

اثر سطوح مختلف آلاینده‌های نفتی در یک خاک آهکی بر قابلیت پالایش فیزیکی هیدروکربن‌های نفتی

علی اصغر بسالت‌پور^{۱*} و محمد علی حاج عباسی^۱

چکیده

فرآیند پالایش فیزیکی، فن‌آوری نسبتاً نوینی برای پالایش خاک‌های آلوده سطحی است که در آن با بهینه‌سازی شرایط برای فعالیت ریزجانداران هوازی، اقدام به پاک‌سازی خاک می‌شود. در این پژوهش قابلیت پالایش فیزیکی یک خاک آهکی (Typic Calcargids) آلوده به هیدروکربن‌های نفتی که با سه نسبت وزنی ۱ به صفر، ۱ به ۱ و ۳ به ۱ (خاک آلوده: خاک غیر آلوده به ترتیب سطوح C_x ، C_1 و C_2) با خاک غیر آلوده مخلوط شده بود بررسی شد. نتایج نشان داد که در اثر تیمار پالایش فیزیکی، فعالیت میکروبی در همه سطوح آلودگی نسبت به تیمار شاهد (بدون پالایش فیزیکی) افزایش یافت. به شکلی که میزان کربن تولید شده به‌صورت CO_2 حاصل از تنفس میکروبی در سطوح C_1 ، C_2 و C_x به ترتیب ۱۹، ۲۵ و ۲۰ درصد بیشتر از نمونه‌های شاهد بود. بیش‌ترین کاهش غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) در پایان دوره مطالعاتی در سطح بالاتر آلودگی یعنی C_x مشاهده شد و کاهش حدود ۵۲ درصدی نسبت به غلظت اولیه در مقابل کاهش حدود ۲۱ درصدی در تیمار شاهد حاصل شد. همچنین در سطوح C_1 و C_2 نیز به ترتیب غلظت اولیه TPHs در تیمار پالایش فیزیکی حدود ۲۱ و ۲۴ درصد بیشتر از تیمار شاهد کاهش داشت. بر اساس نتایج این پژوهش به نظر می‌رسد که فرآیند پالایش فیزیکی (هوادهی و تأمین رطوبت مناسب) نقش موثری در افزایش فعالیت ریزجانداران خاک و کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی از خاک داشته و بنابراین روش پالایش فیزیکی می‌تواند به‌عنوان روشی موثر، اقتصادی و با اثرات جانبی ناچیز برای محیط زیست، جهت پالایش ترکیبات نفتی در سطح وسیع مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی‌های نفتی، پالایش فیزیکی، تنفس میکروبی، خاک آهکی و زیست پالایی

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

*: نویسنده مسول

مقدمه

خاک به همراه آب و هوا از اجزاء مهم محیط زیست به شمار می‌رود که علاوه بر این که محل زیست موجودات خشکی‌زی نظیر انسان می‌باشد، محیط منحصر به فردی برای زندگی موجودات مختلف دیگر هم چون گیاهان به شمار می‌آید. از سویی، خاک نقش مهمی در تعدیل و حفظ حیات دارد به شکلی که مثلاً با فراهم نمودن زمینه انحلال و انتقال املاح توسط آب از انباشتگی املاح و امکان ورود آن‌ها به زنجیره غذایی انسان جلوگیری می‌نماید. بر خلاف آب و هوا، آلودگی خاک از نظر ترکیب شیمیایی به آسانی قابل اندازه‌گیری نیست. به همین سبب است که یک خاک پاک سالم یا خالص به سادگی قابل تعریف نمی‌باشد (بای‌بوردی ۱۳۸۲). با این حال در صورتی که کارکرد طبیعی خاک دچار اختلال شده باشد می‌توان این اختلال را با کاهش در عملکرد محصول گیاهی، تغییر در ویژگی‌های ظاهری (نظیر تغییر رنگ)، فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک و ترکیب زه‌آب خاک مشاهده کرد (بسالت‌پور، ۱۳۸۶). ترکیبات نفتی از جمله آلاینده‌های آلی خاک می‌باشند که وقتی وارد خاک می‌شوند، این خصوصیات خاک را تحت تاثیر قرار داده و بنابراین به عنوان یکی از منابع مهم آلاینده خاک محسوب می‌گردند (اندرسون و همکاران، ۱۹۹۴).

از اواسط سال ۱۹۸۰ میلادی بود که از حضور آلاینده‌های نفتی در خاک به عنوان یک مساله بحرانی زیست محیطی در دنیا یاد شد. نشت نفت از لوله‌های انتقال، سرریز شدن مخازن نفت خام در پالایشگاه‌ها، تصادفات کانتینرهای حمل کننده نفت و مشتقات آن و جنگ‌هایی که متعاقب آن‌ها منابع نفت سوزانده می‌شوند، نظیر جنگ خلیج فارس در سال ۱۹۹۱، از جمله مهم‌ترین منابع آلودگی خاک‌ها به هیدروکربن‌های نفتی است (آپریل و سیمز، ۱۹۹۰). اما یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های حامیان محیط زیست افزودن آگاهانه پسماندها و ضایعات نفتی پالایشگاه‌های نفت به محیط زیست به‌ویژه خاک است. نمونه بارز و آشکار این عمل، رها سازی پسماندها و ضایعات پالایشگاه نفت تهران در دریاچه‌های آب خشک شده اطراف این پالایشگاه است.

حضور هیدروکربن‌های نفتی در خاک می‌تواند سبب بروز سمیت برای انسان‌ها و سایر موجودات زنده شده و موجبات آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی را نیز فراهم آورد (هرادی و پولارد، ۱۹۹۳). بنابراین از آن‌جا که این دسته از آلاینده‌های آلی، دوام بالایی در خاک دارند و وجود آن‌ها در خاک، خطر انتقال به منابع آب و ایجاد سمیت و بیماری برای انسان و سایر موجودات زنده را به دنبال دارد، باید به‌نحوی از محیط زیست حذف گردند (بسالت‌پور و همکاران، ۲۰۰۸). طیف وسیعی از فناوری‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی به منظور اصلاح و به‌سازی خاک‌های آلوده وجود دارد که در همه آن‌ها هدف حذف، کاهش و یا تثبیت آلودگی و جلوگیری از انتقال آن‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی است. از جمله این فناوری‌ها می‌توان به روش پالایش فیزیکی اشاره نمود.

پالایش خاک‌ها به روش فیزیکی با عناوینی نظیر زمین اصلاحی یا زمین درمانی^۱ و زمین کاربردی^۲ نیز شناخته می‌شود و فن‌آوری نسبتاً نوین پالایش خاک‌های سطحی است که از آن جهت کاهش غلظت ترکیبات آلاینده نفتی از طریق تخریب زیستی این ترکیبات استفاده می‌شود (حجازی و همکاران، ۲۰۰۳). در این فن‌آوری، خاک آلوده به‌طور کامل برداشت شده و به صورت یک لایه با ضخامت کم بر روی سطح زمین گسترده می‌شود و سپس از طریق هوادهی خاک آلوده به واسطه زیر و رو نمودن آن، تامین رطوبت کافی در خاک و گاهاً افزودن عناصر غذایی و مواد معدنی به خاک آلوده، فعالیت ریزجانداران هوازی تجزیه کننده نفت در خاک را تحریک می‌نمایند. حاصل این فرآیند تسریع و افزایش رشد و فعالیت ریزجانداران هوازی خاک، تجزیه و تخریب آلاینده‌های نفتی در خاک است (بسالت‌پور و همکاران، ۲۰۰۹). از جمله مزایای این فرآیند نسبت به سایر روش‌های پالایش موجود می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: سادگی طراحی سیستم و اجرای آن، نیاز به زمان کوتاه جهت پالایش (۶ ماه تا ۲ سال بر حسب شرایط آلودگی موجود)، هزینه بسیار اندک نسبت به

در کشور ما ایران نیز به سبب وجود منابع عظیم نفت، تعدد پالایشگاه‌ها، حمل و نقل و انتقال وسیع ترکیبات نفتی از محلی به محل دیگر، پژوهش‌های مختلفی در زمینه شناسایی نقاط آلوده به ترکیبات نفتی و راه‌کارهای رفع آلودگی انجام شده است اما تا کنون روشی موثر و در عین حال ساده و اقتصادی ارایه نشده است (بسالت‌پور و همکاران، ۲۰۰۸). بنابراین این پژوهش با هدف بررسی کارایی روش پالایش فیزیکی به عنوان روشی ساده و کم هزینه برای پالایش آلاینده‌های نفتی از خاک انجام گرفت. بررسی اثر این فرآیند بر فعالیت و تنفس ریزجانداران خاک نیز از دیگر اهداف این پژوهش بود.

مواد روش‌ها

جهت انجام این پژوهش، خاک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی از دریاچه‌ای که پسماندها و ضایعات نفتی پالایشگاه نفت تهران در آن رها می‌شود (روستای عظیم آباد در یک کیلومتری پالایشگاه با مختصات جغرافیایی $30^{\circ} 35'$ شمالی و $51^{\circ} 26'$ شرقی)، برداشت شد (خاک آلوده، سطح C_x). خاک غیر آلوده نیز از مزارع اطراف همان منطقه نمونه برداری شد. نمونه خاک‌ها پس از هواخشک شدن از الک ۴ میلی-متری عبور داده شدند و سپس جهت ایجاد سطوح مختلف آلودگی، خاک آلوده و خاک غیر آلوده با نسبت-های وزنی ۱ به ۱ (خاک آلوده: خاک غیر آلوده، سطح C_۱) و ۱ به ۳ (خاک آلوده: خاک غیر آلوده، سطح C_۳) که نماینده‌ای از غلظت این آلاینده‌ها در منطقه مطالعاتی می‌باشند، کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند. آنگاه جهت ایجاد همگنی و یکنواختی در خاک‌ها، هر یک از سطوح خاک مذکور به مدت ۲۱ روز در حد ظرفیت زراعی آبیاری و کاملاً زیرورو و مخلوط شدند. بدین صورت پس از گذشت ۲۱ روز نمونه‌ها جهت انجام آزمایش‌های اولیه آماده شدند.

در نمونه‌های خاک برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری، قابلیت هدایت الکتریکی (ECe) در عصاره گل اشباع، واکنش خاک در گل اشباع، فسفر قابل جذب به روش اولسن،

سایر روش‌های پالایش (۳۰ تا ۶۰ دلار برای پالایش هر تن خاک آلوده)، تسریع تخریب زیستی ترکیبات آلی در مناطق با سرعت تجزیه پایین، نیاز به حداقل امکانات و تجهیزات و افزودنی‌ها به خاک و حداقل اثرات جانبی بر محیط زیست (سازمان حفاظت محیط زیست امریکا، ۱۹۹۴).

هارمسن (۱۹۹۱) و حجازی و همکاران (۲۰۰۳) فرآیند پالایش فیزیکی را روشی موثر و در عین حال ساده و کم هزینه و اقتصادی جهت پالایش آلاینده‌های آلی به‌ویژه آلاینده‌های نفتی معرفی کردند. لیهی و کالول (۱۹۹۰) نیز تخریب زیستی آلاینده‌های نفتی به‌وسیله جمعیت‌های طبیعی ریزجانداران موجود در خاک‌های آلوده به این ترکیبات را یکی از ابتدایی‌ترین و ساده‌ترین روش‌های پالایش خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی و حذف این ترکیبات خطرناک از محیط زیست می‌دانند. بسالت‌پور و همکاران (۲۰۰۹) ضمن اشاره به نقش موثر اعمال تیمار پالایش فیزیکی بر برخی از ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک‌های آلوده به نفت، کاهش حدود ۵۰ درصدی غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs)^۱ پس از یک دوره ۴ ماهه را گزارش کردند. سیمز و سیمز (۱۹۹۹) میزان و سرعت سمیت‌زدایی و تخریب آلاینده‌های نفتی در خاک آلوده در پالایش فیزیکی را مستقیماً به شدت بهم‌زدن و زیرورو کردن خاک آلوده وابسته می‌دانند. سیمز و همکاران (۱۹۸۹) و پاپ و متیو (۱۹۹۳) برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک آلوده نظیر بافت خاک، چگالی ظاهری، هدایت هیدرولیکی، ظرفیت تبادل کاتیونی، میزان عناصر غذایی و نوع و تعداد ریزجانداران خاک را بر سرعت و میزان پالایش فیزیکی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی موثر دانستند. مارین و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش کردند که واکنش خاک (pH) به سبب اثر آن بر فعالیت ریزجانداران خاک در حین تجزیه و تخریب هیدروکربن‌های نفتی در روش پالایش فیزیکی، عاملی موثر در میزان و سرعت پالایش این دسته از آلاینده‌های آلی در خاک می‌باشد.

جدول ۲: غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) در خاک در سطوح مختلف آلودگی

سطح آلودگی	غلظت (میلی گرم بر کیلوگرم)
خاک غیر آلوده	<۵۰
سطح C _x	۱۰۴۲۳۳
سطح C _۱	۴۰۳۶۶
سطح C _۲	۶۹۷۶۶

برای بررسی امکان پالایش فیزیکی خاک‌های آلوده به نفت از هر یک از سطوح C_x، C_۱ و C_۲، نمونه خاک در ظروف فلزی با حجم تقریبی ۳۰۰۰۰ cm^۳ ریخته و در هوای آزاد برای مدت ۱۶ هفته تحت فرآیند پالایش فیزیکی قرار داده شدند. طی این مدت رطوبت خاک‌ها از طریق نمونه برداری مستقیم و تعیین رطوبت وزنی در آزمایشگاه کنترل و در حد ۰/۷ ظرفیت زراعی مزرعه نگه‌داشته شد. برای این منظور آبیاری به‌طور میانگین ۳ بار در هفته به گونه‌ای که آب از ته ظروف خارج نگردد انجام شد. پیش از هر دور آبیاری، خاک‌ها به‌طور کامل به‌وسیله بیلچه زیرورو می‌گشتند تا عملیات هوادهی به‌خوبی صورت گرفته و هر بار لایه‌ای جدید از خاک در معرض نور خورشید و هوا قرار گیرد. برای هر سطح آلودگی تیمار شاهد در شرایط کاملاً مشابه ولی بدون عملیات پالایش فیزیکی (هوادهی و تامین رطوبت بهینه) نیز در نظر گرفته شد. در انتهای دوره پژوهش از هر تیمار و در هر سطح آلودگی، نمونه خاک در ۳ تکرار گرفته شد و غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی به‌روش سوکسله تعیین گشت.

جهت انجام مطالعات تنفس میکروبی از هر یک از سطوح مختلف آلودگی (C_x، C_۱ و C_۲) در تیمار پالایش فیزیکی و هم‌چنین از نزدیک سطح خاک در تیمار شاهد نمونه خاک گرفته شد. سپس از هر یک از نمونه خاک‌ها، ۵۰ گرم توزین و در ظروف مخصوص تنفس میکروبی ریخته شد. آنگاه به هر یک از خاک‌ها تا ۰/۷ ظرفیت زراعی آب مقطر افزوده شد. به‌منظور جمع‌آوری CO_۲ تولید شده طی فرآیند تنفس میکروبی ریزجانداران خاک در هر یک از ظروف، یک لوله آزمایش حاوی ۲۰ میلی-لیتر سود یک نرمال قرار داده و درب ظروف محکم بسته

شدیم و پتاسیم قابل جذب به روش عصاره‌گیری با استات آمونیوم، نیتروژن کل به روش کلدال و آهک به روش تیتراسیون با سود تعیین شد. به‌منظور تعیین غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) و نیز برخی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)^۱ در خاک، ابتدا عصاره‌گیری به روش سوکسله با نسبت مساوی آن-هگزان و دی‌کلرومتان انجام شد (کریستوفر و همکاران، ۱۹۸۸). سپس با استفاده از دستگاه GC^۲ و به روش ۸۳۱ سازمان حفاظت محیط زیست امریکا (۱۹۸۴) غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی و برخی از هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای موجود در خاک تعیین شد (جدول‌های ۱ و ۲).

جدول ۱: غلظت برخی از هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک (PAHs) در خاک آلوده

غلظت (میلی گرم بر کیلوگرم)	PAHs
۴۲	Naphthalene
۵۰	Acenaphthylene
۳۱	Phenanthrene
۲	Anthracene
۲۶	Fluoranthene
۵۰	Flourene
۱۸	Pyrene
۵۰	Chrysene
۵۰	Benzo[k]fluoranthene
۵۰	Benzo[b]fluoranthene
۵۰	Benzo [a]antrecene
۴۳	Benzo[a]pyrene
۴۲	Benzo[e]pyrene
۷	Benzo[g,h,i]perylene
۵۰	1-methyl phenanthrene
۲۱	2-methyl phenanthrene
۵۰	Indeno

ی.ن: نمایان‌گر عدم تشخیص وجود ترکیب مورد نظر در عصاره نفت خاک آلوده توسط دستگاه GC است.

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2. Gas Chromatograph

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در سطوح مختلف آلودگی پیش از اعمال تیمار پالایش فیزیکی اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.

این نتایج نمایان‌گر آن است که احتمالاً واکنش خاک (pH) و غلظت عناصر در خاک، عوامل محدود کننده‌ای برای فعالیت ریزجاندانان تجزیه کننده آلاینده‌های نفتی در خاک طی فرآیند پالایش فیزیکی نبوده‌اند. دایبل و بارتا (۱۹۷۹) و مارین و همکاران (۲۰۰۵) نیز دامنه‌ای از pH حدود ۷ تا ۷/۸ را مناسب برای فعالیت ریزجاندانان تجزیه کننده آلاینده‌های نفتی در خاک گزارش نمودند. از سوی دیگر هدایت الکتریکی بالای خاک در سطوح مختلف آلودگی به‌ویژه سطح Cx، ممکن است سبب بروز محدودیت برای فعالیت ریزجاندانان خاک و لذا تجزیه و تخریب آلاینده‌های نفتی شده باشد (جدول ۳). وارد و براک (۱۹۷۸)، بالبا و همکاران (۱۹۹۸) نیز به اثر معنی‌دار شوری خاک بر امکان پالایش ترکیبات نفتی در خاک اشاره کردند.

نوع و غلظت ترکیبات نفتی در خاک به‌ویژه ترکیبات نفتی با وزن مولکولی کم نیز اثر بسزایی بر میزان و شدت پالایش زیستی آلاینده‌های نفتی در خاک دارد (دل آرکو و دفرانکا، ۲۰۰۰).

شد. سپس ظروف در دستگاه انکوباتور به مدت یک هفته و در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. پس از دوره انکوباسیون لوله‌های آزمایش از داخل ظروف تنفس میکروبی خارج و محتویات آن‌ها در داخل ارلن مایر ریخته شد. سپس به هر یک از نمونه‌ها ۱۰ میلی‌لیتر کلرید باریوم ۱۰ درصد و ۵ تا ۱۰ قطره معرف فنل فتالین افزوده و محتویات ارلن مایرها با اسید سولفوریک ۰/۲۵ نرمال تیترا شد. در نهایت میزان میلی-گرم کربن تولید شده به‌صورت CO_2 طی فرآیند تنفس میکروبی بر حسب میزان اسید مصرفی محاسبه گردید (آلف، ۱۹۹۵). برای تجزیه آماری داده‌ها از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح پایه‌ای بلوک کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین‌ها به‌روش LSD با استفاده از نرم‌افزار آماری SAS و برای رسم نمودارها نیز از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

خصوصیات خاک در سطوح مختلف آلودگی

پژوهش‌های بسیاری به نقش موثر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی بر امکان و سرعت پالایش فیزیکی این خاک‌ها اشاره دارند (سیمز و همکاران ۱۹۸۹، والورس و همکاران ۲۰۰۳، بسالت پور و همکاران ۲۰۰۹). به همین سبب برخی از

جدول ۳: برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

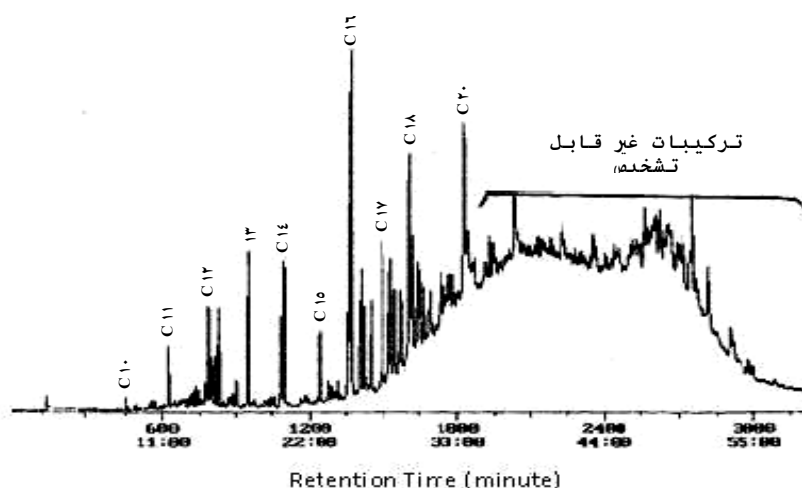
ویژگی	خاک غیر آلوده	سطح Cx	سطح C _۱	سطح C _۲
رس (%)	۲۶	۲۲	۲۳	۲۰
آهک معادل (%)	۲۹/۵	۲۴/۵	۲۳/۷۵	۲۰/۵
مواد آلی (%)	۰/۹۹	۱۰/۲۳	۴/۶۸	۷/۴۹
نیترژن کل (%)	۰/۰۸	۱/۲۲	۰/۶۳	۰/۸۷
pH	۷/۸	۶/۹	۷/۷	۷/۱
قابلیت هدایت الکتریکی (dS m^{-1})	۷/۴	۹/۸	۷/۸	۸/۱
فسفر قابل عصاره گیری (mg kg^{-1})	۴۵	۱۵۰	۷۳/۵	۱۲۳/۵
پتاسیم قابل عصاره گیری (mg kg^{-1})	۲۱/۵	۴۴/۸	۲۵/۰	۲۸/۲
سدیم قابل عصاره گیری (mg kg^{-1})	۱۵	۳۱	۱۸	۲۶

تنفس میکروبی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان کربن آزاد شده در خاک به‌صورت CO_2 طی فرآیند تنفس میکروبی در تیمارهای مختلف پالایش فیزیکی و تیمار شاهد (بدون عملیات پالایش فیزیکی) در شکل ۲ آمده است. با توجه به این شکل مشخص است که میزان فعالیت و تنفس میکروبی در خاک طی فرآیند پالایش فیزیکی در همه سطوح آلودگی بیشتر از نمونه‌های شاهد بود. میزان کربن تولید شده به‌صورت CO_2 طی فرآیند تنفس میکروبی در تیمار پالایش فیزیکی در سطوح آلودگی C_1 ، C_2 و C_x به‌ترتیب ۱۹، ۲۵ و ۲۰ درصد بیشتر از نمونه‌های شاهد بود. به‌نظر می‌رسد که اعمال تیمار پالایش فیزیکی (زیرورو نمودن خاک و تامین رطوبت مناسب برای فعالیت ریزجانداران خاک) در افزایش فعالیت تنفس میکروبی در خاک اثر مثبتی داشته است (هوسیان و همکاران، ۱۹۹۹). از سوی دیگر میزان افزایش تنفس میکروبی در تیمارهای پالایش فیزیکی نسبت به تیمار شاهد در سطح C_2 ، بیشتر از سطوح C_1 و C_x بود. به‌نظر می‌رسد که غلظت پایین‌تر آلاینده‌های نفتی در این سطح نسبت به سطح C_x و لذا اثر سمیت کم‌تر این آلاینده‌ها بر فعالیت ریزجانداران خاک از یک سو و سوبسترای بیشتر برای فعالیت آن‌ها در این تیمار نسبت به تیمار C_1 از سوی دیگر، عوامل اصلی فعالیت بیشتر ریزجانداران خاک در این سطح نسبت به دو سطوح دیگر بوده باشد (هوسیان و همکاران، ۱۹۹۹).

بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی و برخی از ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک در این پژوهش نیز نمایان‌گر آن است که اگرچه بخش عمده‌ای از ترکیبات نفتی موجود در خاک، ترکیباتی پیچیده و غیر قابل تشخیص توسط دستگاه GC بوده است (شکل ۱) اما ترکیبات سبک نفتی با قابلیت تبخیرپذیری و تجزیه زیستی نظیر ترکیبات نفتی با تعداد کربن کم و و برخی هیدروکربن-های آروماتیک چندحلقه‌ای تجزیه پذیرتر مانند نفتالن نیز غلظت نسبتاً بالایی در خاک داشته‌اند (شکل ۱ و جدول ۱). بنابراین با توجه به این‌که فرآیند پالایش فیزیکی اثر بیشتری بر حذف ترکیبات سبک و تجزیه پذیر نفتی دارد (مارین و همکاران ۲۰۰۵)، به‌نظر می‌رسد که روش پالایش فیزیکی بتواند نقش موثری بر پالایش و کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی در خاک‌های مورد مطالعه داشته باشد.

در پژوهش‌های مشابه دیگر والورس و همکاران (۲۰۰۳) نیز برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک آلوده نظیر بافت خاک، آب قابل دسترس، درجه حرارت خاک، قابلیت دسترسی عناصر غذایی و جمعیت ریزجانداران خاک را بر سرعت و میزان زیست پالایی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی موثر دانستند. مارین و همکاران (۲۰۰۵) نیز میزان عناصر غذایی، نوع و میزان جمعیت ریزجانداران خاک و نسبت اختلاط خاک آلوده با خاک غیر آلوده را عواملی اثرگذار بر تجزیه و تخریب آلاینده‌های نفتی در خاک گزارش نمودند.



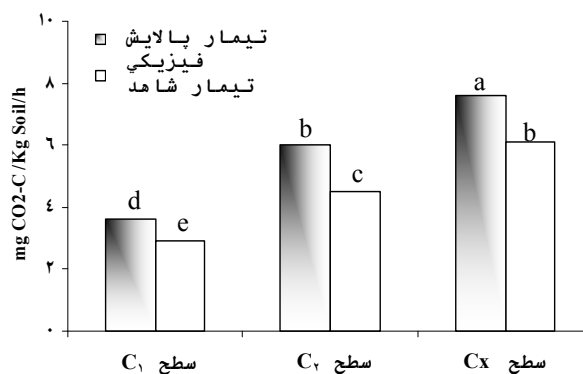
شکل ۱: آنالیز هیدروکربن‌های نفتی موجود در خاک آلوده به‌وسیله دستگاه GC در ابتدای دوره آزمایشی

در خاک که قابلیت دسترسی زیستی پایین‌تری دارند، تنفس میکروبی کاهش یافت.

پالایش آلاینده‌های نفتی

نتایج حاصل از تجزیه واریانس قابلیت پالایش خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی در سطوح مختلف آلودگی C_1 ، C_2 و C_x به روش فیزیکی در مقایسه با تیمار شاهد (بدون عملیات پالایش فیزیکی) و غلظت اولیه TPHs (پیش از شروع دوره مطالعاتی) در جدول ۴ آمده است. با توجه به این جدول مشخص است که نوع روش پالایش (تیمار پالایش فیزیکی و تیمار شاهد بدون عملیات فیزیکی) و سطح آلودگی (سطوح C_1 ، C_2 و C_x) در میزان کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی اثر گذار بوده و در سطح یک درصد آزمون LSD معنی‌دار شده است.

مقایسه میانگین غلظت باقی‌مانده TPHs پس از اعمال تیمار پالایش فیزیکی در مقایسه با تیمار شاهد و غلظت اولیه TPHs نمایان‌گر آن است که در مجموع تیمارها، اعمال تیمار پالایش فیزیکی سبب کاهش بیشتری در غلظت اولیه TPHs گردیده است (جدول ۵). اگرچه در مجموع تیمارها در تیمار شاهد نیز غلظت TPHs کاهش یافته و اختلاف معنی‌داری بین غلظت TPHs باقی‌مانده در این تیمار و غلظت اولیه دیده می‌شود، با این حال اعمال تیمار پالایش فیزیکی در مجموع سطوح آلودگی، نقش بیشتری در کاهش غلظت این آلاینده‌ها داشته است. به شکلی که کاهشی حدود ۴۲ درصدی غلظت TPHs در مجموع سطوح آلودگی دیده شد. درحالی‌که در تیمار شاهد تنها کاهش حدود ۱۹ درصدی غلظت این آلاینده‌ها در خاک نسبت به غلظت اولیه حاصل شد (جدول ۵).



شکل ۲: مقایسه میانگین میزان کربن تولید شده به صورت CO_2 طی فرآیند پالایش فیزیکی با تیمار شاهد (بدون عملیات فیزیکی) در سطوح C_1 (نسبت وزنی ۱:۱)، خاک آلوده: خاک غیر آلوده، C_2 (نسبت وزنی ۱:۳)، خاک آلوده: خاک غیر آلوده و C_x (خاک آلوده).

ریفالدی و همکاران (۲۰۰۶) نیز افزایش معنی‌دار تنفس میکروبی در همه تیمارهای زیست پالایی خاک‌های آلوده به نفت را گزارش نمودند. اندرسون (۱۹۸۹) اندازه‌گیری تنفس میکروبی را شاخصی مناسب جهت بررسی فعالیت میکروبی در خاک و نیز میزان و شدت معدنی شدن ترکیبات آلی در خاک دانست. سایدکوی و آدامز (۲۰۰۱) بیان داشتند در خاک‌هایی که در شرایط طبیعی به ترکیبات نفتی آلوده بودند و مدت طولانی از آلودگی آن‌ها می‌گذشت، ریز جانداران خاک در کم‌تر از ۲ روز با شرایط آلودگی موجود سازگار شده و فعالیت آن‌ها افزایش یافت. مارین و همکاران (۲۰۰۵) نیز به میزان تنفس میکروبی بیشتر در خاک طی ماه‌های ابتدایی دوره پالایش فیزیکی آلاینده‌های نفتی اشاره داشته و بیان نمودند که به تدریج با تجزیه و تخریب ترکیبات نفتی و باقی‌ماندن برخه‌های سنگین‌تر TPHs

جدول ۴: نتایج تجزیه واریانس قابلیت پالایش فیزیکی سطوح مختلف آلودگی در مقایسه با تیمار

شاهد و غلظت اولیه TPHs

منبع تغییرات	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات (MS)
روش پالایش	۲	۲۲/۳۱**
سطح آلودگی	۲	۲۹/۹۱**
روش پالایش × سطح آلودگی	۴	۳/۷۵**
خطا	۱۸	۰/۵۲

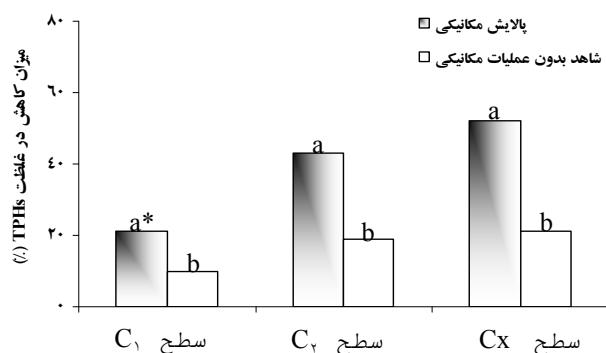
** اختلاف معنی‌دار آماری در سطح یک درصد آزمون LSD

جدول ۵: مقایسه میانگین میزان کاهش غلظت TPHs در تیمار پالایش فیزیکی با تیمار شاهد و غلظت اولیه TPHs

غلظت باقی‌مانده	
تیمار	غلظت باقی‌مانده
پالایش فیزیکی	۴/۳ ^{c*}
شاهد (بدون عملیات فیزیکی)	۶/۰۲ ^b
غلظت اولیه TPHs در شروع دوره	۷/۴۴ ^a

*حروف غیر مشابه نمایانگر اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵٪

آزمون LSD است.



شکل ۳: مقایسه میزان کاهش غلظت TPHs طی فرآیند پالایش فیزیکی نسبت به غلظت اولیه با تیمار شاهد (بدون عملیات فیزیکی) در سطوح C_۱ (نسبت وزنی ۱:۱، خاک آلوده: خاک غیرآلوده)، C_۲ (نسبت وزنی ۱:۳، خاک آلوده: خاک غیرآلوده) و C_x (خاک آلوده)

* نمودارها با حداقل یک حرف مشترک، فاقد اختلاف آماری در سطح ۵٪ آزمون LSD هستند.

در سطح C_۱ اختلاف معنی‌داری بین کاهش غلظت TPHs طی فرآیند پالایش فیزیکی با تیمار شاهد دیده شد، اما میزان کاهش غلظت این آلاینده‌ها نسبت به تیمار شاهد در مقایسه با دو سطح دیگر کم‌تر بود (شکل ۳). به شکلی که تنها کاهشی حدود ۲۱ درصدی غلظت آلاینده‌های نفتی در خاک نسبت به تیمار شاهد دیده شد. به نظر می‌رسد که غلظت کمتر این آلاینده‌ها در این سطح (جدول ۲) و لذا سوبسترای پایین‌تر لازم برای فعالیت ریزجانداران خاک از یک سو و تجزیه و تخریب سریع آلاینده‌های نفتی تجزیه پذیرتر در همان

مقایسه درصد کاهش غلظت TPHs در تیمار پالایش فیزیکی با تیمار شاهد نسبت به غلظت اولیه این ترکیبات در هر یک از سطوح آلودگی به صورت جداگانه نیز در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به این شکل مشخص است که اعمال تیمار پالایش فیزیکی سبب کاهش بیشتر غلظت TPHs نسبت به تیمار شاهد شده است. بیشترین میزان کاهش غلظت این آلاینده‌ها طی فرآیند پالایش فیزیکی در سطح C_x مشاهده شد (شکل ۳). به شکلی که به نظر می‌رسد عملیات هوادهی و آبیاری در حد ظرفیت زراعی که سبب ایجاد شرایط بهینه و افزایش فعالیت و تنفس ریزجانداران خاک در این سطح نسبت به تیمار شاهد شده است (شکل ۲) سبب کاهش حدود ۵۲ درصدی نسبت به غلظت اولیه TPHs شد در حالی که در تیمار شاهد تنها کاهش حدود ۲۱ درصدی غلظت این آلاینده‌ها دیده شد (شکل ۳).

در سطح C_۲ نیز میزان کاهش غلظت TPHs در تیمار پالایش فیزیکی حدود ۲۴ درصد بیشتر از تیمار شاهد بود (شکل ۳). به نظر می‌رسد که ایجاد شرایط تهویه مناسب‌تر در خاک‌های آلوده و هوادهی از طریق زیوررو نمودن مکرر خاک و لذا فراهم آوردن اکسیژن لازم جهت فعالیت ریزجانداران هوازی خاک از یک سو (هوسیان و همکاران، ۱۹۹۹) و ایجاد شرایط بهینه رطوبتی در خاک جهت فعالیت بیشتر این ریزجانداران در خاک از سوی دیگر (مارین و همکاران، ۲۰۰۵)، سبب

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که اعمال تیمار پالایش فیزیکی در همه سطوح آلودگی (C_1 ، C_2 و C_x) سبب افزایش میزان فعالیت و تنفس میکروبی نسبت به تیمار شاهد (بدون عملیات پالایش فیزیکی) شد که این افزایش در تیمار پالایش فیزیکی در سطح C_2 ، بیشتر از سطوح C_1 و C_x بود. هوادهی، قرارگرفتن دایمی لایه‌ای جدید از خاک آلوده در مجاورت نور و هوا و تامین رطوبت مناسب جهت بهینه‌سازی فعالیت ریزجانداران خاک طی فرآیند پالایش فیزیکی، نقش موثری بر کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی از خاک در سطوح مختلف در مقایسه با تیمار شاهد داشت که بیشترین میزان کاهش غلظت در انتهای دوره مطالعاتی در سطح C_x مشاهده شد. بنابراین با توجه به این‌که سایر فرآیندهای پالایش خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به‌ویژه فرآیندهای شیمیایی و الکتریکی، معمولاً روش‌هایی گران قیمت و با اثرات جانبی بسیار برای محیط زیست هستند و از سویی حضور آلاینده‌های نفتی با غلظت بالا به‌ویژه ترکیبات سبک‌تر نفتی در خاک، سبب بروز سمیت و نیز کاهش امکان کسب موفقیت در فرآیندهای پالایش زیستی این آلاینده در این روش‌ها می‌گردد به‌نظر می‌رسد که فرآیند پالایش فیزیکی می‌تواند به‌عنوان روشی موثر و در عین حال ساده، کم هزینه و اقتصادی و با اثرات جانبی ناچیز برای محیط زیست جهت پالایش آلاینده‌های آلی به‌ویژه آلاینده‌های نفتی مورد توجه قرار گیرد.

ابتدای دوره آزمایشی و کاهش سوبسترای لازم برای فعالیت ریزجانداران خاک از سوی دیگر بر عدم کاهش بیشتر غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی در این سطح آلودگی نقش مهمی داشته است (لانگبن و استین هارت، ۱۹۹۵). پژوهش مارین و همکاران (۲۰۰۵) نیز نشان داد که بهترین غلظت جهت دستیابی به حداکثر تجزیه و تخریب و کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی در خاک، غلظت‌های بالاتر این ترکیبات در خاک یعنی غلظت‌های حدود ۵ تا ۶ درصد وزنی این آلاینده‌ها در خاک است. هوانگ و همکاران (۲۰۰۵) نیز به عدم کاهش معنی‌دار بیشتر غلظت TPHs در خاک طی فرآیند پالایش فیزیکی در دوره چهار ماهه دوم مطالعات خود نسبت به تیمار شاهد بدون عملیات فیزیکی اشاره کردند.

مطالعات متعدد دیگری نیز به اثر مثبت هوادهی و تامین رطوبت بهینه برای فعالیت ریزجانداران خاک جهت تجزیه و تخریب و معدنی شدن ترکیبات آلاینده آلی طی فرآیند پالایش فیزیکی اشاره داشته‌اند. پاپ و متیو (۱۹۹۳) استفاده از روش پالایش فیزیکی بر اساس طراحی سیستم‌های پالایش زیستی و فن‌آوری‌های تخریب زیستی را ایده‌ای مناسب برای پالایش مکان‌های با آلودگی‌های وسیع دانستند. مارین و همکاران (۲۰۰۵) با اشاره به کاهش بیشتر میزان کل کربن آلی (TOC) طی فرآیند پالایش فیزیکی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی در ابتدای دوره آزمایشی خود (۲۷ درصد بیشتر از نمونه شاهد بدون عملیات فیزیکی)، این کاهش بیشتر در ابتدای دوره را به دلیل عملیات هوادهی و لذا معدنی شدن مواد آلی و تخریب زیستی این آلاینده‌ها می‌دانند. ریفالدی و همکاران (۲۰۰۶) نیز به کاهش بیشتر TPHs در دوره ابتدایی زیست پالایی خاک‌های آلوده به نفت اشاره کردند. بالبا و همکاران (۱۹۹۷) کاهش حدود ۸۲ درصدی غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی در خاک طی فرآیند پالایش فیزیکی در انتهای دوره ۱۲ ماهه پژوهش خود را گزارش نمودند.

منابع

- بای‌بوردی، م. ۱۳۸۲. فیزیک خاک. انتشارات دانشگاه تهران.
- بسالت‌پور، ا. ۱۳۸۶. زیست پالایی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به روش Phytostimulation، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- Alef, K. 1995. Soil Respiration. In: Harcourt brace & company, publishers. Alef, K. and Nannipieri, P. (Eds.). Methods in applied soil microbiology and biochemistry (chapter 5). London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto. 214-216.
- Anderson, J. P. E. 1982. Soil respiration. In: Weaver R. W., Angle S., Bezdicek D., Smith S. and Tabatabai M. A. (Eds.). Methods of Soil Analysis: Part 2: Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy–Soil Science Society of America, Madison, WI. 831–871.
- Anderson, T. A., Kruger, E. L. and Coats, J. R. 1994. Enhanced degradation of a mixture of three herbicide in the rhizosphere of an herbicide-tolerant plant. Chemosphere. 28: 1551-1557.
- Aprill, W. and Sims, R. C. 1990. Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. Chemosphere. 20: 253-265.
- Balba, M. T., Al-Daher, R. and Al-Awadhi, N. 1998. Bioremediation of oil-contaminated desert soil: The Kuwaiti experience. Environment International. 24: 163-173.
- Besalatpour, A., Hajabbasi, M. A., Khoshgoftarmanesh, A. H. and Dorostkar, V. 2009. Bioremediation of petroleum-contaminated soil using landfarming technique: Influence on soil biological and chemical properties. Second International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2009), June 21-25, Mykonos, Greece.
- Besalatpour, A., Khoshgoftarmanesh, A. H., Hajabbasi, M. A. and Afyuni, M. 2008. Germination and growth of selected plants in a petroleum contaminated calcareous soil. Soil and Sediment Contamination: an International Journal. 17 (6): 665 - 676.
- Chaineau, C. H., Morel, J. L. and Oudot, J. 1996. Land treatment of oil based drill cutting in an agricultural soil. Environmental Quality. 4: 858-867.
- Christopher, S. H., Marsden, P. J. and Sharleff, A. S. 1988. Evaluation of methods 3540 (Soxhlet) and 3550 (Sonication) for evaluation of appendix IX analyses from solid samples. S-CUBED, Report for EPA contract 68-03-33-75, work assignment No.03, Document No. SSS-R-88-9436.
- DelArco, J. P. and DeFranca, F. P. 2000. Influence of oil contamination levels on hydrocarbon biodegradation in sandy sediment. Environmental Pollution. 110: 515-519.
- Dibble, J. T. and Bartha, R. 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Applied Environmental Microbiology. 37: 729–739.
- Harmsen, J. 1991. Possibilities and limitations of landfarming for cleaning contaminated soils. pp. 255–272. In: Olfenbittel, R. F. H. (Ed.). On-site bioremediation process for xenobiotic and hydrocarbons treatment. Butterworth-Hetmann, Stoneham, MA.
- Hejazi, R. F., Hussian, T., Khan, F. I. 2003. Landfarming operation of oily sludge in arid region: Human health risk assessment. Hazardous Materials. 99: 287-302.
- Hrudey, S. E. and Pollard, S. J. 1993. The challenge of contaminates sites: remediation approaches in North America. Environment. 1: 55-72.
- Huang, X. D., Alawi, Y. E., Gursska, J., Glick, B. R. and Greenberg, B. M. 2005. A multi process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. Microchemistry. 81: 139-47.
- Hussain, I., Olson, K. R., Ebelhar, S. A. 1999. Long-term tillage effects on soil chemical properties and organic matter fractions. Soil Science Society American Journal. 63: 1335–1341.
- Langbehn, A. and Steinhart, H. 1995. Biodegradation studies of hydrocarbons in soil by analyzing metabolites formed. Chemosphere. 30: 855–867.
- Leahy, J. G. and Colwell, R. R. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiology. 54 (3): 305–315.

- Marin, J. A., Hernandez, T. and Garcia, C. 2005. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity. *Environmental Research*. 98: 185–195.
- Pope, D. F. and Matthews, J. E. 1993. Bioremediation using the land treatment concept. USEPA/600/R-93/164. Robert S. Kerr, Environmental Research Laboratory. US. Environmental Protection Agency.
- Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Cardelli, R., Palumbo, S. and Saviozzi, A. 2006. Soil biological activity in monitoring the bioremediation of diesel oil-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 170: 3-15.
- Siddiqui, S. and Adams, W. A. 2001. The fate of diesel hydrocarbons in soils and their effect on the germination of Perennial Ryegrass. *Environmental Pollution*. 118:49-62.
- Sims, J. L., Sims, R. C. and Matthews, J. E. 1989. Bioremediation of contaminated surface soils. USEPA-600/9-89/073. Robert S. Kerr, Environmental Research Laboratory. US. Environmental Protection Agency.
- Sims, R. C. and Sims, J. L. 1999. Landfarming of petroleum contaminated soils. In: Adriano, D. C., Bollag, J. M., Sims, R. C. (Eds.). *Bioremediation of Contaminated Soils Agronomy No. 37*. ASA. CSSA. SSSA, Madison, WI. 767–781.
- U.S. EPA 510-B-95-007. 1994. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers (Chapter 5). OUST's publication.
- U.S. EPA. 1984. Interlaboratory Comparison Study: Methods for volatile and semi-volatile compounds, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of research and development, Las Vegas, NV, EPA 600/4-84-027.
- Walworht, J. L., Woolard, C. R. and Harris, K. C. 2003. Nutrient amendments for contaminated peri-glacial soils: use of cod bone as a controlled release nutrient source. *Cold region Science Technology*. 37: 81-88.
- Ward, D. M. and Brock, T. D. 1978. Hydrocarbons biodegradation in hyper saline environments. *Applied Environment Microbiology*. 35: 353–359.
-

Influence of Oil Contamination Levels in a Calcareous Soil on Remediation of Petroleum Hydrocarbons Using Physical Remediation Technique

Besalatpour^{1*}, A. and Hajabbasi¹, M. A.

Abstract

Physical remediation technique is one of the primary mechanisms for remediation of surface contaminated soils by improving the conditions for soil aero microorganism activities. In this study, the ability of physical remediation technique for remediation of a petroleum contaminated calcareous soil (Typic Calciargids) with three petroleum contamination levels was evaluated. Contamination levels were consisted of C_x (0:1 w/w, uncontaminated: contaminated soil), C₁ (1:1 w/w, uncontaminated: contaminated soil) and C₂ (1:3 w/w, uncontaminated: contaminated soil). Results showed that the soil microbial activity was increased at all contamination levels due to physical remediation processes as compared to the control (without physical remediation processes). The CO₂ evolution due to soil microbial respiration in the C₁, C₂, and C_x levels was about 19, 25, and 20% more than that in the control, respectively. The most reduction value in the total petroleum hydrocarbon concentration (TPH) was observed in the C_x level at the end of experiment. There was about 52% of reduction in the TPH-contents in the C_x level in comparison with the control which was only 21%. Furthermore, TPH-concentration in the C₁ and C₂ levels was reduced about 21 and 24% more than that in the control, respectively. According to the results of this study, it appears that the physical remediation processes (aeration and providing optimal moisture) have an impressive role on intensifying the soil microbial activity and elimination of petroleum contaminants from soil. Therefore, the physical remediation technique can be investigated as an effective and financial method with low side effects on environment for remediation of petroleum compounds from soil.

Keywords: Bioremediation, Calcareous soil, Microbial respiration, Physical remediation, Petroleum contamination

1. Ph.D Student and Associate. Professor respectively. Department of soil science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan

*. Corresponding Author
