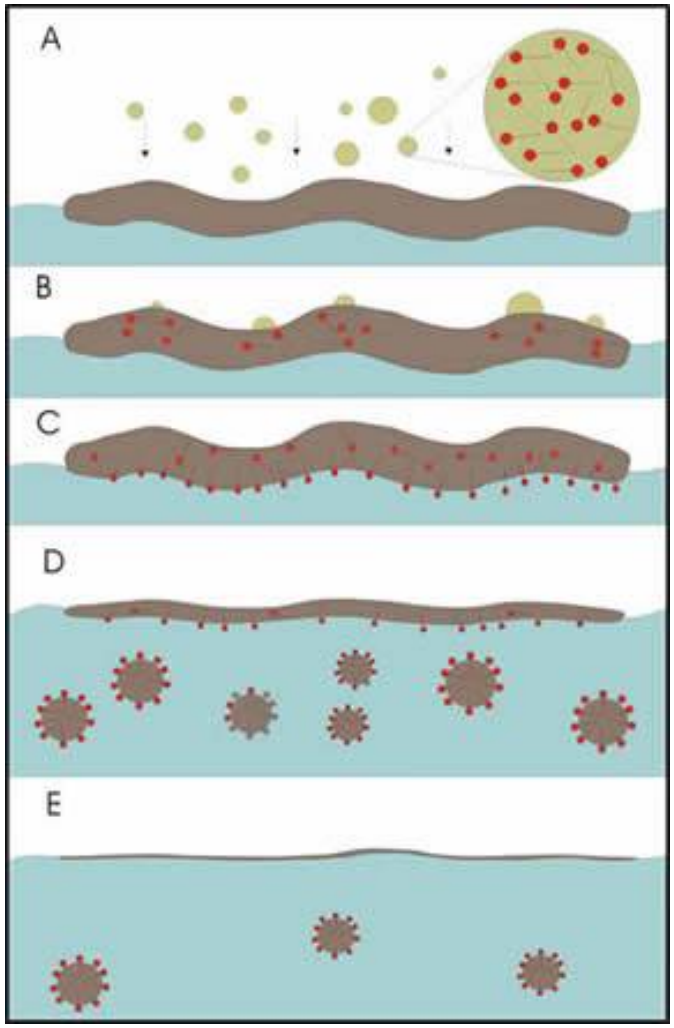
۶- امولیسیون در آب (Emulsification): بعد از تبخیر بخشی از اجزاء غیرقابل اختلاط نفت به صورت امولسیون در می آیند که حالتی ژلاتینی از نفت در آب دریا است. در این حالت نفت به صورت قطراتی بزرگ و کوچک در ستون آب در می آیند که ممکن است بهم بچسبند و توده چسبناکی به نام chocolate mousse شکل دهند که شامل ۷۰-۸۰٪ آب است.

۷- تجزیه فتوشیمیایی (Photo oxidation): تجزیه شیمیایی ترکیبات نفت براثر اکسیداسیون آن با اکسیژن هوا تحت تاثیر نور خورشید تشدید می شود. این میزان به نوع نفت و میزان تابش نور خورشید بستگی دارد. این فرایند بسیار کند بوده و با سرعت کمتر از ۰.۱٪ در روز انجام می گیرد.



۸- رسوب کردن (Sedimentation): آب دریا چگالی ای برابر با kg/m^3 ۱۰۲۵دارد که عمدتا بیشتر از ترکیبات نفتی حتی ترکیبات سنگین تر آن است. بنابراین به طور معمول این ترکیبات هوازده و باقیمانده های نفتی بعد از تبخیر، حل شدن و تجزیه فتوشیمیایی هستند که سنگینتر از آب دریا شده و وارد آن می شوند. با ورود به بدنه آب یا چسبیدن به رسوبات معلق در نهایت ذرات نفت در بستر دریا ته نشین شده و به رسوبات بستر ملحق خواهند شد. ورود ترکیبات قیری سنگین تر نفت به بسترهای شنی می تواند تجزیه بیولوژیکی آنهار ا کندتر کرده و باعث شکلگیری هسته هایی آسفالت مانند شود.

۹- تجزیه بیولوژیکی (Biodegradation): باکتریها و برخی از انواع قارچها و مخمرها قادر به تجزیه تمام اجزای نفت خام می‌باشند. البته زمان و سرعت تجزیه هر یک از این اجزا کاملا متفاوت است. ترکیبات کوچک با زنجیره مستقیم یا شاخه‌دار سریعتر از ترکیبات حلقوی تجزیه می‌شوند. همچنین ترکیباتی با وزن مولکولی بالا و قیرها بسیار آهسته تجزیه می‌گردند. آب دریا معمولا حاوی برخی از این میکروارگانیسمهای نفت خوار است که با تجزیه ترکیبات نفت درنهایت آن را به دی اکسید کربن و آب تبدیل می کنند. میزان تجزیه بیولوژیکی به محتوی مواد غذایی موجود (نیتروژن و فسفر)، میزان حرارت و اکسیژن در دسترس بستگی مستقیم دارد از اینرو اضافه کردن این مواد به لکه نفتی و افزودن باکتریهای ویژه نفت خوار امری معمول در تسریع فرایند تصفیه بیولوژیک لکه نفتی است.



مراحل برشمرده شده وابسته به نوع ترکیب نفت و حجم تخلیه، مدت زمان بعد از تخلیه یا عمر لکه، فصل سال، دمای آب و هوا محیط تخلیه، شرایط آب و هوایی و اقلیمی، گونه های میکروارگانیزمهای ساکن، شرایط ساحل و دریا و میزان دسترسی به اکسیژن است.

مجموعه اتفاقات فیزیکی و شیمیایی که لکه نفتی از سر می گذراند تحت عنوان **هوازدگی** لکه نفتی شناخته می شود.

اثرات زیست محیطی نفت در محیط زیست

- اثرات بیولوژیکی:

تجمع زیستی این آلاینده ها در بدن موجودات زنده و ورود این ترکیبات به زنجیره غذایی و تجمع آنها در امتداد زنجیره در جاندارن بالای آن منشا بسیاری از اثرات مخرب ورود هیدروکربنهای نفتی به محیط زیست بیولوژیکی می باشد. به این ترتیب غلظتهای بالایی از انواع هیدروکربنها در بدن جاندارن آبزی اعم از گیاهان، بی مهرگان، پرندگان و پستانداران در مناطق متاثر از آلودگیهای نفتی گزارش شده است.

اثرات سمی نفت و سایر هیدروکربنها بر موجودات زنده سالهاست که شناخته شده است. نتایج مطالعات نشان می دهد سمیت هیدروکربنها با ساختمان شیمیایی این ترکیبات و آبگریزی آنها رابطه مستقیم دارد. این مطالعات نشان داد که سمیت هیدروکربنهایی که در آب بسیار محلول هستند ناچیز و بسیار کمتر از هیدروکربنهای نامحلول در آب است. به این ترتیب هیدروکربنهای بزرگ و غیر محلول در آب سمیت بیشتری نسبت به هیدروکربنهای سبک و محلول در آب دارند. در این میان ترکیبات آروماتیک سمی تر از ترکیبات آلیفاتیک و اجزای با وزن مولکولی متوسط سمیتر از اجزای خیلی سنگین و قیری شکل هستند.

مکانیزم بیوفیزیکی اثر آب گریزی هیدروکربنها به این صورت است که سرعت انتقال هیدروکربنها به داخل موجودات زنده به حلالیت هیدروکربنها در فاز لیپیدی غشاهای سلولی بستگی دارد. بنابراین حلالیت در لیپید عامل اصلی کنترل کننده سرعت جذب و تراکم بعضی از هیدروکربنها در موجودات زنده است. براین اساس، شاخص سمیت یک ترکیب، برمبنی حلالیت هیدروکربنها بین فازهای آبی و لیپیدی تعیین می گردد.

با وجود سمیت بیشتر ترکیبات سنگین، عمده پیامدهای نامطلوب بوم شناختی بعد از جاری شدن نفت ناشی از ترکیبات سبک کمتر سمی می باشد چرا که این اجزاء بخش زیادی از حجم نفت جاری را به خود اختصاص داده و بیشتر در معرض موجودات زنده قرار می گیرند. این هیدروکربنها به دلیل حلالیت، از طریق محیط آبی بیشتر و به طور مزمن در معرض تماس موجودات زنده محیطهای آبی قرار می گیرند.
صدمات بیولوژیک از طریق خواص سمی در صورت تازه بودن نفت و بر اثر خفگی و تاثیرات فیزیکی در صورت هوازدگی و کهنه بودن نفت محتمل تر است. به این ترتیب اثرات مخرب نفت بر محیطهای بیولوژیکی در یک منطقه محدود تحت تاثیر متغییرهای زیر خواهد بود:

- مقدار نفت تخلیه شده
- نوع نفت و سمیت نسبی هیدروکربنهای آن
- دفعات تکرار آلودگی و زمان وقوع تماس
- ماهیت لکه نفتی (ضخامت لایه نفت، ماهیت امولسیون، درجه هوادیدگی)
- متغییر های محیطی مثل آب و هوا، وجود اکسیژن و سایر آلاینده ها که بر تماس و سمیت اثر می گذارد
- حساسیت موجودات متاثیر به اثرات سمی هیدروکربنها

- **اثر نفت بر بیومها مختلف محیط دریا**

- **سواحل صخره ای:** سواحل صخره ای بسیار پر انرژی بوده و نفت گسترش یافته در آنها سریعا به وسیله امواج و حرکات آب پاک می گردد. در سواحل محافظت شده و کمتر انرژی نفت برای مدت زمان بیشتر باقی مانده و در گذر زمان به اثر جزر و مد به آهستگی پاک می گردد. معمولا نفتی که به ساحل می رسد نفت خامی است که چندین روز در دریا مانده و بر اثر هوازدگی اجزا سمی و سبک خود را از دست داد و کمتر سمی است. تاثیر این باقیمانده نفتی بیشتر فیزیکی بود و تماس آن با موجودات باعث تجمع آنها در بدن این جاندران خواهد شد. این ترکیبات نفتی باعث خفگی پرندگان و پستاندارن، از دست رفتن حرارت بدن آنها نیز با چسبیدن به گیاهان باعث خفگی، سنگینی شکستن و غرق شدن آنها خواهد شد. میزان و نحوه بازسازی در این سواحل به عوامل متعدد بستگی دارد اما تجربه نشت نفت روی ین سواحل نشان میدهد زمان بازسازی برای این سواحل حدود ۲ سال است.

- **بسترهای نرم و ماسه ای:** نفت گسترش یافته به سادگی از سواحل رسوبی با انرژی پایین پاک نشده و در صورت سیال بودن می تواند به راحتی در داخل بستر فرو رود. غلظت پایین اکسیژن در این بسترها برای تجزیه بیولوژیکی نامطلوب بوده درنتیجه خواص سمی نفت برای زمان طولانی تری باقی می ماند. وقوع آلودگی در شرایط طوفانی باعث به هم خوردن رسوبات بستر و آمیختگی آنها با نفت می شود. اثرات این آلودگی طولانی مدت بوده و نفتی که به تدریج آزاد می شود خطر مدام نفت در منطقه را به دنبال خواهد داشت. اثرات این آلودگی بر اجتماعات کفزی زیاد و ورود آنها با جوامع بستر ورود به زنجیره غذایی و آلودگی ماهیها، میگوها و صدفها را به دنبال خواهد داشت. بازسازی آلودگی این سواحل ممکن است تا ۵ سال به طول بی انجامد.

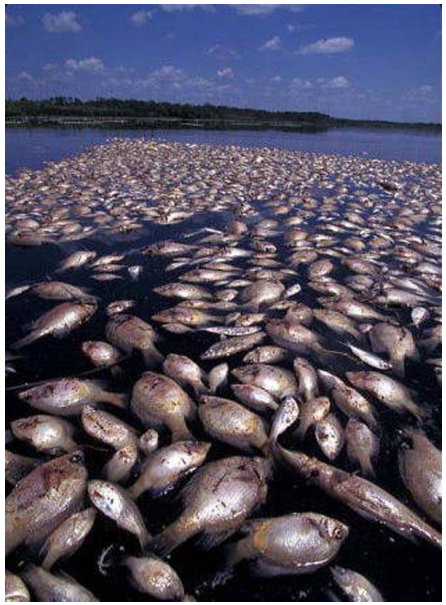
- **باتلاقهای شور، مانگروها و بسترهای علفهای دریایی :** این مناطق اکوسیستمهای مهمی در مرز بین زمین و دریا می باشند که کنترل کننده فرسایش ساحلی، منبع تولیدات آلی انتقال یافته به دریا و برای جوانی موجودات دریایی عمدتا با ارزش اقتصادی تامین کننده پناهگاه و محل زاد آوری می باشند. این مناطق به دلیل مجاورت با مناطق ساحلی بسیار تحت تاثیر نفت پایانه های ساحلی یا لکه های نفتی دور از ساحل می باشند. باتلاقهای شور مجموعه از متراکم از انواع گیاهان یکساله و چند ساله می باشند که براثر آغشته شده به نفت خام در فصل رشد می توانند بسیار آسیب ببینند. گونه های گیاهی مختلف ساکن در این باتلاقها بسته به نوع و سن گیاه و زمان آلودگی و سطح آلودگی می توانند خود را در طول یک سالی بازیابی کنند یا آسیبهای دراز مدت تر ببینند.

اثر نفت بر موجودات مختلف ساکن یا متاثر از محیط دریا:

- **گیاهان ثابت:** باتلاقهای نمکی، بستر علفهای دریایی، جنگلهای مانگرو، سواحل گلی جزر و مدی، نواحی ای با انرژی کم و پر از انواع گیاهان ثابتی دریایی می باشند. اثر لکه نفتی بر گیاهان یکساله ساکن در این محیطها به فصل رشد بستگی دارد. اگر گیاهان در حال جوانه باشند گل دادن متوقف می شود، اگر گلها به نفت آغشته شود به ندرت تولید دانه می کند و اگر دانه ها نفتی شوند رشد و نموشان مختل می گردد. معمولا انتصار می رود گیاهان یکساله بر اثر آلودگی نفتی از بین رفته و برای دانه گیری مجدد به به مناطق دیگر وابسته باشند در نتیجه بهبود وضعیت جمعیتی آنها به دو یا سه فصل زمان نیاز دارد. گیاهان دو یا چند ساله چنانچه دارای ریشه های سطحی و بدون ذخیره غذایی یا با ذخیره کم باشند به سادگی از بین می روند. سایر گیاهان با ذخیره بالا و ریشه های عمودی عمیق معمولا در برابر چندین بار آلودگی هم مقاوم می باشند. به دلیل اثرات مغذی تجزیه نفت رشد مجدد این گیاهان تشدید نیز خواهد شد. مانگروها در گل و لای عاری از هوا زندگی می کنند. این گیاهان منافذ هوایی گسترده برای حمل اکسیژن به قسمتهای زیرین دارند. چنانچه این منافذ بر اثر نفت مسدود شوند طی ۲روز سطح اکسیژن در منافذ به میزان بسیار کمی سقوط کرده و باعث نابودی گیاه می شود.
- **پلانکتونها:** نفت خام و اجزای آن برای محدوده وسیعی از موجودات زنده پلانکتونی سمی و کشنده می باشند. نفت خام به دلیل شناوری برای گونه های ساکن در سطح (Neuston) و به دلیل حل شدن اجزای محلول در آب برای پلانکتونها شناور از بین برنده محسوب می گردند. اگر چه ممکن است غلظتهای بسیار ناچیز نفت خام (کمتر از ۵۰ ng/g) به دلیل اثر مغذی برای فیتوپلانکتونها مفید باشند اما غلظتهای بالای آن باعث مرگ و میر وسیع یا فرار زئوپلانکتونها در سطح منطقه شده خواهد شد.

- **ماهی ها و منابع شیلاتی:**

تاسیساتی که در آن آبزیان (ماهیها و صدفها) به صورت کشت متراکم نگهداری می گردند در برابر صدمه ناشی از آلودگیهای نفتی به دلیل آنکه آبزیان قادر به فرار نیستند بسیار آسیب پذیر می باشند. در ژاپن که این نوع کشت بسیار متداول می باشد نمونه های زیادی از مرگ و میر ماهیان اسیر و خسارات تجاری زیاد بر اثر آلودگیهای حتی ناچیز گزارش شده است. در دریاهای باز و آبهای کم عمق ماهی ها به راحتی قادر به فرار از منطقه آلودگی می باشند و معمولا در این مناطق بر اثر آلودگی مستقیم کشته نمی شوند. اما تخم و لارو ماهی ها نسبت به بالغین نسبت به مواد سمی حساسترند و در برابر غلظتهای بالا هیدروکربنها بسیار آسیب پذیر هستند. بطوریکه مشاهده شده غلظتهای کم نفت خام موفقیت باروری و بازگشایی تخمها را کاهش داده و باعث انواع انحرافات حیاتی در گونه های مختلف شده و کاهش کارایی و مرگ زودرس لاروهای تولیدی را به دنبال داشته است. مرگ میر گسترده تخمهای ماهیها در بسیاری از مناطق نه بر اثر آلودگی نفتی بلکه ناشی از اسپری مواد پخش کننده گزارش شده است. در مناطق با آلودگی مزمن به نفت نیز وجود تومورها، خوردگی باله ها و شرایط پیش از سرطان در ماهیها و دوکفه ایهای منطقه گزارش شده است. تغییر طعم و بو در ماهیان و غذاهای دریایی (صدفهای بعنوان تغذیه کننده های فیلتری) بیشتر ناشی از نفتهای سبک ورودی یا ترکیبات امولیسیون ناشی از نشت نفت خام، فاضلابهای پتروشیمی و ... نیز گزارش شده است. ماهیهای چرب مثل آزاد ماهیها بیشتر از ماهیهای غیرچرب در این آبها تغییر بو و مزه خواهند یافت.



- **پرندگان دریایی:** آلودگی پرندگان دریایی به لکه نفتی بیشتر از هر چیز اذهان جهانی را به خود جلب می کند. متفاوت از سایر جانداران پرندگان بیشتر از اثرات فیزیکی آلودگیهای نفتی آسیب می بینند تا سمیت آن. نفت با آلوده کردن پرهای پرندگان خاصیت ضد آبی آنها را از بین می برد. آب با نفوذ به داخل پرها، جانشین هوای میان پرها و پوست می شود. این لایه هوا تامین کننده خاصیت شناوری بوده و عایق حرارتی پرنده محسوب می گردد. با نفوذ آب به پرها، پرنده خاصیت شناوری خود را از دست داده و در آب فرو می رود. فقدان عایق حرارتی نیز باعث از دست رفتن حرارت بدن و افت درجه حرارت و مرگ جانور می شود. پرندگان برای پاک کردن پرها از نفت توسط منقار مقادیر زیادی نفت را می بلعند. بسته به سمیت فت، این نفت می تواند باعث تخریب سیستم گوارشی، کبد و کلیه جانور شده و پرنده را مسموم کرده و بکشد. بخشی ناچیز نفت هضم شده نیز فرایند تخم گذاری و باوری و شکلگیری جنین و تولید نسل را ممکن است مختل نماید و ورود آنها با تخم حنین را از بین خواهد برد. متاسفانه تاثیرات ثانویه آلودگی بر کاهش تولید مثل در مقابل تاثیرات مستقیم ظاهری کمتر مورد توجه عموم قرار می گیرد. تاثیرات آلودگی نفتی بر جوامع مختلف پرندگان به نوع گونه و مشخصات حیاتی و محیطی آنها بستگی دارد.
- **صنعت توریسم:** توریستها سواحل شنای عاری از نفت را ترجیح می دهند. تفرجگاههای ساحلی تلاش زیادی در پاکیزه سازی و زدودن بقایای هر نوع آلودگی از سواحلشان می کنند و این موضوع هزینه بسیار بالای به آنها تحمیل می کند. این آلودگی می تواند از هرجا باشد اما ورود آنها به سواحل شنا همراه است با فرار توریستها و نتیجتا درآمد و پول از منطقه

- **پستانداران دریایی:** بسیاری از پستانداران دریایی به دلیل آنکه چند ساله بوده و دارای پوست کلفتی می باشند که مجهز به چربی زیرپوستی به عنوان عایق حرارتی و ذخیره غذایی هستند و به دلیل قابلیت تحرک بالایشان نسبت به پرندگان و سایر جاندارن در مقابله با اثرات فیزیکی و کوتا مدت آلودگی نفتی مقاومتر هستند. Otterها استثنایی در میان پستاندارن دریایی می باشند چراکه آنها به پوست ضخیم و مویی خود که مثل پرندگان به عنوان عایق حرارتی عمل می کند نسبت به اثرات فیزیکی آلودگی نفتی بسیار حساس می باشند. نکته اما آنکه که پستاندران به دلیل قرارگیری در بالای زنجیره غذایی نسبت به اثرات تجمع زیستی هیدورکربنها در بدن خود در دراز مدت حساس می باشند.

- **سلامت عمومی انسانها:** برخی از هیدرکربنهای نفتی نیز برای انسانها سمی محسوب می گردند به طوریکه اثرات هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای بر تحلیل سیستم ایمنی بدن انسان، اختلال در سیستم باروری، سیستم عصبی و فعالیت غدد داخلی بدن در کنار جهش زایی و ایجاد سرطان تاکنون اثبات شده است.افراد آستانه چشایی بسیار پایین برای هیدروکربنهای نفتی دارند و مقادیر اندک آنها در آب وغذا شدیدا دفع کننده می باشد. انسانها در بالای زنجیره غذایی به دلیل مصرف ماهیها امکان بالایی برای تجمع زیستی انواع آلاینده های سرطانزای آروماتیک دارند که حتی در غیاب آلودگی آشکار نفتی نیز وجود دارد. اما خوشبتانه تجمع زیستی این ترکیبات در بدن آبزیان کمتر از سایر عناصر حدس شده می شود. به طوریکه اثبات شده مصرف غذاهای دریایی درصد کمی از جذب PAH را شامل می شود. اما انسان همچنان نسبت به اثرات زیباشناختی آلودگی نفتی، سواحل آلوده، بو و طعم ماهیهای آلوده حساسست زیادی دارد.

پاکسازی و کنترل الودگی نفت در محیطهای دریایی

روش پاکسازی آلودگی نفتی و تجهیزات مورد نیاز آن به شرایط و محیطی که نفت در آن منتشر شده است بستگی دارد. پاکسازی آلودگی نفتی در دریا متفاوت از پاکسازی آن در ساحل می باشد و تقریبا به زمان وقوع آن بستگی ندارد.

- **پاکسازی در دریا**

روشهای متعددی برای پاکسازی آلودگی نفتی در دریا اعم از Boomها ، استفاده از موانع barrier و skimmer ها موجود می باشد. این کار تنها با درنظر گرفتن شرایط محیطی نظیر وضعیت دریا، جریان آب و باد کارا می‌باشد. با به کارگیری مناسب‌تر تجهیزات و روشهای پاکسازی می‌توان از گسترش آلودگی و نفوذ آن به سواحل که پاکسازی آن بسیار سخت‌تر است جلوگیری به عمل آورد. این روشها شامل:

Booms –

Boom ها یا همان سدهای شناور، شامل بادبانی در بالای سطح آب و چتری در زیر آن بوده که به منظور جلوگیری از گسترش نفت و انحراف نفت شناور به نواحی با حساسیت کمتر به کار گرفته می‌شود. در اثر به کارگیری boom لایه نفتی متمرکز شده و ضخیمتر میگردد و در نتیجه بازیافت آن تسهیل می‌گردد.

Boom ها از چهار بخش کلی شکل گرفته‌اند:

- بخش بالای آب که به منظور جلوگیری از نفوذ امواج و تاثیر آن بر لایه نفتی در نظر گرفته شده است.
- بخش شناور که باعث شناور ماندن مجموعه بوم خواهد شد.
- بخش زیر آب که از نشت نفت از زیر boom جلوگیری می‌کند.
- بخش محافظ طولی که معمولا کابل و یا زنجیری است که در امتداد بوم قرار داشته و سبب تقویت آن در مقابل امواج و باد می‌گردد.

امواج، باد و جریان آب می‌تواند سبب آسیب رساندن به boom و تضعیف کارایی آنها شود. چنانچه ارتفاع موج بیش از یک متر و یا سرعت جریان بیش از یک گره در ساعت باشد، از کارایی boom ها تا حد بسیار زیادی کاسته می‌شود.

- موانع (barrier)

چنانچه پخش لکه نفتی در شرایطی صورت گرفت که امکاناتی از قبیل boom ها در محل وجود نداشت استفاده از سایر موانع برای جلوگیری از نفوذ و گسترش لایه نفتی توصیه می‌گردد. این موانع از مصالح مرسوم مانند چوب، لوله‌های پلاستیکی، بشکه‌های خالی نفت و یا لاستیک اتومبیل می‌توانند باشد. همچنین برای محافظت از مناطق حساس ساحلی می‌توان با استفاده از بولدوزر سد ماسه‌ای در برابر لایه نفتی و در مناطقی که احتمال رسیدن لایه نفتی به آن وجود دارد، ایجاد کرد.

- Skimmers

Skimmer وسیله‌ای است برای جمع‌آوری و بازیابی نفت از سطح آب. Skimmer ها می‌توانند در نقاط نزدیک به ساحل و یا در نقاطی دورتر و با کنترل از کشتی به کار گرفته شوند. در Skimmer ها با استفاده از یک کمربند ممتد از جاذب، نفت از سطح آب جمع آوری می‌شود و به درون مخازن مخصوصی هدایت می‌شود یا نفت شناور از روی یک سد به درون چاهکی سرریز و از آن پمپاژ می شود و یا ممکن است نفت موجود در سطح آب به درون مخازنی مکیده شود. میزان کارایی skimmer ها نیز تا حد زیادی متاثر از شرایط آب و هوایی است و تنها برای مقادیر کم نفت در لنگرگاهها و آبهای کم عمق کاربرد دارد. سه نوع متداول skimmer عبارتند از:

Weir skimmer

suction skimmer

Oleophilic skimmers

- جاذبها

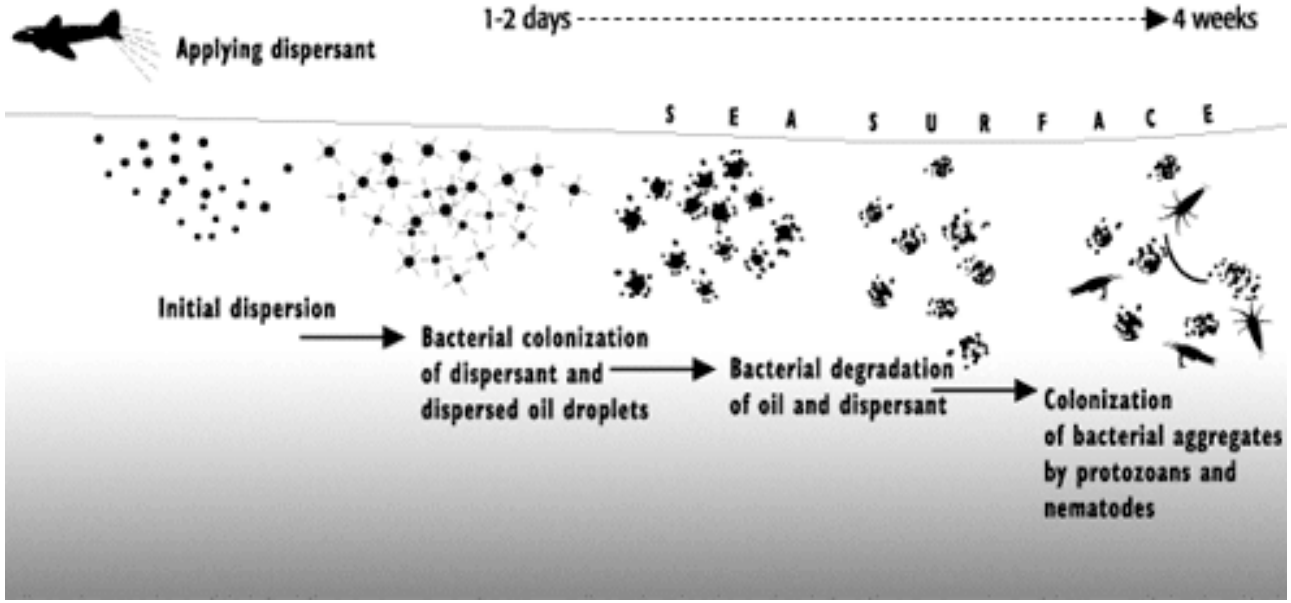
جاذبها موادی هستند که از طریق مکانیزمهای جذب و یا جذب سطحی قادر به جمع آوری نفت پخش شده در سطح آب می‌باشند. در مکانیزم جذب، نفت به درون منافذ مواد نفوذ کرده و توسط آن جذب میگردد در حالیکه در مکانیزم جذب سطحی نفت جذب سطح این مواد شده و قادر به نفوذ در منافذ آن نمی‌باشد. از جاذبها برای جمع آوری نفت باقیمانده در سطح آب و یا در مناطقی که امکان دسترسی skimmer ها وجود ندارد می‌توان استفاده کرد. جاذبها شامل سه دسته مواد طبیعی آلی، مواد طبیعی غیرآلی و مواد مصنوعی هستند.

- ✓ جاذبهایی که از مواد طبیعی آلی ساخته شده‌اند می‌توانند ۱۵-۳ برابر وزن خود نفت را جذب کرده و همچنان روی آب باقی بمانند. اما این دسته علاوه بر نفت آب را هم می‌توانند جذب کنند و این سبب می‌شود که پس از مدتی در آب غرق شوند، موادی مانند خاک اره از این قبیل مواد می‌باشند. جمع آوری آنها از سطح آب مشکل بوده و هزینه و زمان انجام کار در این روش بالا می‌باشد.
- ✓ از جاذبهایی که از مواد طبیعی غیر آلی استفاده می‌کنند می‌توان رس، پرلیت، ورمیکولیت، پشم، ماسه و خاکستر آتشفشان را نام برد. این مواد قادر به جذب نفت به میزان ۲۰-۴ برابر وزن خود هستند.
- ✓ جاذبهایی که به صورت مصنوعی و توسط انسان ساخته می‌شود تا ۷۰ برابر وزن خود می‌توانند نفت جذب کرده و بر روی آب باقی بمانند. جنس آنها معمولا از فیبرهای نایلونی و یا پلی‌اتیلن می‌باشد.

مهمترین عیب بکارگیری جاذبها این است که پس از استفاده، خود یک ماده زائد محسوب می‌گردد و باید به روش مناسبی دفع گردد.

- مواد شیمیایی پخش کننده

در کنار استفاده از روشهای مکانیکی که به آنها اشاره شد استفاده از روشهای شیمیایی و بیولوژیکی به منظور پاکسازی هر چه بهتر نفت جایگاه ویژه‌ای دارد. این روش مبتنی بر اسپری مواد شیمیایی پخش کننده بر روی لکه نفتی از طریق هواپیما یا کشتی است. با استفاده از این مواد فرایند امولسیون شدن لکه نفتی در آب تسریع گردیده و لایه نفتی به ذراتی معلق در ستون آب تبدیل می گردد. این ذرات توسط اموج و یا باد به نقاطی دیگر حمل می‌شوند و سطح آب از لکه نفتی محو می‌شود. میزان اثر بخشی این مواد به ترکیب نفت بستگی دارد. نفت خام سنگین و یا نفت هوازده در اثر به کارگیری این مواد تغییر محسوسی پیدا نمی‌کنند. همچنین شرایط دیگر مانند شوری و دمای آب نیز بر اثر بخشی این مواد تاثیرگذار است. البته استفاده از این مواد با دشواریها و معایب همراه است. یکی از محدودیتها کاربرد کشتی یا هواپیماهای مناسب برای اسپری بخش بزرگی از نفت است. همچنین ثابت شده است برخی از این ترکیبات سمی هستند و خود خسارات و پیامدهای زیست محیطی بیشتری از نفت خام را به دنبال دارند. در سالهای اخیر مواد پخش کننده غیر سمی زیادی عرضه شده و اساس این مواد برای مقادیر کم نفت تازه کاربرد دارند.



- عوامل بیولوژیکی

فرایند طبیعی تجزیه باکتریایی گاها با سرعت کمی پیش می‌رود و به زمان طولانی نیاز دارد. در این روش موادی مغذی (نیتراتها و فسفاتها) به علاوه برخی آنزیمها و یا میکروارگانیزمهایی که سرعت تجزیه باکتریایی نفت را افزایش می‌دهند به کار گرفته می‌شوند. اصولا همه اجزای نفت قابلیت تجزیه توسط باکتریها را دارا می‌باشند. تجزیه بیولوژیکی نفت فرایندی طبیعی است که زمان آن بسته به نوع نفت و شرایط محیطی می‌تواند بسیار زیاد یا کم باشد بطوریکه در برخی شرایط می‌تواند از ماهها و سالها به طول انجامد. افزودن نیتراتها و فسفاتها به لکه نفتی به منظور افزایش رشد میکروارگنیزمهای بومی نفت خوار روشی مرسوم در تسریع فعالیتهای بیولوژیکی محسوب می‌گردد. در این حالت روند رشد و نمو میکروارگانیزمها سرعت بیشتری پیدا کرده و تجزیه نفت با سرعت بسیار بیشتری ادامه پیدا می‌کند. در مواقعی که اقدام به معرفی میکروارگانیزمهای جدیدی به منطقه میشود بایستی دقت شود که میکروارگانیزمهایی مشابه میکروارگانیزمهای بومی انتخاب گردند چرا که در غیر این صورت رقابت ایجاد شده بین گونه‌های بومی و غیر بومی میکروارگانیزمها سبب از بین رفتن میکروارگانیزم غیر بومی خواهد شد.

- سوزاندن نفت در محل

برای سوزاندن نفت باید لایه نفتی روی آب به اندازه کافی ضخیم باشد. برای نیل به این منظور از boom های نسوز جهت جمع‌آوری و ضخیمتر کردن لایه نفتی استفاده می‌شود. عومل بسیار زیادی در تصمیم گیری به استفاده از این روش تاثیرگذار هستند. از آن جمله می‌توان به سرعت و جهت باد، قدرت امواج، ضخامت لکه نفتی و نوع نفت اشاره کرد. رهنمودهای مناسب جهت استفاده بهتر از این روش عبارتند از:

- سرعت باد کمتر از ۲۳ مایل بر ساعت
- ارتفاع امواج کمتر از ۱ متر
- حداقل ضخامت ۳-۲ میلیمتری لکه نفتی
- فاصله حداقل ۳ مایلی محل سوزاندن نفت تا محل سکونت انسانها

به دلیل آلودگی بسیار شدیدی که سوزاندن نفت برای هوا ایجاد می‌کند اغلب این روش توصیه نمی‌شود. در اثر سوزاندن ترکیبات آروماتیک که بسیار سرطانزا می‌باشد، دی اکسید کربن، مواد آلی فرار و بسیاری ترکیبات دیگر که بر سلامتی انسان و محیط زیست تاثیر منفی می‌گذارد وارد محیط آب و هوا خواهد شد.

- **پاکسازی نفت در ساحل**

انتخاب تکنیک مناسب برای سواحل به پارامترهایی نظیر نوع نفت منتشر شده، مشخصات ساحل و نرخ جریان آب در آن و نوع و حساسیت جوامع بیولوژیکی که تحت تاثیر آلودگی نفتی قرار می‌گیرند، بستگی دارد. تاثیر این پارامترها به شرح زیر است.

نوع نفت: نفت سبک تمایل بیشتری برای تبخیر شدن از خود نشان می‌دهد و بنابراین تمایلی به تجمع در منطقه‌ای به میزان زیاد ندارد. حال آنکه نفت سنگین به صورت لایه ضخیمتری شکل می‌گیرد و با آب مخلوط شده و mousse را شامل می دهد. چنانچه در معرض تابش نورخورشید قرار گیرند به گلوله‌های قیر و یا آسفالت تبدیل می‌شوند که به سختی از رسوبات و صخره‌ها جدا می‌شوند. نبابراین پاکسازی نفت سنگین بسیار دشوارتر از نفت سبک می‌باشد.

مشخصات ساحل و نرخ جریان آب در آن: ژئولوژی سواحل بسیار متنوع است. اما به طور کلی می‌توان آنها را به صخره‌ای، قلوه سنگی و ماسه‌ای طبقه‌بندی کرد. در سواحل صخره‌ای می‌توان از روش شستشو با فشار آب یا بخار آب استفاده کرد. در سواحل قلوه سنگی شستشوی نفت با جریان باریک و کم فشار آب برای مدت ۲-۳ روز تا جاییکه نفت در دریا پخش شود و برداشت لایه سطحی خاک با دست یا بولدوزر راه مبارزه در سواحل شنی می باشد.

نوع و حساسیت جوامع زیستی: جوامع زیستی در برخورد با آلودگی نفتی و روشهای پاکسازی متفاوت هستند. برخی از آنان آسیب جدی از این پدیده نمی‌بینند اما برای برخی از گونه‌ها امکان آسیب دیدگی بسیار طولانی مدت نیز وجود دارد. جانوران و گیاهان از ماهیت فیزیکی نفت متاثر می‌شوند به گونه‌ای که از تنفس، فتوسنتز و یا تغذیه آنها جلوگیری می‌شود.

شستشوی پرندگان و پستاندارن روشی برای رفع آلودگی از آنها می باشد ولی نتایج مشاهده شده نشان می دهند بسیاری از این جانداران بعد از شستشو و رفع آلودگی نیز از بین رفته و مردند.

قطع بخشهایی از گیاهان آلوده مثل شاخه های مانگروه ها یا نی ها نیز روشی معمول برای دور کردن آلودگی از منطقه و امکان جوانه زدن و رشد مجدد گیاهی است.

➢ فرایندهای طبیعی در پاکسازی نفت در ساحل

فرایندهای طبیعی که بر پاکسازی نفت تاثیرگذار هستند عبارتند از تبخیر، اکسیداسیون و تجزیه بیولوژیکی. فرایند تبخیر در نفتهای سبک فرایند غالب محسوب شده به طوریکه در ۱۲ ساعت اولیه نشت نفت، حدود ۵۰ درصد آن تبخیر شده و از سمیت نفت تا حد زیادی کاسته می‌شود. با انجام اکسیداسیون ترکیبات پیچیده و سنگین نفت به ترکیباتی سبکتر تبدیل می‌شوند و آن خود فرایند تبخیر و تجزیه آنها را تسهیل می‌نماید. برخی از باکتریهای موجود در آب دریا و یا نواحی ساحلی از ترکیبات نفتی به عنوان منبعی برای تغذیه خود استفاده می‌کنند. اگر چه در شروع نشت نفت به دلیل سمی بودن آن برای برخی از گونه‌های باکتریایی، از نرخ رشد آنها کاسته می‌شود اما به مرور زمان و با کمتر شدن میزان سمیت نفت در اثر تبخیر، برخی از باکتریها از این نفت به عنوان منبع غذایی استفاده می‌کنند.

روشهای فیزیکی در پاکسازی نفت در ساحل

روشهای فیزیکی رفع آلودگی نفتی از سواحل زمانبر هستند و نیاز به تجهیزات و نیروی کار فراوانی دارد. روشهای مرسوم عبارتند از :

رفع آلودگی به وسیله مواد جاذب

برخی از مواد جاذب مانند کاه و گیاهان بریده بریده شده، قادر به جذب نفت تا چندین برابر وزن خود هستند. از مزایای استفاده از این مواد این است که برای رفع آلودگی انواع ترکیبات نفتی قابل استفاده هستند . برای ساحل و موجودات زنده در آن خطری به دنبال ندارند. این روش به مواد جاذب و نیروی کار نسبتا زیادی نیاز دارد. پس از عملیات پاکسازی این پوششها که آلوده شده‌اند باید به گونه مناسبی دفع شوند. به طور کلی هر گونه پاکسازی حجم زیادی نخاله آلوده تولید می کند که قابل سوزاندن واستفاده نیستند و دفع آنها خود مشکلی ثانویه است.

شستشو با فشار آب

در عملیات شستشو از آب با فشار کم یا زیاد و یا آب سرد و گرم می‌توان استفاده نمود. استفاده از فشار زیاد سبب فرسایش بیشتر نواحی ساحلی و نفوذ نفت به شکافهای درون صخره‌ها و یا لایه‌های زیرین ساحل می‌گردد که می‌تواند آسیب جدی برای ارگانیزمهایی که در این لایه‌ها زندگی می‌کنند به دنبال داشته باشد. در مجموع این روش نسبتا کم هزینه است اگر چه به نیروی کار زیادی نیاز دارد.

استفاده از عملیات ماشینی مانند بولدزر

چنانچه نفت به لایه‌های زیرین ماسه نفوذ پیدا کند و یا به میان شکاف صخره‌ها برود، پاکسازی آلودگی نفتی بسیار دشوار می‌گردد. چنانچه نفت نفوذ چندانی در لایه‌های زیرین نداشته باشد، می‌توان با استفاده از عملیات ماشینی لایه‌های سطحی را شخم زد تا فرایند تبخیر و اکسیداسیون نفت تسریع گردد. اما چنانچه میزان نفوذ زیاد باشد بهتر است با استفاده از بولدزر مقداری از لایه سطحی را برداشت تا نفت لایه‌های زیرین در معرض تابش نور خورشید قرار گیرد و تبخیر شود. عملیات خاکی بر شکل طبیعی ساحل اثرات منفی داشته و سبب اختلال در زندگی گیاهان و جانورانی که در ساحل و رسوبات زندگی می‌کنند خواهد شد. عملیات بولدزری به منظور ایجاد حداقل اثرات تخریبی بر محیط زیست به نیروی آموزش دیده و ماهر خواهد دارد.

تعیین سطح آلودگی به نفت در یک منطقه

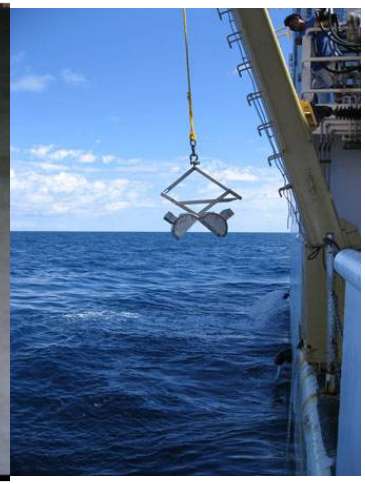
با توجه به خاصیت آبگریزی نفت و تمایل این ترکیبات به جذب توسط رسوبات، اندازه گیری میزان غلظت آلاینده های نفتی در رسوبات روشی متداول جهت اندازه گیری میزان آلوده در یک منطقه است. اگرچه غلظت این آلاینده ها در آب نیز معیاری جهت اندازه گیری آلودگی است اما با توجه به زمان ماند کمتر و غلظت بسیار ناچیز این مواد در آب اندازه گیری آنها در آب روشی متداول محسوب نمی گردد. در رسوبات نیز بررسی میزان غلظت آلاینده ها در ذرات ریزدانه متداول می باشد که این به دلیل تجمع بیشتر آلاینده ها در ذرات ریز نسبت به ذرات درشت دانه می باشد. تجمع بیشتر آلاینده ها در ذرات ریزدانه به دلیل سطح ویژه بالاتر این ذرات و در نتیجه تمایل بیشتر این ذرات به جذب سطحی آلاینده ها است. از اینرو رسوبات ریزدانه پس از عبور دادن از الک ۶۳ میکرون (<۶۳) پردازش شده و آماده قرائت می گردند.

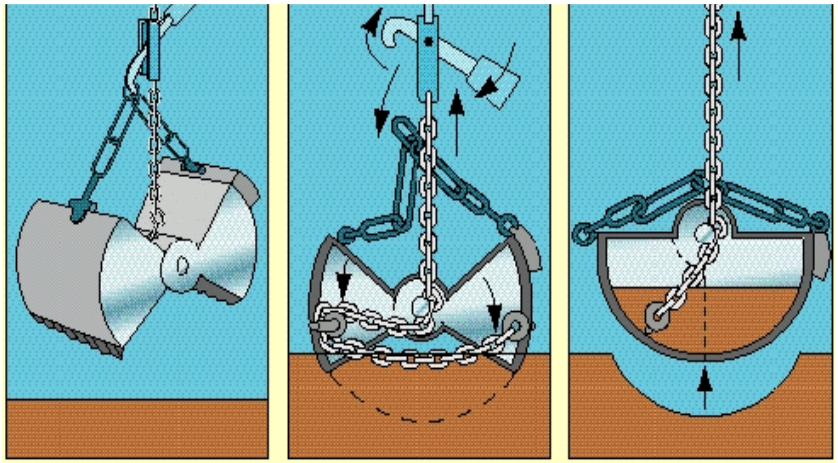
نمونه برداری از رسوبات دریایی به دو طریق انجام می گیرد:

۱- نمونه بردار چنگکی برای نمونه برداری از رسوبات سطحی

۲- نمونه بردار Core برای نمونه برداری از رسوبات عمقی

نمونه بردای چنگلی برای نمونه برداری از رسوبات سطحی با حداکثر عمق چند سانتیمتر مورد استفاده قرار می گیرد.



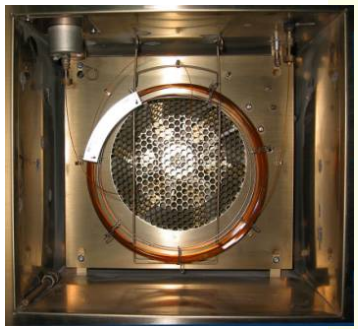


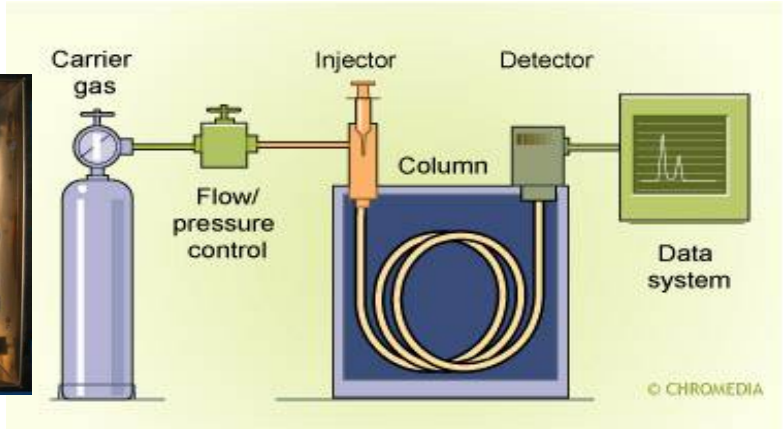
نمونه بردارهای Core برای نمونه برداری عمیق از رسوبات تا عمق چندین متر کورد استفاده قرار می گیرند.

روش آماده سازی نمونه ها، هضم و اندازه گیری هیدروکربنها براساس روشهای استاندارد مورد تایید انجمن حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) و با استفاده از دستگاه های معمول زیر انجام می گیرد.

❑ کروماتوگرافی گاز Gas Chromatography (GC)

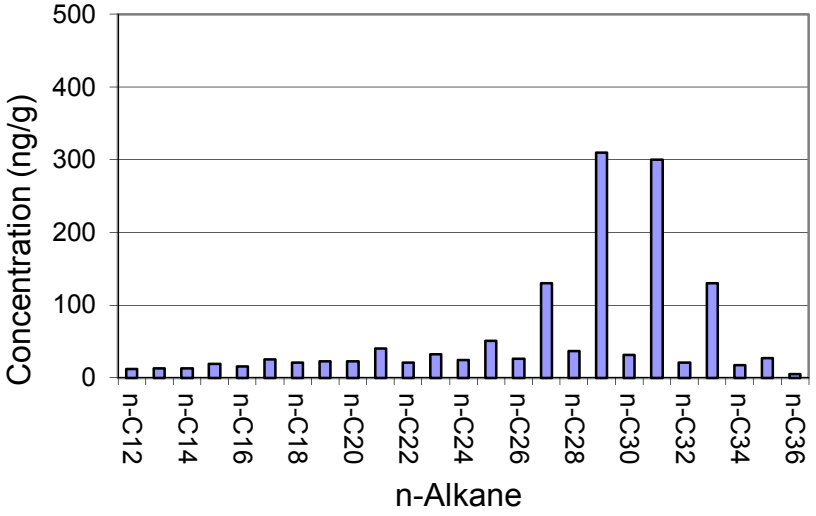
•کراماتوگرافی به معنی رنگ نگاری است. کروماتوگرافی گازی امروزه کاربرد گسترده ای دارد و روشی است که برای جداسازی، شناسایی و اندازه گیری اجزای ترکیب فرار در یک مخلوط مایع یا گازی بکار می رود. ترکیباتی که نقاط جوش نزدیک به هم دارند و جداسازی آنها به روش تقطیر مقدور نیست توسط GC قابلیت جداسازی و اندازه گیری را دارند. کروماتوگرافی گازی با در نظر گرفتن اینکه امکان جداسازی ترکیبات پیچیده را در حداقل زمان فراهم می کندیک تکنیک بسیارقوی به شمار می رود.کروماتوگرافی گازی یک روش فیزیکی جداسازی مواد داخل مخلوط از یکدیگر است. در این روش با تبدیل مخلوط مورد نظر به گاز و عبور آن از یک فاز ساکن اجزا سازنده اش از یکدیگر جدا می شوند. حاصل این جداسازی تعیین نوع و مقدار اجزا سازنده در مخلوط است. این روش بسیار سریع و ساده است و برای تشخیص ناخالصی های موجود در یک ماده فرار کاربرد دارد. شرط جداسازی یک مخلوط بوسیله روش کروماتوگرافی گازی آن است که نمونه مورد آزمایش فرار بوده و در حین حرارت و تبدیل شدن به گاز تجزیه نشود. این دستگاه از یک سیلندر حاوی گاز حامل، یک فلومتر برای تنظیم فشار گاز, دو محل تزریق نمونه، یک ستون که نقش اصلی جداسازی را بر عهده دارد، یک قسمت گرم کننده، دتکتور و رکوردر تشکیل شده است. نمونههای مورد آنالیز توسط سیستم تزریق به درون ستون وارد میگردند. عمل جداسازی اجزاء توسط ستون انجام میگیرد و سپس این اجزاء بوسیله فاز متحرک شسته شده و توسط دتکتور تشخیص داده می شوند. زمان بین تزریق نمونه وشستشوی هر جزءکه بر روی کروماتوگرام دیده می شود زمان بازداری یا Retention time نامیده می شود. جهت شناسایی مواد با GC از زمان بازداری که برای یک ماده تحت شرایط ثابت مقداری ثابت است استفاده می شود. پارامتر مهم دیگر در GC سطح زیر منحنی یا ارتفاع پیک است که از آنها برای اندازه گیری غلظت نمونه استفاده می شود.

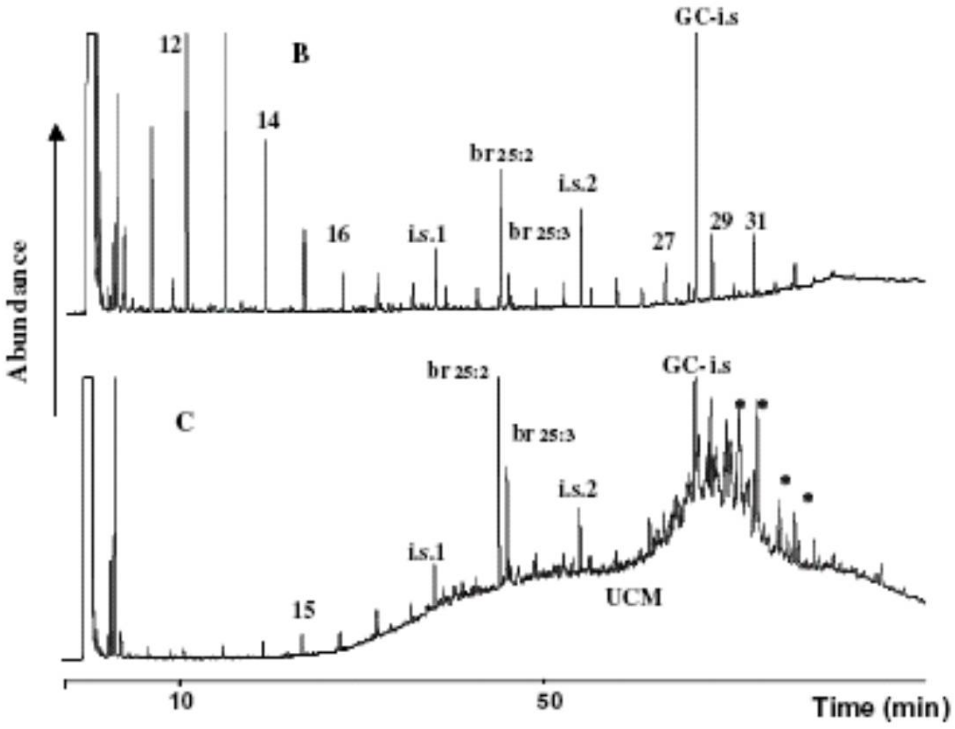




❑ کروماتوگراف گازی- طیف سنجی جرمی Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC-MS)

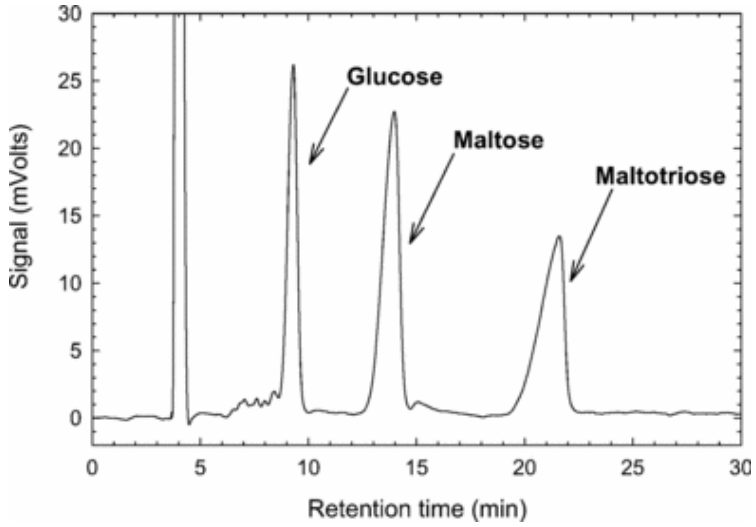
این دستگاه مجهز به کتابخانه ای است که قادر به شناخت کیفی و کمی ترکیبات شیمیایی فرار و نیمه فرار در نمونه های مجهول است. دستگاه کروماتوگراف گازی می تواند مجهز به انواع آشکارسازهای FID، ECD و NPD جهت آنالیز مواد آلی فرار و نیمه فرار مانند انواع هیدروکربن ها، سموم و آفت کشهای حاوی کلر و فسفر باشد.





❑ کروماتوگراف مایع با عملکرد بالا High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

در این روش جداسازی، فاز ساکن و فاز متحرک اغلب هردو مایع می باشند، اگرچه گاهی ممکن است فاز ساکن جامد باشد، فاز متحرک همیشه مایع است. موادی که به عنوان فاز متحرک در دستگاه HPLC کاربرد دارند شامل اتانل و پروپانول با هپتان و یا کلروفرم با هپتان می باشند. آنچه که باعث جداسازی مواد مختلف در طول ستون کروماتوگرافی می گردد، دو فاکتور مهاجرت مواد در نمونه اصلی با سرعت های متفاوت و پراکندگی مولکولهای هر جزء در طول ستون می باشد. جهت آشکار نمودن فاز متحرک (حلال) از آشکارسازهایی با قابلیت جذب نور UV استفاده می گردد. این دستگاه مجهز به آشکارسازهای ماورای بنفش با طول موج متغیر و فلورسانس است. اندازه گیری هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای (PAHs)، کلروفیل a,b، اکسین ها و گستره وسیعی از ترکیبات آلی و ....، با دستگاه HPLC قابل انجام است.



تعیین نوع آلودگی و سطح آن

به منظور تعیین سطح آلودگی اندازه گیری مجموع یکسری از ترکیبات هیدروکربنی چون **TPH** و **PAHs** و در صد وجود بخشهای محلول و نامحلول هریک روشی متداول می باشد.

- **میزان کل هیدروکربنهای نفتی (Total Petroleum Hydrocarbon (TPH))**

به مجموع همه هیدروکربنها که بالغ بر چند صد ترکیب متفاوت می باشد اطلاق می گردد. غلظت کل هیدروکربنهای نفتی معیاری مطلوب جهت اندازه گیری سطح آلودگی رسوبات به ترکیبات نفتی می باشد. Volkman در سال ۱۹۹۲ غلظت بیش از ۵۰۰ میکروگرم در گرم در رسوبات دریایی را به عنوان سطح آلودگی مزمن رسوبات به ترکیبان نفتی معرفی نمود. وی غلظت ۱۰ میکروگرم در گرم را نمایه رسوبات تمیز و غیرآلوده عنوان نمود.

- **میزان هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs))**

PAHs به مجموع هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای موجود در نفت خام اطلاق می گردد که شامل ترکیبات پیچیده از صدها هیدروکربن آروماتیک می باشد. این ترکیبات از احتراق و اکسیداسیون ناقص مواد آلی به ویژه سوختهای فسیلی حاصل از بلوغ حرارتی به وجود آمده و اصلی ترین هیدروکربنهای آلاینده و مخرب محیط زیست محسوب می گردند. این مواد سمی بوده می توانند باعث جهش ژنتیکی و ایجاد انواع سرطان در موجودات زنده گردند. رهنمود NOAA (**National Oceanic and Atmospheric Administration**) برای کیفیت رسوب غلظت مجموع این ترکیبات در محدوده بیش از ۴۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم وزن خشک را مبین آلودگی شدید رسوبات منطقه عنوان نموده در حالیکه مقادیر کمتر از ng/g ۱۰۰ بیانگر عدم آلودگی منطقه به ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای است. غلظت این ترکیبات در مناطق دست نخورده ای مثل قطب جنوب در حدود ۸–۲۸۰ میکروگرم در کیلوگرم وزن خشک مشاهده شده است.

تعیین منشاء آلودگیهای نفتی در رسوبات

هیدروکربنهای مشاهده شده در رسوبات دریایی به طور کلی می توانند از دو منشاء نفت بیولوژیکی (Biogenic) و یا نفت خام یا فسیلی (Petrogenic) باشند.

- ✓ تجزیه و سوختن مواد بیولوژیکی و مواد واکسی با منشاء گیاهان خشکی و سنتز هیدروکربنهای ناشی از فعالیت گیاهان، فیتوپلانکتونها، جانوران، باکتریها و جلبکهای بزرگ مقیاس و میکروسکوپی اصلی ترین منابع بیولوژیک ورود انواع هیدروکربنهای آلیافاتیک و آروماتیک به دریاها تلقی می گردند.
- ✓ نفت تولیدی بر اثر بلوغ حرارتی که از حوزه های نفتی طی فعالیتهای استخراج و بهره برداری تراوش یافته و همچنین هیدروکربنهای حاصل از سوخت ناقص نفت منابع عمده ورود نفت فسیلی به طبیعت محسوب می گردند.

هیدروکربنهای چه از منشاء بیولوژیکی و چه از منشاء فسیلی به محض ورود به دریا تحت تاثیر تغییرات فیزیکی (انحلال، انتقال، پخش، تبخیر و هوازدگی)، شیمیایی (اکسیداسیون و فتواکسیداسیون) و بیولوژیکی قرار گرفته و سرنوشت متنوعی را از سر خواهند گذراند تا در نهایت به دلیل خاصیت آبگریزی خود جذب محیطهای رسوبی گردند. در این حالت هیدروکربنهای نفتی ورودی به دریا با هیدروکربنهای زمینه ای از پیش موجود در محیط عمدتا با منشاء بیولوژیکی مخلوط می شود و ترکیبی بسیار پیچیده از هیدورکربنهای نفتی با منشاهای مختلف و درجات هوزادگی و تجزیه بیولوژیکی متفاوت ایجاد می‌کند. از اینرو در مطالعه وضعیت آلودگی رسوبات یک منطقه به آلاینده های نفتی تشخیص و تفکیک منشاء هیدروکربنهای مشاهده شده و تعیین سطح هوازدگی و تجزیه بیولوژیکی آلودگی مشاهد شده قسمت اصلی از این مطالعات را به خود اختصاص می دهد.

با تفکیک منبع آلودگی مشاهده شده در غلظت زمینه ای هیدروکربنهای نفتی رسوبات به این ترتیب امکان انجام اقدامات کنترلی و مقابله ای برای کاهش آلودگی به نحوه مطلوبی فراهم می گردد. برای این منظور استفاده از نشانگرهای زیستی روشی معمول در تعیین منشاء آلودگی مشاهده شده تلقی می گردد. به منظور تعیین منشاء نفت و نوع مواد آلی پایه تشکیل‌دهنده نفت، تاکنون مجموعه‌ای وسیع از نشانگرهای زیستی ارائه گردیده است.

نشانگرهای زیستی

نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها، فسیلهای مولکولی پیچیده‌ای هستند که از ارگانیسمهای زنده مشتق شده‌اند. ساختمان شیمیایی اصلی این پارامترها در طول مسیر تحول ماده آلی به نفت یا اصلا تغییر نکرده یا تغییرات اندکی داشته است. نشانگرهای زیستی یا بیومارکها می‌توانند در مورد نوع ماده آلی تشکیل دهنده هیدروکربن، شرایط محیطی رسوبی، بلوغ حرارتی نفت، درجه تخریب مولکولی و هوازدگی نفت، سیمای کانی‌شناسی و سن زمین‌شناسی منبع اطلاعات مفیدی در اختیار قرار دهند. بیومارکرها در برگیرنده تعدادی از ترکیبات هیدروکربنی شاخص اعم از استرانها، پریستان، فیتان، آلکانهای نرمال با تعداد اتمهای کربن متفاوت، هوپان و ترکیبات آرماتیک تشکیل دهنده PAHs می باشند. میزان غلظت، شکل پروفیل و درصد فراوانی این ترکیبات در نفت مشاهده شده در رسوبات و نسبت مابین آنها منشاء ترکیبات مشاهده‌ای، سطح هوازدگی و درجه تجزیه بیولوژیکی هیدروکربنهای نفتی مشاهده شده در رسوبات را نشان می دهد.

مطالعات گسترده انجام شده بر روی این پارامترها بیانگر محدوده تغییرات هر نشانگر در تعیین خصوصیات نفت می‌باشد. غیر از بیومارکرها پارامترهای دیگری معروف به پارامترهای غیربیومارکری وجود دارند که آنها نیز با توجه به طیف تغییرات، قرارگیری نفت ردیابی شده در یکی از گروه‌های موجود را نشان خواهند داد. به این ترتیب دانشمندان با استفاده از نشانگرهای زیستی مجموعه ای از شاخصها به شرح زیر برای ردیابی منشاء آلودگی مشاهده شده توسعه داده اند.

این شاخصها عبارتند از:

❑ تعیین هیدروکربن غالب یا آلکان نرمالی با بیشترین غلظت:

به اعتقاد Finley و Clark (۱۹۷۳) برای نمونه‌های نفتی (oily) این شاخص بر وجود غلظتهای بالا از آلکان ۱۸ کربنه (C18) تاکید دارد، در حالیکه حضور غلظتهای بالا از آلکانهای نرمال ۱۵، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ کربنه (C21, C19, C17, C15) شاخص حضور هیدروکربنهای ناشی از انواع مختلف جلبکهای دریایی بزرگ و میکروسکوپی است. فراوانی آلکانهای ۱۷ کربنه (C-17) در این میان شاخص پراکندگی هیدوکربنهای ناشی از سیانوباکترها و فیتوپلانکتونهای دریایی است. آلکانهای نرمال۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۹ کربنه (C29, C27, C25, C23) نیز شاخص گیاهان آوندی خشکی می‌باشد. در کل آلکانهای نرمال فرد با تعداد کربن کم بیانگر هیدروکربنهای ناشی از منشاء فیتوپلانکتونهای دریایی و هومولوگهای دراز زنجیر (n-C27 وn-C29 وn-C31) بیانگر نفت مشتق شده از گیاهان عالی خشکی هستند.

❑ نسبت هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد (LMW/HMW) :

ین 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 پارامتر فوق برای هیدروکربنهای با منشا نفت خام، پلانکتونها و جلبکها گزارش شده است در حالیکه این مقدار برای باکتریهای رسوبی، حیوانات دریایی، گیاهان رده بالا مقدار نسبی کمتری نشان داده است.

❑ 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.

❑ شاخص CPI:

این شاخص جهت بیان منشاء آلکانهای نرمال مشاهده شده در رسوبات بکار می‌رود. شاخص اولویت کربن بصورت تعریف می‌گردد. این شاخص برای هیدروکربنهای ناشی از نفت خام عددی در حدود ۱ است درحالیکه برای گیاهان آوندی و برای رسوبات غیرآلوده به نفتهای فسیلی در محدوده ۳ تا ۶ تغییر می‌نماید.

❑ نسبت آلکانهای با تعداد اتم کربن فرد به زوج (Odd/ Even):

آلکانهای نرمال نفت دارای تعداد متنوعی از اتمهای کربن می‌باشند. تعداد اتم کربن فرد نسبت به زوج برای نفت خام غلبه خاصی ندارد و در محدوده ۱ تغییر می‌کنند در حالیکه برای واکسهایی گیاهی، آلکانهای با زنجیره فرد ۸ تا ۱۰ برابر بیشتر از آلکانهای با زنجیره کربن زوج هستند. 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 پریستان به فیتان (Pri/Phy):

فراوانی نسبی این ترکیبات نسبت به سایر آلکانهای نفت بیانگر وجود منشاء نفتی یا بیولوژیکی هیدروکربنهای موجود در رسوبات می‌باشد. مقدار پایین این نسبت در محدوده ۰.۶ تا ۱ بیانگر وجود هیدروکربنهای نفتی در منطقه می‌باشد. در حالیکه میزان بالای آن در محدوده ۴/۱ تا ۷/۶ بیانگر حضور بیشتر پریستان در منطقه بوده و شاخص وجود هیدورکربنهای با منشا بیولوژیکی (ورودیهای پلانکتونی و باکتریایی) است.

تعیین میزان تخریب زیستی و سطح هوازدگی آلودگیهای نفتی در رسوبات

با ورود ترکیبات نفت به رسوب باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها کفزی به عنوان اصلی‌تری ارگانیسم‌های تجزیه کننده هیدروکربن‌های نفتی در محیط‌های آبی شروع به تجزیه و حذف این ترکیبات می کنند. این موجودات بصورت هوازی و بی‌هوازی و با سرعت‌های مختلف اقدام به تجزیه هیدروکربن‌های نفتی نموده و آن‌ها را به ترکیبات پایه یا مواد ساده‌تر تجزیه می‌نمایند. از آنجائی‌که میزان و ماهیت هیدروکربن‌های نفتی تجمع یافته در رسوبات، کاملا تحت تاثیر مشخصات منبع، شرایط محیطی و فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی از سرگذرانده است، تعیین سطح هوازدگی و درجه تخریب مولکولی هیدروکربن‌های مشاهده شده، تعبیری مناسب از تازگی نفت ورودی و یا وجود منابع دائمی یا دیرین ورود هیدروکربن‌های نفتی به منطقه در اختیار قرار خواهد داد. در این زمینه مجموعه‌ای گسترده از نشانگرهای زیستی توسعه داده شده‌اند. مجموعه شاخص‌ها و نسبت‌ها توسعه داده شده با استفاده از این نشانگرها جهت تعیین میزان هوازدگی و سطح تجزیه زیستی هیدروکربن‌های مورد استفاده قرار می گیرد. محدوده مشخص تغییرات این شاخصها به این ترتیب خصوصیات لکه نفتی مشاهده شده اعم تازگی یا عدم تازگی لکه نفتی، سطح تجزیه مولکولی و میزان هوازدگی هیدروکربن‌ها را نشان می دهد. از جمله این شاخصها:

- **نسبت هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد(LMW/HMW):** این شاخص به صورت نسبت غلظت مجموع آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن کم (<۲۰) به غلظت مجموع آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن زیاد (>۲۰) تعریف شده است. با توجه به حضور توامان هیدورکربن‌های سبک و سنگین در نفت خام، مقدار این پارامتر برای هیدروکربنهای با منشا نفت خام در محدوده ۱ گزارش شده است. از منظر وضعیت تازگی نفت در محیط، مقدار بالای این شاخص به عنوان نشانه وجود نفت تازه، شناخته می‌شود. نسبتهای نزدیک به یک برای این شاخص همراه با مشاهده غلظت بالای هیدروکربنهای آلیفاتیک محلول، تازگی هیدروکربنهای نفتی مشاهده شده در رسوبات را نشان می‌دهد.

- **شاخص نسبت‌های n-C17/Pristine وn-C18/Phytane:** پریستان و فیتان به عنوان آلکان‌های ایزوپرنوئید، آلیفاتیک‌های شاخه‌ای نفت محسوب می‌گردند. نسبت‌های این ترکیبات به آلکان‌های نرمال ۱۷ و ۱۸ کربنه به عنوان شاخصی مناسب جهت برآورد میزان تجزیه زیستی یا تخریب مولکولی هیدروکربن‌ها در رسوبات دریایی توسعه داده شده‌اند. با توجه به آنکه آلکان‌های نرمال ۱۷ و ۱۸ کربنه (n-C17, n-C18) ترکیباتی آسان تجزیه‌پذیر و ایزوپرنوئیدهای فیتان و پریستان ترکیبات با تجزیه‌پذیری نسبی کمتر می‌باشند میزان کم این شاخص‌ها بیانگر تجزیه یا تخریب مولکولی بالای هیدروکربن‌های مشاهده‌ای بوده در حالی‌که مقادیر بالای این شاخص‌ها گویای عدم تجزیه جدی و تخریب مولکولی ناچیز این ترکیبات می‌باشد.

- **میزان غلظت پارامتر UCMدر نمونه:** پارامتر UCM در واقع به مجموع ترکیبات نامحلول آلیفاتیک نفت اطلاق می‌گردد. فراوانی نسبی این پارامتر در رسوبات دریایی با میزان هوازدگی یا تجزیه‌زیستی هیدروکربن‌ها و وجود باقیمانده‌های نفتی رابطه مستقیم دارد. غلظت بالای UCMدر رسوبات بیانگر تجزیه باکتریایی و هوازدگی بالای هیدروکربن‌های نفتی در منطقه است در حالی‌که عدم حضور یا غلظت کم UCM از ویژگی‌های حضور نفت بیولوژیکی یا ورود نفت‌های تازه نشت یافته یا غیرهوازده به منطقه محسوب می‌گردد.

- **میزان غلظت پارامتر UCMدر نمونه:** پارامتر UCM در واقع به مجموع ترکیبات نامحلول آلیفاتیک نفت اطلاق می‌گردد. فراوانی نسبی این پارامتر در رسوبات دریایی با میزان هوازدگی یا تجزیه‌زیستی هیدروکربن‌ها و وجود باقیمانده‌های نفتی رابطه مستقیم دارد. غلظت بالای UCMدر رسوبات بیانگر تجزیه باکتریایی و هوازدگی بالای هیدروکربن‌های نفتی در منطقه است در حالی‌که عدم حضور یا غلظت کم UCM از ویژگی‌های حضور نفت بیولوژیکی یا ورود نفت‌های تازه نشت یافته یا غیرهوازده به منطقه محسوب می‌گردد.

- **نسبت هوازدگی (Weathering Ratio):** این نسبت به عنوان شاخص مشاهده نفت هوازده در رسوبات منطقه بصورت ارائه شده است. مقادیر کم این نسبت (۱-۰/۵) بیانگر عدم هوازدگی باقیمانده‌های نفتی مشاهده شده در رسوبات است در حالیکه مقادیر بالاتر آن (۵-۱۲) بیانگر هوازدگی بالای هیدروکربنهای نفتی مشاهده شده می‌باشد.

هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه ای (PAHs)

ترکیباتی متشکل از اتمهای هیدروژن و کربن هستند که در غالب زنجیره‌ای از حلقه‌های بنزنی (دو حلقه یا بیشتر) به هم متصل شده‌اند. این ترکیبات مهمترین آلاینده‌های محیط زیست محسوب شده و در دو دسته PAHs با وزن مولکولی کم (LMW) دارای سمیت حاد و PAHs با وزن مولکولی زیاد (HMW) تقسیم می‌گردند. تاثیرات مخدر PAHs موجود در رسوبات بر موجودات کفزی، ایجاد تومور در ماهیها تغذیه کننده از کف و ناهنجاریهای ظاهری، نقص در سیستم ایمنی و باوری موجودات آبزی می باشد. PAHها علیرغم آنکه تنها ۲٪ از حجم نفت را تشکیل می‌دهند مهمترین گروه از آلاینده‌های زیست محیطی مرتبط با نفت محسوب می‌گردند.

ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) مانند ترکیبات آلیافاتیک می توانند ناشی از:

- فعالیتهای طبیعی (natural sources)
- انسانی (anthropogenic sources) که خود شامل pyrolytic and petrogenic است

به محیط زیست وارد گردند. لکه‌های نفتی و نشت نفت خام، تخلیه فاضلابهای صنعتی و شهری و احتراق سوختهای فسیلی و خروجی اگزوز ماشینها و گازهای صنعتی منابع اصلی ورود انواع آلاینده های آروماتیک چند حلقه ای به محیط زیست می باشند.
این درحالیست که تولید زیستی و فراوردهای ثانویه آن و آتش سوزی جنگلها و تولید ترکیبات PAHsاز پیش سازهای بیولوژیکی در رسوبات دریایی منابع طبیعی ورود این هیدروکربنهای به محیط زیست تلقی می گردند.

PAHs ورودی به رسوبات نیز بسته به فرایند شکلگیری می تواند از منشاء:

۱- نفتی (pyrolytic)

۲- احتراقی (petrogenic)

۳- سنگهای رسوبی دریایی (diagenetic) و یا بیوژنیک (Biogenic)

باشند. که دو تای اول عمدتا ناشی از فعالیتهای انسانی وارد محیط زیست می شوند. به دلیل فرایندهای متفاوت شکل گیری ترکیبات آروماتیک در PAH های مشتق شده از نفت خام و PAHs ناشی از احتراق مواد سوختی، ماهیت ترکیبات مشاهده شده در این دو حالت، متفاوت از یکدیگر می‌باشد.

از آنجاکه هر دسته از این ترکیبات دارای مشخصات متفاوت و تاثیرات زیست محیطی مختلفی می‌باشند شناسایی منشاء آلاینده‌های حلقوی مشاهده شده در رسوبات همواره بخش مهمی از مطالعات مرتبط با آلاینده‌های نفتی را به خود اختصاص داده است. براساس مشخصات فیزیکی-شیمیایی هیدروکربنهای آروماتیک مشاهده شده و براساس روابط موجود نسبت به تعیین منشاء ترکیبات موجود اقدام می‌گردد