

بررسی پتانسیل نشت PAHs از محلهای دفع مواد زائد نفتی

علی دریابیگی^۱، اکبر باغوند^۲، علی وثوق^۲

دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده علوم محیطی^۱

a_d_zand@yaoo.com

دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست^۲

baghvand@ut.ac.ir

چکیده

مواد زائد نفتی از جمله مهمترین زائدات صنعتی می باشند که دفع ایمن آنها در کشور کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این زائدات میتوانند حاوی ترکیبات سمی و خطرناک مانند هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) باشند. نشت این ترکیبات خطرناک در محلهای دفع روباز زائدات نفتی یکی از مهمترین نگرانیهای زیست محیطی به ویژه در سالهای اخیر بوده است. در این تحقیق از آزمایش نشت ستونی به منظور شبیه سازی فیزیکی و پیش بینی نشت ترکیبات PAHs در محلهای آلوده به زائدات نفتی استفاده شد. شیرابه در نسبتهای مشخصی از L/S جمع آوری شد. اعمال زمان تماس متفاوت در ستونها، مقادیر نشت اولیه PAHs را متأثر ساخت. نتایج نشان داد مقدار ترکیبات PAHs رها شده در آب با افزایش اندازه مولکولی و یا آبگریزی آنها کاهش می یابد. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد اگرچه می بایست جهت دفع ایمن زائدات نفتی برنامه ریزیهای منسجم و هدفمند انجام گیرد لیکن ریسک نشت PAHs به آب زیرزمینی در محلهای دفع روباز زائدات نفتی نسبتاً پایین می باشد. استفاده از روش نشت ستونی برای ارزیابی ریسک نشت آلاینده های مختلف در محلهای دفع روباز مواد زائد مختلف به ویژه انواع زائدات صنعتی توصیه می گردد.

واژه های کلیدی

مواد زائد نفتی، دفع روباز، PAHs، نشت

۱- مقدمه

مواد زائد نفتی حاوی ترکیبات سمی و خطرناک می باشند. مدیریت این دسته از زائدات می بایست به صورت ایمن و کنترل شده انجام پذیرد. علیرغم حجم بالای فعالیتهای نفتی و متعاقباً تولید انبوه مواد زائد نفتی در کشور، دفع این زائدات معمولاً بدون انجام پیش تصفیه و به صورت کنترل نشده انجام می گیرد. یکی از روشهای دفع مواد زائد نفتی که غالباً در کشورهای در حال توسعه مرسوم است دفن و یا تلنبار این زائدات می باشد. اگرچه این روش در بسیاری از کشورهای پیشرفته ممنوع شده است لیکن در بسیاری از کشورهای در حال توسعه این روش دفع به طور گسترده ای در حال انجام می باشد [۱،۲]. همچنین دفع روباز این دسته از مواد زائد که بعضاً نیمه جامد بوده و حاوی زائدات خطرناک نظیر هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) میباشد در نقاطی نظیر اطراف پالایشگاه تهران به قابل مشاهده است. عدم پیش تصفیه و دفع غیر کنترل شده مواد زائد نفتی و دفع آنها به صورت دفن یا دفع روباز تهدیدی جدی برای منابع ارزشمند آب زیرزمینی می باشد. لذا در این محلهای نیاز به ارزیابی پتانسیل واقعی نشت این ترکیبات به داخل آب زیرزمینی می باشد. در این مطالعه ارزیابی میزان نشت ترکیبات PAHs از خاک تهیه شده در اطراف محل دفع روباز (تلنبار) مواد زائد نفتی به روش نشت ستونی انجام گرفت.

پالایش کامل خاک آلوده در محلهای دفع مواد زائد نفتی در بسیاری از مواقع به لحاظ اقتصادی غیرممکن می باشد. این امر به ویژه در کشورهای در حال توسعه که با محدودیتهای اقتصادی و فنی بیشتری مواجهند از اهمیت بیشتری برخوردار است. لیکن مسأله ای که تاکنون کمتر به آن توجه شده است آنست که آلوده بودن لایه های فوقانی خاک الزاماً به مفهوم بروز آلودگی در غلظتهای بالا در لایه های تحتانی خاک و متعاقب آن آب زیرزمینی نمی باشد. به عبارت دیگر حتی اگر غلظت آلودگی در لایه های فوقانی خاک نسبتاً زیاد باشد،

این امکان وجود دارد که میزان آلودگی نشت کرده به آب زیرزمینی اندک باشد. در این میان خصوصیات آلاینده نقش بسیار مهمی در تعیین سرنوشت آن در خصوص نشت از خاکهای آلوده دارد [۳]. لذا ارزیابی طولانی مدت اثرات محلهای آلوده به مواد زائد نفتی بر منابع آب زیرزمینی می بایست به جای غلظت کل در خاک بر پایه رفتار و میزان نشت آلودگی استوار باشد.

هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) گروهی مشتمل بر بیش از ۱۰۰ ماده شیمیایی متفاوت می باشند که غالباً در مواد زائد نفتی در غلظتهای متغیر یافت می شوند [۴]. غالب PAH ها به سادگی در آب حل نشده و در خاک آلوده احتمال چسبیدن و پیوند قوی PAH ها به ذرات جامد زیاد می باشد. در عین حال برخی PAH ها می توانند از میان خاک حرکت کرده و موجب آلودگی آب زیرزمینی گردند. اغلب PAH ها غیر فرار می باشند اما بسیار مضرند زیرا برخی از آنها موجب جهش ژنتیکی شده و باعث بروز سرطان می گردند. اگرچه ترکیبات PAHs تمایل و کشش زیادی به مواد آلی دارند لیکن امکان انتقال آنها به لایه های زیرین خاک و نهایتاً منابع آب زیرزمینی وجود داشته و در بسیاری از مطالعات به اثبات رسیده است [۵].

با توجه به امکان نشت PAHs در محلهای دفع مواد زائد نفتی به منابع آب زیرزمینی و اثرات منفی شدید آن بر سلامت انسان، ارزیابی پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی به این ترکیبات امری ضروری می باشد. اصلاح دیدگاههای موجود در خصوص ارزیابی ریسک آلودگی آب زیرزمینی ناشی از آلودگی موجود در این محلهای آلوده می تواند به درک عمیقتر از پتانسیل خطرناکی آلاینده های محیط زیستی با توجه به خصوصیات آلاینده منجر گردد. هدف اصلی این تحقیق پیش بینی غلظت PAHs در آب زیرزمینی در محلهای دفع مواد زائد نفتی به روش نشت ستونی می باشد.

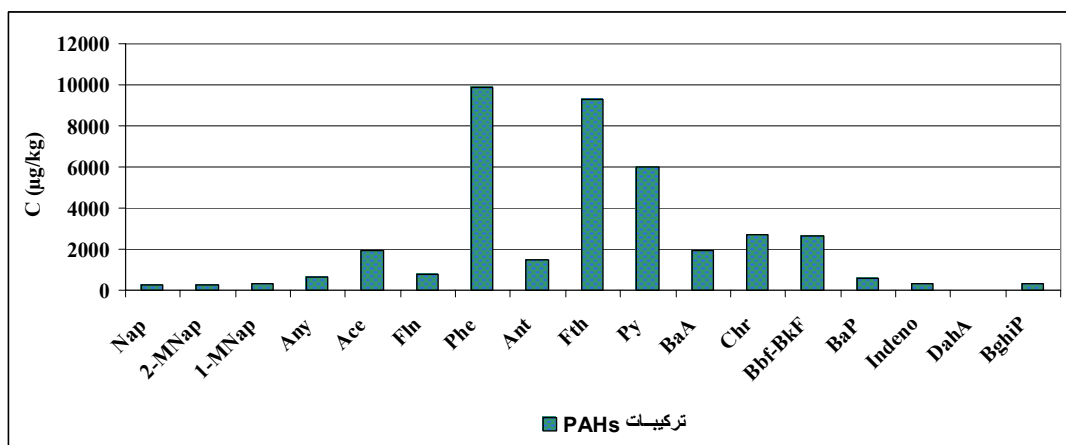
۲- مواد و روشها

در این مطالعه روش کار مبتنی بر انجام مطالعات کتابخانه ای و سپس انجام مطالعات آزمایشگاهی بود. روش کار به این ترتیب بود که خاک آلوده به ترکیبات نفتی که از محل دفع زائدات نفتی در اطراف پالایشگاه نفت تهران تهیه شده بود ابتدا در هوا خشک شده و سپس از الک ۲ میلیمتر عبور داده شد. نوع خاک مورد استفاده سیلتی - رسی بوده و حاوی ۱/۸۱ درصد کربن آلی بود. آزمایشها در ستونهای شیشه ای با ظرفیت تقریبی ۶۰۰ سانتیمتر مکعب انجام گرفت. بدین منظور خاک آلوده در پنج لایه داخل ستونها ریخته شد و هر لایه به مقدار بسیار کمی توسط یک چکش پلاستیکی با وزن تقریبی ۲۰۰ گرم متراکم شد. پر کردن ستونها مطابق دستورالعمل DIN CEN/TS 14405 انجام گرفت [۶]. در انتهای تحتانی ستونها به منظور جلوگیری از ورود ذرات خاک به داخل شیرابه و در نتیجه آلودگی شیرابه به ذرات خاک از پشم شیشه استفاده گردید. همچنین در پایین ستون یک لایه ماسه تمیز به ضخامت تقریبی یک سانتیمتر قرار گرفت تا توزیع جریان آب از میان خاک به طور یکنواخت انجام گیرد. نمونه خاک آلوده بر روی لایه مذکور و به ارتفاع تقریبی ۲۰ سانتیمتر قرار گرفت. با توجه به ساختار خاک و ریزدانه بودن آن به منظور تسهیل جریان آب از داخل ستون، خاک آلوده با ماسه تمیز مخلوط گردید (۵ و ۲۰ درصد خاک آلوده). به منظور بهبود چسبندگی ذرات خاک آلوده و ماسه حدود ۲۰ گرم آب به مخلوط اضافه شد. نهایتاً یک لایه یک سانتیمتری ماسه در بالای توده خاک قرار گرفت. زمان تماس اعمال شده در ستونهای ۱ و ۲ به ترتیب ۵ و ۱۵ ساعت در نظر گرفته شد. آب یونیزه شده که در داخل یک مخزن قرار گرفته بود از انتهای ستون به داخل آن پمپاژ گردید. جریان آب در ستونها از پایین به بالا در نظر گرفته شد تا اولاً هواگرفتگی به حداقل برسد و جریان اشباع در داخل ستون برقرار شود و ثانیاً از ایجاد مسیر جریان ترجیحی جلوگیری شود. در ابتدا ستونها با نرخ جریان بیش از نرخ جریان اعمال شده در طول آزمایش (بر اساس استاندارد حدود ۵ برابر آن) اشباع شدند. نمونه ها در نسبتهای مشخص L/S (نسبت میزان شیرابه جمع آوری شده از ستون به وزن خشک ذرات خاک ستون که رابطه مستقیم با زمان دارد) برداشته شده و برای اندازه گیری غلظت PAHs مورد استفاده قرار گرفتند. اندازه گیری PAHs توسط دستگاه گاز کروماتوگراف ساخت شرکت Hewlett-Packard مطابق روشهای استاندارد انجام گرفت. جهت استخراج هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقه ای از حلال آلی سیکلوهاگزان استفاده شد.

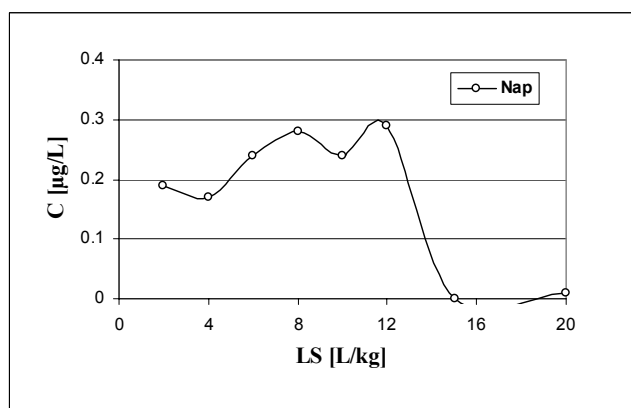
۳- نتایج و بحث

نتایج اندازه گیری غلظت ترکیبات PAHs در خاک در شکل ۱ نشان داده شده است. نام ترکیبات مختلف PAHs به صورت مخفف با توجه به نامگذاریهای استاندارد انجام شده است. به عنوان مثال Nap مخفف نفتالن می باشد. مجموع غلظت PAHs در خاک بیش از ۳۹ mg/kg بود. نتایج حاصل از اندازه گیری غلظت ترکیبات منتخب PAHs در خروجی ستون ۱ در نمودارهای ۲ تا ۶ آمده است. همچنین غلظت کل ترکیبات PAHs در شیرابه ستون ۱ و تغییر آن با L/S در شکل ۷ نمایش داده شده است. ترکیبات PAHs مورد بررسی دارای ۲ تا ۶ حلقه بنزنی در ساختار خود می باشند.

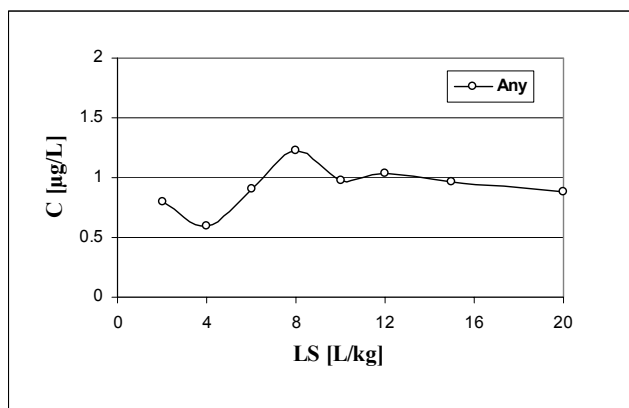
توزیع ترکیبات PAHs در خاک آلوده (شکل ۱) نشان می دهد ترکیبات PAHs با وزن مولکولی نیمه سنگین و سنگین بخش اعظم PAHs در خاک را تشکیل می دهند. به عنوان مثال ترکیبات ۴ حلقه ای Py و Fth به تنهایی حدود ۳۹ درصد از کل PAH ها در خاک را تشکیل داده اند. نتایج ارائه شده در شکل‌های ۲ تا ۶ نشان می دهد در برخی موارد غلظت ترکیبات در شیرابه با گذشت زمان کاهش یافته و در سایر موارد نشت به صورت تقریباً ثابت ادامه پیدا کرده است. به عنوان مثال غلظت نفتالن با گذشت زمان (افزایش L/S) کاهش یافته است. این امر می تواند به دلیل خارج شدن سیستم از حالت تعادل باشد. در عین حال غلظت Acenaphthylene در شیرابه با گذشت زمان تقریباً ثابت ماند که نشان دهنده برقراری شرایط تعادل در داخل ستون برای این ترکیب می باشد. به عبارت دیگر این مشاهدات نشان می دهد اعمال زمان تماس ۵ ساعت در ستون ۱ برای رسیدن این ترکیبات به تعادل کافی بوده است. همچنین نشت ترکیبات سنگین نظیر BaP و Indeno در این ستون رخ نداد. به عبارت دیگر نتایج بدست آمده تا این مرحله نشان می دهد در محلهای دفع زائدات نفتی حتی اگر ترکیبات سنگین BaP و Indeno از زائدات وارد خاک گردند لیکن احتمال نشت آنها به لایه های زیرین و نهایتاً آب زیرزمینی تقریباً وجود ندارد. از مهمترین عوامل این امر تمایل و کشش بالا میان این ترکیبات با سطوح ذرات خاک و پیوند قوی میان آنها می باشد که دلیل آن آبگریزی بالای این ترکیبات است. به عبارت دیگر اگرچه این ترکیبات در خاک وجود داشتند اما نشت آنها به داخل آب رخ نداده و تهدیدی برای منابع آب زیرزمینی به حساب نمی آیند. اندازه گیری غلظت کل ترکیبات PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۱ نشان داد تنها بخش اندکی از PAH های موجود در خاک به داخل آب نفوذ کرده اند (شکل ۷). همچنین مشاهده منحنی مربوط به نشت کل PAHs نشان دهنده برقراری زمان تعادل در ستون ۱ در مدت زمان آزمایش می باشد. نتایج این تحقیق با نتایج بدست آمده توسط Enell و همکارانش (۲۰۰۴) مطابقت دارد. در آن مطالعه خصوصیات نشت هفت ترکیب PAHs مورد بررسی به روش نشت ستونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن تحقیق نشان داد تنها بخش کوچکی از ترکیبات PAHs موجود در خاک (۰/۳ درصد غلظت اولیه در خاک) در طول آزمایش از محیط خاک جدا شده و وارد آب شده اند [۷]. نتایج انجام آزمایش ستونی برای ستون ۲ در شکل‌های ۸ تا ۱۲ ارائه شده است. نمودار ۱۳ معرف غلظت کل PAHs نشت کرده در نسبت‌های مختلف L/S در ستون ۲ می باشد.



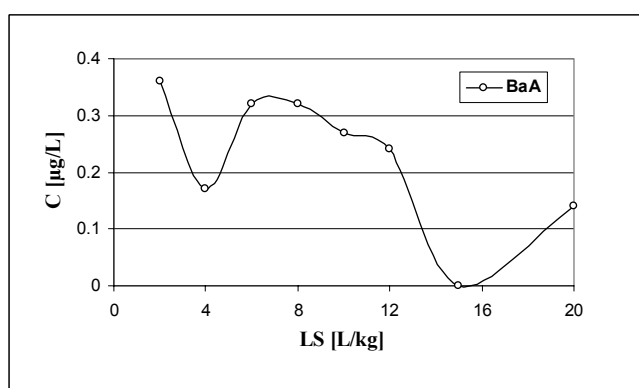
شکل ۱: الگوی توزیع ترکیبات PAHs در خاک آلوده



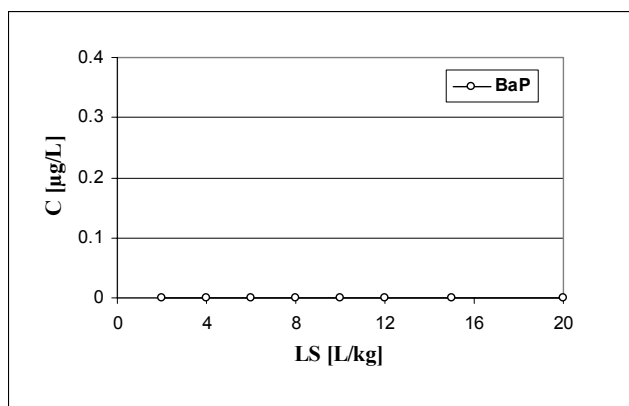
شکل ۲: غلظت ترکیب Naphthalene در شیرابه خروجی از ستون ۱



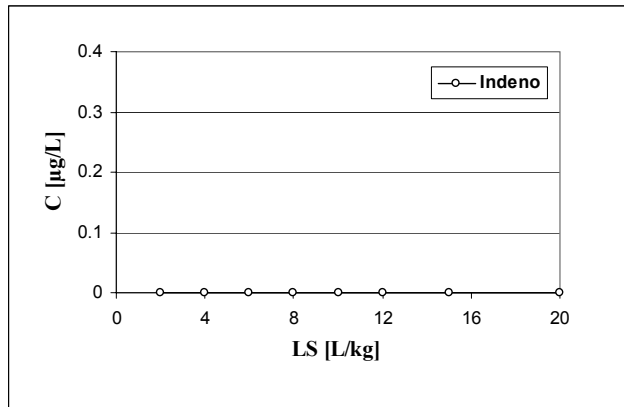
شکل ۳: غلظت ترکیب Acenaphthylene در شیرابه خروجی از ستون ۱



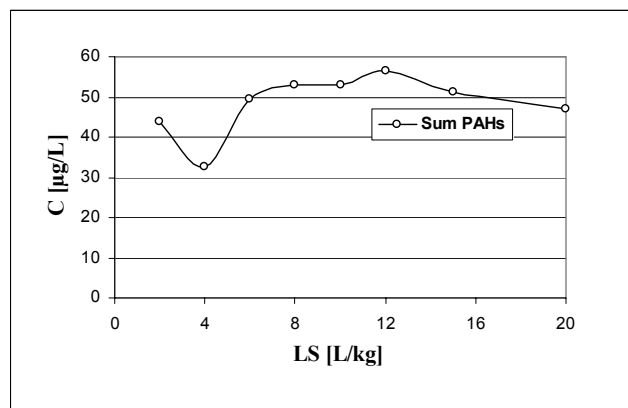
شکل ۴: غلظت ترکیب Benzo(a)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۱



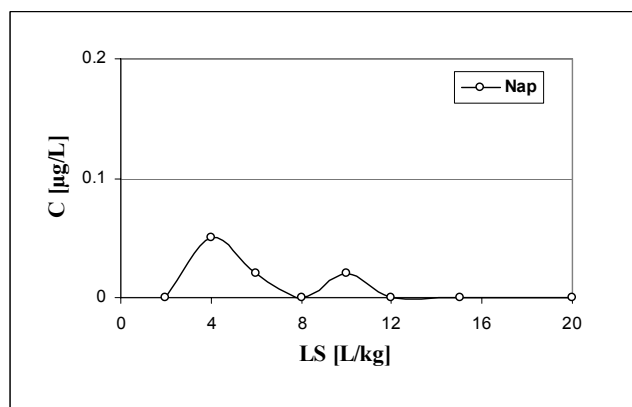
شکل ۵: غلظت ترکیب Benzo(a)pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۱



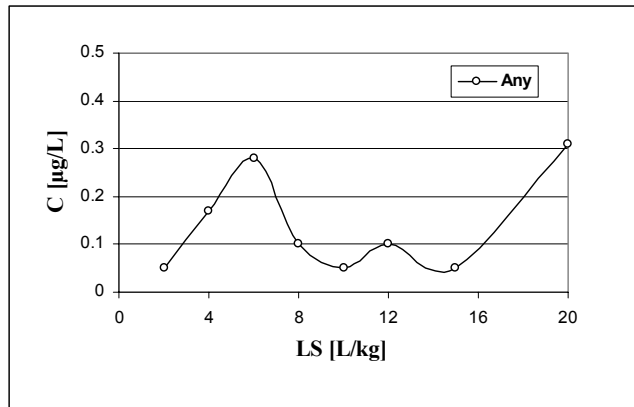
شکل ۶: غلظت ترکیب Indeno[1,2,3-c,d]pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۱



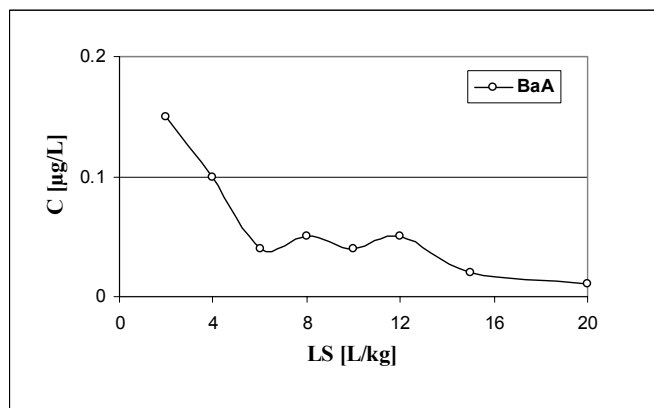
شکل ۷: غلظت کل PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۱



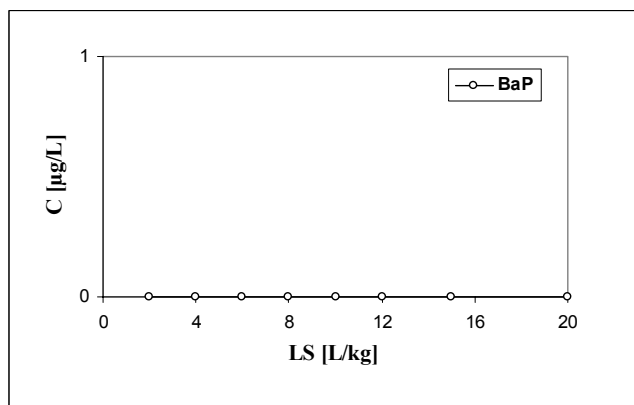
شکل ۸: غلظت ترکیب Naphthalene در شیرابه خروجی از ستون ۲



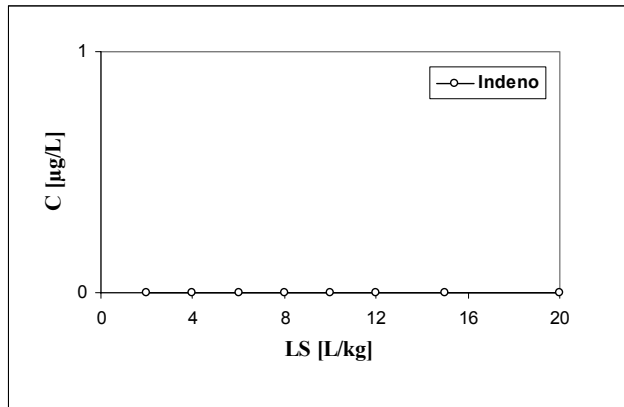
شکل ۹: غلظت ترکیب Acenaphthylene در شیرابه خروجی از ستون ۲



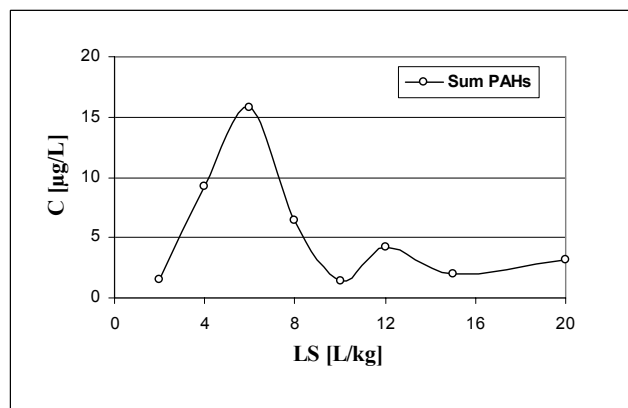
شکل ۱۰: غلظت ترکیب Benzo(a)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۲



شکل ۱۱: غلظت ترکیب Benzo(a)pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۲



شکل ۱۲: غلظت ترکیب Indeno[1,2,3-c,d]pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۲



شکل ۱۳: غلظت کل PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۲

شکل ۸ نشان می دهد در ستون ۲ نیز مانند ستون اول میزان نشت Nap به مقدار قابل ملاحظه ای پایین بوده است. از آنجایی که غلظت Nap در فاز جامد حدود ۲۸۴ میکروگرم بر کیلوگرم بود و کمتر از ۰/۱ درصد از آن به طور تجمعی وارد شیرابه ستون ۲ شد و نیز با توجه به آنکه Nap در میان سایر PAH ها سبکترین ترکیب با کمترین آبگریزی می باشد به نظر می رسد یکی از عوامل اصلی در کم بودن مقدار Nap در شیرابه، تهی شدن خاک از این ترکیب باشد. با توجه به فراریت بالای Nap احتمال خارج شدن آن از فاز جامد در حین تهیه ستونهای خاک آلوده و قرار دادن خاک در ستون وجود دارد. شایان ذکر است در کل دوره انجام هر آزمایش هیچگونه بیوفیلیم در ستونها تشکیل نشد که از مهمترین عوامل این امر کوتاه بودن نسبی زمان آزمایش بود. در عین حال بررسی تأثیر تجزیه زیستی بر رفتار نشت آلاینده ها در مطالعات آتی پیشنهاد می گردد. نتایج نشان داده شده در شکل‌های ۸ تا ۱۲ مشخص می سازد که میزان نشت ترکیبات در این ستون به طور قابل ملاحظه ای کمتر از ستون ۱ است که از عوامل احتمالی آن کمتر بودن نرخ جریان در این ستون و کاهش اثرات سایشی آن می باشد [۸]. در عین حال در این ستون نیز ترکیبات سنگین مانند BaP و Indeno به داخل فاز مایع نشت نکردند که به دلیل آبگریزی بالای آنها و پیوند قوی میان آنها و ذرات خاک بود. حل شدن PAH های با وزن مولکولی بالا بسیار کند صورت گرفته و ممکن است منحنی نشت آنها حتی برای چندین هفته یا چندین ماه ثابت باقی بماند [۹، ۱۰]. چنانچه در این مطالعه نیز این امر مشاهده شد. در این ستون به طور تجمعی حدود ۰/۰۵ درصد از BaA و ۰/۵ درصد Any به داخل آب نشت کرد. نتایج بدست آمده از مطالعات نشت در ستون ۲ نیز به مانند ستون ۱ نشان داد میزان نشت ترکیبات PAHs از خاک آلوده به مواد زائد نفتی ناچیز می باشد (شکل ۱۳). این امر در خصوص تصمیم گیری جهت انجام یا عدم انجام اقدامات اصلاحی برای محلهای دفع روباز مواد زائد نفتی که طی دهها سال در کشور آلوده شده اند می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به عبارت دیگر میزان غلظت نشت شده می بایست به جای غلظت کل آلاینده موجود در محلهای آلوده مبنای تصمیم گیری قرار گیرد.

۴- نتیجه گیری و پیشنهادات

مدیریت مواد زائد نفتی با توجه به محدودیتهای اقتصادی و فنی در کشور یک معضل جدی بوده و مدیریت جامع این زائدات نیازمند برنامه ریزی دقیق و هدفمند می باشد. دفع روباز این زائدات در اطراف بسیاری از پالایشگاههای کشور نظیر پالایشگاه نفت تهران متداول می باشد. پیش از تصمیم گیری برای محل آلوده می بایست ارزیابی مناسبی از نشت آلودگی ناشی از زائدات نفتی انجام گیرد. در این مطالعه از روش نشت ستونی به عنوان روشی نوین و کارآمد در پیش بینی غلظت PAHs موجود در خاکهای آلوده تهیه شده از محل دفع زائدات نفتی استفاده شد. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان داد تنها بخش بسیار کوچکی از ترکیبات PAHs موجود در فاز جامد در محلهای دفع زائدات نفتی قابلیت نشت به آب زیرزمینی را دارند. در ستون ۱ نهایتاً حدود ۲/۴ درصد از کل PAH های موجود در فاز جامد توانستند وارد فاز مایع گردند. این مقدار در ستون ۲ حدود ۰/۲۵ درصد بود. همچنین نشت ترکیبات PAHs که دارای ۵ و ۶ حلقه بنزنی در ساختار خود بودند در این مطالعه رخ نداد. نسبت L/S اعمال شده در این مطالعه ۲۰ لیتر بر کیلوگرم بود که برای رسیدن به این نسبت در طبیعت نیاز به زمان بسیار زیادی وجود دارد. به عبارت دیگر برای رسیدن به این نسبتها ممکن است صدها سال زمان لازم باشد و نسبتهایی از L/S که عملاً در طبیعت رخ می دهد بسیار کوچکتر از این مقادیر می باشد. لذا ریسک آلودگی آب زیرزمینی توسط ترکیبات PAHs در محلهای دفع روباز مواد زائد نفتی اندک می باشد. در عین حال می بایست توجه گردد که این امر تا حدود زیادی بستگی به خصوصیات آلاینده و شرایط محل نظیر خصوصیات خاک داشته و پیشنهاد می گردد در مورد هر محل دفع روباز مطالعات نشت با توجه به نوع مواد زائد و آلاینده های موجود در آنها به طور جداگانه طرحریزی و اجرا گردد.

مراجع

- [1] J.C. Ssempebwa, and D.O. Carpenter, "The generation, use and disposal of waste crankcase oil in developing countries: A case for Kampala district, Uganda," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, pp. 835-841, 2009.
- [2] M. A. Abduli, M. Abbasi, T. Nasrabadi, H. Hoveidi, and N. Razmkhah, "Solid waste management in TABriz petrochemical complex. Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering," *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, vol. 3, pp. 185-192, 2006.
- [3] U. Kalbe, W. Berger, J. Eckardt, and F. Simon, "Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste," *Waste Manage.*, vol. 28, pp. 1027-1038, 2008.
- [4] P. Oleszczuk, S. Baran, "Leaching of Individual PAHs in Soil Varies with the Amounts of Sewage Sludge Applied and Total Organic Carbon Content," *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 14, pp. 491-500, 2005.
- [5] S. Baran, P. Oleszczuk, and E. Baranowska, "Degradation of soil environment in the post-flooding area. Content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and s-triazine herbicide," *J. Environ. Sci. Heal. B.*, vol. 38, pp. 783-796, 2003.
- [6] DIN CEN/TS 14405, "Characterization of waste - Leaching behaviour tests- Up-flow percolation tests (under specified conditions)," European Committee for Standardisation, 2004.
- [7] A. Enell, F. Reichenberg, P. Warfvinge, and G. Ewald, "A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil," *Chemosphere*, vol. 54, pp. 707-715, 2004.
- [8] P. Grathwohl, and B. Susset, "Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data," *Waste Manage.*, vol. 29, pp. 2681-2688, 2009.
- [9] Y. Zhang, S. Zhu, R. Xiao, J. Wang, and F. Li, "Vertical transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in different particle-size fractions of sandy soils," *Environ. Geo.*, vol. 53, pp. 1165-1172, 2008.
- [10] G.D. Roskam, and R.N. Comans, R.N., "Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: Controlling processes and comparison of testing methods," *Waste Manage.*, vol. 29, pp. 136-142, 2009.