

# بررسی پتانسیل زیست پالایی آلودگی‌های نفتی در آبخوان محدوده مجتمع پالایشگاه شازند

عبدالرضا واعظی‌هیر<sup>(۱)</sup> و ساناز قبادیان<sup>(۲)</sup>

۱. دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۲۶

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۲۵

## چکیده

در این پژوهش، با توجه به آلودگی آبخوان محدوده پالایشگاه شازند، قابلیت خودپالایی زیستی آبخوان براساس نتایج حاصل از نمونه‌برداری‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. بدین منظور پارامترهای هیدروشیمیایی از قبیل EC (هدایت الکتریکی)، pH، دما و اکسیژن محلول (DO) و همچنین میزان غلظت یون‌های اصلی (شامل کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم و نیز سولفات، کلراید، کربنات و بی‌کربنات)، فلزات سنگین (آهن و منگنز) و مواد مغذی (نیتрат و سولفات) در نمونه‌های آب زیرزمینی تعیین شد. مقادیر پارامترهای اندازه‌گیری شده با حد بهینه آن پارامترها در پاک‌سازی زیستی مورد مقایسه قرار گرفت. نتیجه نشان داد از نظر مقادیر pH و EC شرایط جهت تجزیه زیستی آلاینده‌ها مناسب بوده ولی از نظر متوسط میزان دما شرایط بهینه وجود ندارد. غلظت اکسیژن محلول (DO) در آب زیرزمینی منطقه برای پالایش طبیعی به روش هوازی مناسب می‌باشد ولی از نظر مواد مغذی شرایط بهینه وجود ندارد به طوری که نسبت کربن به نیتروژن و فسفر و نسبت نیتروژن به فسفر برای انجام فرآیند پالایش زیستی مناسب نمی‌باشد. بنابراین آبخوان منطقه به صورت طبیعی شرایط بهینه برای پاک‌سازی را ندارد و انجام عملیات پاک‌سازی تهاجمی در منطقه اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** پالایشگاه شازند، آلودگی آب زیرزمینی، آلاینده‌های نفتی، تجزیه زیستی.

## مقدمه

تجزیه کردن آلودگی، مقدار آلاینده موجود نسبت به جمعیت میکروبی و فاکتورهای محیطی (نوع خاک، دما، pH، هدایت الکتریکی (EC)، حضور اکسیژن یا دیگر پذیرنده الکترونی و مواد مغذی) کنترل می‌شود و در بهینه‌ترین شرایط سرعت تجزیه زیستی افزایش می‌یابد (Thapa et al., 2012). در مکان‌های صنعتی نظیر پالایشگاه و پتروشیمی، احتمال آلودگی محیط پیرامون در اثر ورود آلاینده‌های نفتی به وسیله

ورود آلاینده‌های آلی و غیر آلی توسط فعالیت‌های صنعتی و غیرصنعتی به محیط زیست دور از انتظار نیست. با ورود اینگونه آلاینده‌ها به محیط، فعالیت‌های آنزیمی بر روی آنها صورت گرفته که تحت عنوان تخریب زیستی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. به حذف یا غیر سمی شدن آلاینده‌ها طی فرآیند تجزیه زیستی، پالایش زیستی<sup>۲</sup> می‌گویند. سرعت پالایش زیستی توسط عواملی از قبیل حضور جمعیت میکروبی قادر به

1. Biodegradation  
2. Bioremediation

\* نویسنده مرتبط: r.vaezi@tabrizu.ac.ir

می‌گیرد شامل مخازن زیرزمینی و روزمینی، خطوط انتقال و محل‌های دفن<sup>۱</sup> می‌باشند. منابع غیر نقطه‌ای شامل رسوبات اتمسفری و حمل این رسوبات توسط رواناب در بزرگراه‌ها می‌باشد. EPA این ماده را در گروهی که خاصیت سرطان‌زایی ندارند قرار داده است (ECISh, 2015). حرکت ابرآلودگی در آب زیرزمینی توسط انتشار<sup>۲</sup>، انتقال<sup>۳</sup>، پراکنش<sup>۴</sup> و تجزیه زیستی<sup>۵</sup> صورت می‌گیرد. تجزیه زیستی علاوه بر انتقال آلاینده می‌تواند توسط باکتری‌های موجود منجر به تجزیه آلاینده‌ها و کاهش غلظت شود. تجزیه زیستی آلاینده‌ها به دو صورت انجام می‌گیرد. اگر باکتری‌ها هوازی باشند، اکسیژن موجود در محیط به‌عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده که منجر به تولید آب و دی‌اکسید کربن می‌شود اما اگر باکتری‌ها بی‌هوازی باشند، نیترات، سولفات، فلزاتی از قبیل آهن و منگنز و حتی دی‌اکسید کربن نقش پذیرنده الکترون را ایفا می‌کنند و طی این فرآیند گاز نیتروژن، هیدروژن سولفید و متان حاصل می‌شوند. در آب تمیز با اکسیژن بالا، فرآیند تجزیه بیولوژیکی در مرز بین ابرآلودگی و آب تمیز بسیار فعال بوده و فرآیند هوازی سرعت بیشتری نسبت به فرآیند بی‌هوازی دارد (NRC, 1993).

از مطالعات صورت گرفته در زمینه زیست پالایی آبخوان می‌توان به بررسی پتانسیل زیست پالایی آبخوان در محدوده پالایشگاه تبریز (صفری و همکاران، ۱۳۹۳) اشاره کرد. این مطالعه نشان داد که pH محیط برای فعالیت باکتری جهت تجزیه آلودگی مناسب بوده درحالی‌که بالا بودن میزان EC منجر به کاهش سرعت تجزیه زیستی توسط باکتری‌ها می‌شود. میزان پتاسیم، منیزیم و سدیم کمتر از حد مورد نیاز است درحالی‌که مقدار کلر و کلسیم جهت تجزیه زیستی مناسب است. غلظت یون آهن و سولفات و برقرار نبودن

نشت مخازن زیرزمینی و روزمینی، خطوط انتقال فراورده‌های نفتی، حمل و نقل فراورده‌های نفتی و ... اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. با ورود اینگونه آلاینده‌ها به زمین، بخشی از آنها در منطقه غیراشباع باقی می‌مانند، بخشی جذب محیط می‌شوند و بخشی به سطح ایستابی می‌رسند که بیشترین نگرانی در ارتباط با این دسته از آلاینده‌ها است، زیرا با رسیدن به سطح ایستابی، سرعت انتقال آنها افزایش می‌یابد. سرعت انتقال آلاینده‌های نفتی، بستگی به عواملی از قبیل مقدار و مدت زمان نشت آلاینده، نوع خاک، عمق سطح ایستابی، پتانسیل احیا، غلظت اکسیژن، غلظت نیترات موجود جهت تجزیه زیستی، دمای محیط و میزان بارش دارد. مهم‌ترین قسمت آلاینده‌های نفتی، بخش محلول آنها از قبیل BTEX<sup>۱</sup> و افزودنی‌هایی از قبیل MTBE<sup>۲</sup> هستند که در آب زیرزمینی تشکیل ابرآلودگی<sup>۳</sup> را می‌دهند.

BTEX ترکیبات آروماتیکی هستند که در قطران حاصله از عمل تهیه کک یافت می‌شوند و به علت وضع ساختمانی، ماده واسطه خوبی به شمار می‌روند و شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و ایزومرهای زایلن می‌باشند. BTEX به‌آسانی در آب حل شده و به سمت آب زیرزمینی حرکت می‌کند. به علت تمایل جذب BTEX توسط رسوبات، سرعت حرکت آنها در آب زیرزمینی کمتر از MTBE می‌باشد و برخلاف MTBE در صورت وجود اکسیژن تجزیه زیستی می‌شوند. منابع اصلی آلودگی BTEX نشت بنزین از مخازن روزمینی و زیرزمینی و همچنین نشت از لوله‌های انتقال و تصادف تانکرهای حمل سوخت است. از بین تشکیل‌دهنده‌های BTEX، آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) بنزن را در گروهی که خاصیت سرطان‌زایی دارد قرار داده است (EPA, 2012). EBTM یک ماده آلی اکسیژن‌دار است که در نتیجه واکنش شیمیایی متانول<sup>۴</sup> و ایزوبوتان<sup>۵</sup> تولید می‌شود. قابلیت انحلال MTBE نسبت به سایر ترکیبات بنزین بیشتر است به طوری که ۳۰ برابر بیشتر از بنزن در آب حل می‌شود. این ماده از فاز مایع به فاز بخار سه برابر بیشتر از بنزن و از فاز محلول به فاز بخار، حدود ۱۰ برابر کمتر نسبت به بنزن تبدیل می‌شود (EPA, 2008). مهم‌ترین منابع نقطه‌ای که نشت MTBE از آنها صورت

1. Benzene Toluene Ethylbenzene Xylene

2. Methyl Tertiary Butyl Ether

3. Plume

4. Methanol

5. Isobutanol

6. Landfill

7. Diffusion

8. Dispersion

9. Advection

10. Biodegradation

در این پژوهش با توجه به سوابق نشستی و حضور آلاینده‌های نفتی در آب زیرزمینی محدوده پالایشگاه شازند، پتانسیل آبخوان منطقه برای پالایش زیستی این آلاینده‌ها تحت شرایط هوای براساس خصوصیات کیفی آب زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور علاوه بر تعیین مناطق آلوده به مواد نفتی، پارامترهای مؤثر بر تجزیه زیستی در نمونه‌های آب زیرزمینی مورد تجزیه قرار گرفت و سپس با مقادیر بهینه پارامترها مقایسه شد تا قابلیت آبخوان در تجزیه آلاینده مورد ارزیابی قرار گیرد.

### منطقه مورد مطالعه

پالایشگاه نفت شازند در استان مرکزی و در ۲۲ کیلومتری جنوب غربی شهر اراک و در مسیر جاده اراک-بروجرد واقع شده است. این شرکت در سال ۱۳۷۲ در زمینی به مساحت شش کیلومتر مربع به بهره‌برداری رسید. از محصولات این واحد پالایشی می‌توان به قیر و آسفالت، پروپیلن، گازوئیل، بنزین و گاز مایع اشاره کرد. قدیمی‌ترین رسوبات حوضه آبریز شازند اسلیت‌های زغالی دوران ژوراسیک فوقانی می‌باشند. سرتاسر حوضه آبریز شازند پوشیده شده از سازندهای آهکی است. از بین سازندهای آهکی منطقه، سازندهای آهکی سستبر لایه و متبلور کرتاسه میانی حائز اهمیت هستند زیرا ذخایر تجدیدشونده کارست‌های این سازند نقش اصلی در تغذیه آب‌های زیرزمینی آبرفتی را بر عهده دارند. آبرفت‌های عهد حاضر از عناصر دانه درشت، دانه متوسط و درصد کمی سیلت تشکیل شده و دارای نفوذپذیری مناسبی نسبت به آبرفت‌های قدیمی می‌باشند. پالایشگاه شازند بر روی رسوبات آبرفتی عهد حاضر قرار گرفته است که توسط سازندهای آهکی کرتاسه در بخش پیرامون احاطه شده است.

### هیدروژئولوژی منطقه

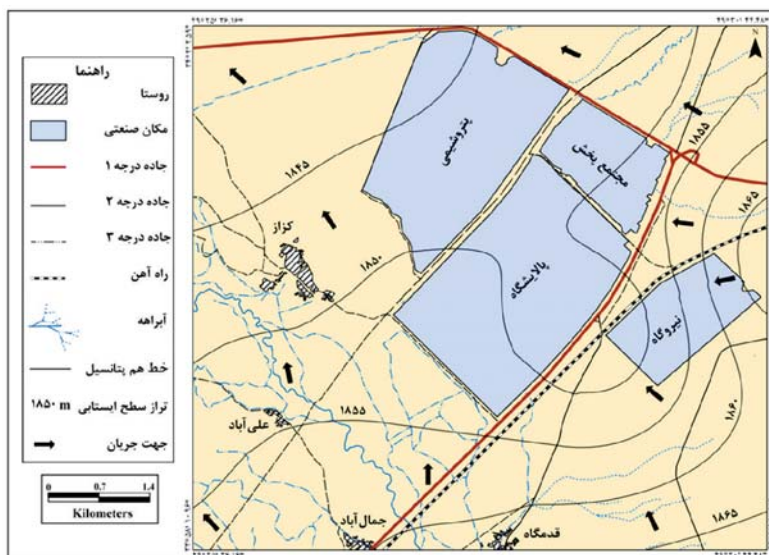
آبخوان آزاد دشت شازند متشکل از آبرفت‌های قدیمی و جدید می‌باشد. آبرفت‌های قدیمی با ضخامت ۵۰ تا ۱۰۰ متر در حاشیه دشت واقع شده‌اند و کف آبرفت‌های عهد حاضر را تشکیل می‌دهند. براساس آزمایش پمپاژ در دشت، قابلیت انتقال، ۲۵۰۰ متر مربع در روز در مناطق مرکزی است که به سمت حاشیه دشت این مقدار به کمتر از

نسبت نیترات به فسفات، نشان‌دهنده شرایط نامناسب جهت تجزیه زیستی است. بررسی تأثیر pH بر پارامترهایی از قبیل اکسیژن موردنیاز جهت فعالیت باکتریایی (BOD)، کل محتوی میکروبی (TMC) و محتوی هیدروکربنی (RHC) نشان داد که تجزیه بیولوژیکی آبخوان، در شرایطی که pH اولیه خیلی بازی (۸ و ۷) و اسیدی (۵ و ۳) باشد متوقف خواهد شد و بهینه‌ترین pH برای پارامترهای BOD، RHC و TMC، حدود ۶ می‌باشد (Obahiagbon et al., 2014).

همچنین، تأثیر شوری بر فرایند زیست پالایی هیدروکربن‌های نفتی در خاک قلیایی‌شور بررسی شده است. بدین منظور، شوری خاک در سطوح مختلف به‌وسیله روش آب شویی فراهم گردیده و فرایند زیست پالایی به مدت ۲۸ روز بررسی شده است و نتایج حاکی از تأثیر مثبت خاک قلیایی‌شور بر تجزیه زیستی هیدروکربن‌های نفتی است (Qin et al., 2012). عملکرد آبخوان بر تجزیه ترکیبات هیدروکربنی براساس نوع پذیرنده الکترونی در دسترس در مناطق با زون‌های مختلفی در محدوده ابر آلودگی بررسی شد. این زون‌ها شامل زون سولفات، زون نیترات-سولفات و زون بی‌هوازی می‌باشد. در شرایط بی‌هوازی، تجزیه بیولوژیکی ارتوزایلین نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی در زون سولفات برتری دارد در حالی که در زون سولفات-نیترات، به دلیل حضور نیترات تجزیه اتیل بنزن و متا و پارازایلین صورت می‌گیرد. بطور کلی در هر سه زون، بنزن به مقدار اندکی تجزیه می‌شود (Cunningham et al., 2011). در مطالعه دیگری پتانسیل زیست خودپالایی آبخوان دوبلین واقع در شمال کالیفرنیا براساس نمونه‌برداری در یک دوره سه ساله مورد بررسی قرار گرفته است. براساس نتایج آنالیز اکسیژن محلول، در بخش‌های بالایی و پایینی ابر آلودگی به دلیل ورود آب حاوی اکسیژن از سطح و توزیع اکسیژن بین این دو بخش از ابر آلودگی تجزیه زیستی هوای صورت می‌گیرد درحالی‌که در بخش میانی ابر آلودگی، عمده فرایند، تجزیه توسط احیای آهن صورت می‌پذیرد. براساس نتایج به‌دست‌آمده ۹۳/۱ درصد BTEX در ناحیه احیای آهن، ۵/۶ درصد BTEX در ناحیه نشت نیترات و ۱/۳ درصد از طریق اکسیدشدگی در لبه‌های ابر آلودگی تجزیه می‌شود (Kao and Wang, 2000).

شرکت پخش به سمت پتروشیمی و روستای کزاز) و شمال غرب می‌باشد. در نتیجه، در صورت آلودگی آبخوان بیشترین خطر متوجه روستای کزاز و زمین‌هایی است که در جهت جریان آب زیرزمینی قرار گرفته‌اند.

۵۰۰ متر مربع در روز می‌رسد و حداقل ۱۵۰ متر مربع در روز ارزیابی شده است. ضریب ذخیره متوسط دشت ۵ درصد برآورد شده است (وزارت نیرو، ۱۳۸۹). براساس شکل ۱، جریان از جنوب شرق و شرق به سمت مرکز (از پالایشگاه و



شکل ۱. نقشه جهت جریان آب زیرزمینی و سطح هم‌پتانسیل منطقه مورد مطالعه (اردیبهشت ۹۲)

## روش مطالعه

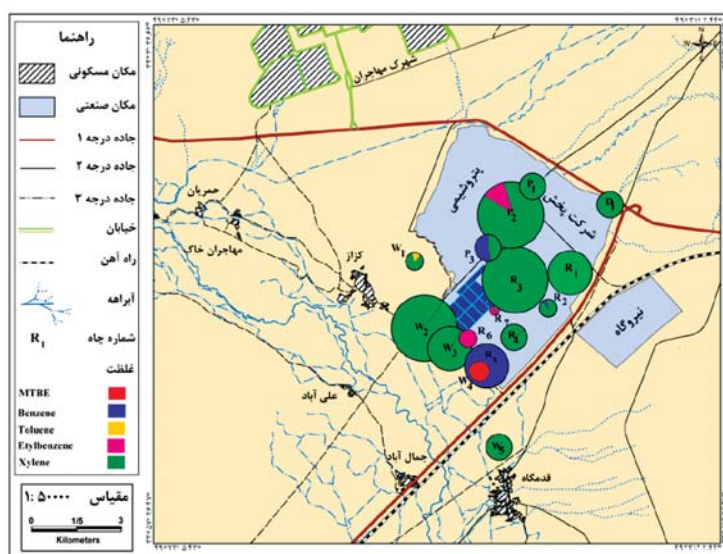
### نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها

بررسی آلودگی آبخوان دشت شازند توسط آلاینده‌های نفتی ناشی از ۱۶ حلقه چاه داخل و پیرامون پالایشگاه شازند در خرداد ۱۳۹۴ صورت گرفت و برای تعیین مقادیر BTEX و MTBE، نمونه‌ها به آزمایشگاه ارسال گردیدند (شکل ۲). آنالیز نمونه‌های مواد نفتی توسط دستگاه GC-FID، که غلظت ترکیبات نفتی در جریان گازی را اندازه‌گیری می‌کند، انجام شده است. در نهایت، به منظور تحلیل آلودگی، نتایج حاصل از آنالیز مواد نفتی با استانداردهایی از EPA, 2012 و ISIRI 1053, 1388 مقایسه شد. نتایج نشان داد که محدوده جنوب و شرق پالایشگاه و شرق پتروشیمی نسبت به بنزن آلوده بوده درحالی‌که نسبت به تولوئن به دلیل پایداری کم و تجزیه‌پذیری سریع آلوده نیست. مقایسه مقادیر اتیل‌بنزن و زایلن با مقادیر استاندارد بیانگر این مسئله است که تنها بخش کوچکی از منطقه مورد مطالعه (عموماً شرق پتروشیمی) نسبت به اتیل‌بنزن آلوده بوده و این در

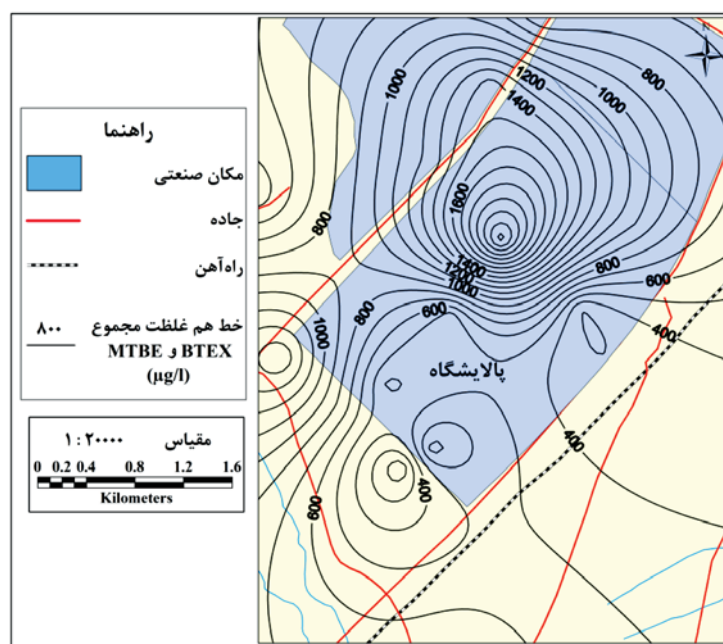
حالی است که بخش وسیعی از منطقه مورد مطالعه نسبت به زایلن آلوده می‌باشد. همچنین، تنها در بخش جنوبی پالایشگاه غلظت MTBE بیش از حد مجاز بوده و آلوده به این ماده است (شکل‌های ۲ و ۳).

### نمونه‌برداری برای بررسی پتانسیل زیست پالایی آبخوان

بعد از تعیین مناطق آلوده آب زیرزمینی، جهت بررسی پتانسیل زیست پالایی آبخوان، نمونه‌برداری از هفت حلقه چاه پالایشگاه  $[R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7]$ ، یک حلقه چاه شرکت پخش  $[D_1]$ ، پنج حلقه چاه پتروشیمی  $[P_1, P_2, P_3, P_7, P_8]$  و چهار حلقه چاه نیروگاه  $[N_2, N_3, N_5, N_6]$  به منظور تعیین کیفیت آب زیرزمینی در آبان ماه ۱۳۹۳ صورت گرفته است (شکل ۴). چاه‌های فوق‌الذکر مجهز به پمپ بوده بنابراین، ابتدا سه تا چهار برابر حجم آب داخل چاه تخلیه شد و سپس نمونه‌برداری صورت گرفت. از هر محل دو نمونه، یکی در بطری پلاستیکی



شکل ۲. نقشه تغییرات غلظت MTBE و BTEX (شعاع دایره برابر با مجموع غلظت MTBE و ترکیبات BTEX برحسب میکروگرم بر لیتر است) (خردادماه ۱۳۹۴)



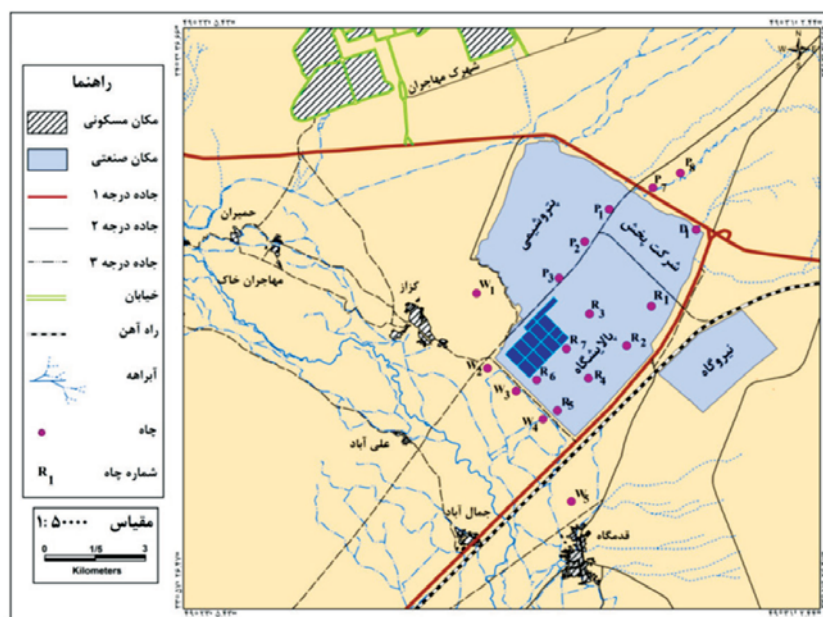
شکل ۳. نقشه تغییرات غلظت ترکیبات BTEX و MTBE

در  $W_5$  و  $R_4$ ،  $R_3$ ،  $R_6$ ،  $R_7$ ،  $P_1$ ،  $P_2$ ،  $P_3$ ،  $W_1$ ،  $W_2$ ،  $W_3$ ،  $W_4$  خردادماه ۱۳۹۴ اندازه‌گیری شده است) می‌باشند و پس از نمونه‌برداری، نمونه‌ها در مجاورت یخ خشک جهت آنالیز یون‌های اصلی از قبیل  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  (کاتیون) و  $HCO_3^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $CO_3^{2-}$  (آنیون)، آهن و منگنز به‌عنوان پذیرنده الکترون و نیترات و فسفات به‌عنوان مواد مغذی به آزمایشگاه ارسال شد و در کمتر از دو هفته مورد آنالیز قرار

۵۰۰ سی‌سی جهت آنالیز عناصر اصلی و مواد مغذی و دیگری در بطری پلاستیکی ۲۵۰ سی‌سی جهت آنالیز فلزات سنگین برداشته شده است. به‌منظور جلوگیری از رسوب فلزات سنگین، به نمونه ۲۵۰ سی‌سی موجود در ظرف کهریابی در حدود ۱۰ قطره اسید نیتریک اضافه شده است. پارامترهای اندازه‌گیری شده در محل شامل pH، EC، دما و DO (لازم به ذکر است که مقدار DO تنها در چاه‌های  $R_1$ ،  $R_2$ ،  $R_3$

مرحله بعد میزان جذب در ۲۷۵ نانومتر، مربوط به تداخلات مواد آلی حل شده، قرائت شد. سپس جذب مربوط به طول موج ۲۷۵ نانومتر دو برابر شد، در صورتی که این رقم از ده درصد جذب در طول موج ۲۲۰ نانومتر بیشتر نباشد، مقدار آن را از جذب در طول موج ۲۲۰ نانومتر کم کرده تا جذب نهایی به دست آید و از روی منحنی استاندارد جذب شده، غلظت نیترات به دست آمد. امروزه برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول در محل نمونه‌برداری از دستگاه‌های کوچک سیار که مجهز به الکتروود غشایی است، استفاده می‌شود. الکتروود غشایی براساس سرعت نفوذ مولکول‌های اکسیژن از یک غشا ساخته شده است. این روش فیزیکی به‌طور ساده و سریع انجام می‌گیرد (Eaton and Frason, 2005). در این پژوهش از دستگاه DO meter مدل AZ-۳-۸۴۰ که دارای الکتروود غشایی می‌باشد جهت اندازه‌گیری DO استفاده شده است.

گرفت. در این پژوهش آنالیز سدیم و پتاسیم، کلسیم و منیزیم به‌وسیله کمپلکسومتری با EDTA، کربنات و بی‌کربنات به‌وسیله نیترومتری با HCl، کلر به‌وسیله تیترومتری با نیترات نقره به روش Mohr، سولفات به‌وسیله گراویمتری، آهن و منگنز به‌وسیله فلیم جذب اتمی و نیترات به‌وسیله اسپکتروفتومتری UV و فسفات به‌وسیله اسپکتروفتومتری صورت گرفته است. در روش آزمون اگر لازم بود نمونه صاف شود، آن را صاف و سپس به ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه و ۵۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک  $\text{NO}_3\text{-N}$  میلی‌لیتر استانداردهای صفر تا هفت میلی‌گرم بر لیتر اضافه کرده (اسیدی کردن نمونه با اسید کلریدریک از تداخلات مربوط به هیدروکسید یا کربنات جلوگیری می‌کند) و در طول موج ۲۲۰ نانومتر در مقابل  $\text{CaCO}_3$  میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بلانک (آب مقطر) قرار گرفت که در نهایت، میزان جذب قرائت شد و در



شکل ۴. موقعیت نقاط نمونه‌برداری برای آنالیز عناصر اصلی، مواد مغذی، فلزات سنگین و اندازه‌گیری DO، pH، T، EC و

## بحث

### خصوصیات هیدروشیمیایی آب زیرزمینی منطقه

تعداد زیادی نمونه تنها در یک نمودار و تعیین تیپ و وضع شیمیایی آب توسط نمودار پایپر صورت می‌گیرد. براساس نتایج آنالیز جدول ۱ و نمودار پایپر (شکل ۵-الف)، تیپ غالب بی‌کربنات کلسیم برای داخل پالایشگاه و بی‌کربنات منیزیم برای پیرامون پالایشگاه تعیین شده است. این تیپ نشان‌دهنده و تأییدکننده حضور گسترده، سازندهای آهکی

در این پژوهش نمودارهای استیف و پایپر جهت بررسی کیفیت آب زیرزمینی به کار برده شده‌اند. نمودار استیف امکان مقایسه سریع چند نمونه را فراهم می‌کند ولی برای هر نمونه رسم یک نمودار لازم است. درحالی‌که، مقایسه

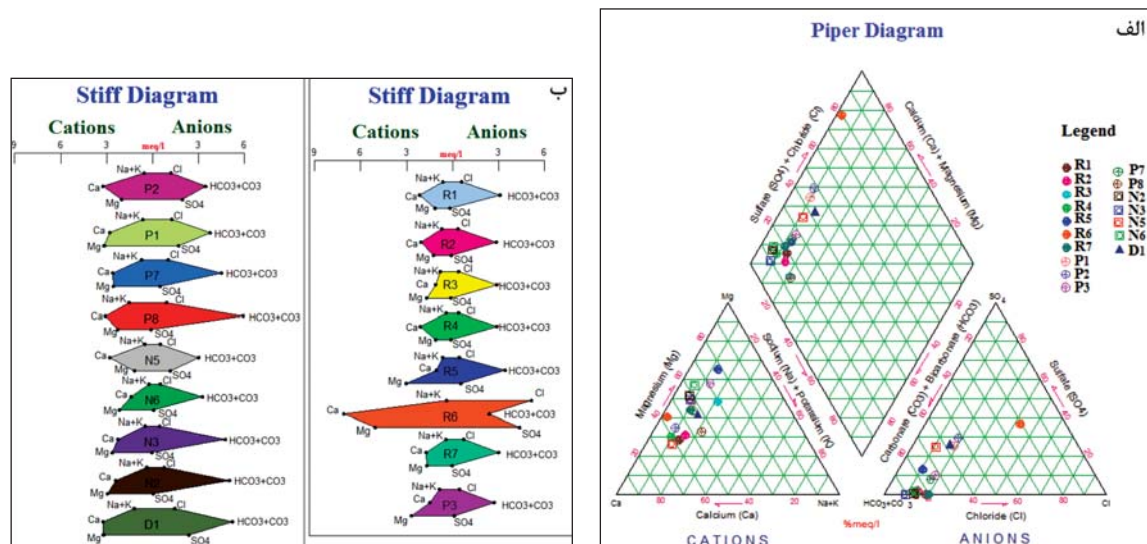
در دشت شازند می‌باشد. با استفاده از نمودار استیف (شکل ۵-ب)، نوع آب بی‌کربنات کلسیم (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>7</sub>, P<sub>2</sub>،)، نوع آب بی‌کربنات منیزیم (P<sub>7</sub>، P<sub>8</sub>، D<sub>1</sub>، N<sub>5</sub>، R<sub>3</sub>، R<sub>5</sub>، P<sub>1</sub>، P<sub>3</sub>، N<sub>2</sub>)، و کلرید کلسیم (R<sub>6</sub>) تعیین شد.

جدول ۱. نتایج آنالیز یون‌های اصلی آب زیرزمینی (آبان ۹۳)

نمونه	pH	TDS	EC	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mg <sup>-2</sup>	Ca <sup>-2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
R1	۷/۷۴	۱۷۰	۳۴۷	ND*	۲۶/۶۲	ND	۱۹۸/۳	۴۰	۱۲	۸/۵۱	۳/۸
R2	۷/۲۷	۱۲۷	۳۵۷	۳/۳۶	۱۷/۷۵	ND	۱۸۳	۳۸/۴	۱۳/۴	۱۱/۹۶	۰/۹
R3	۷/۲۸	۱۶۱	۳۲۷	ND	۱۷/۷۵	ND	۱۸۳	۲۰	۱۹/۲	۱۵/۴۱	۰/۷
R4	۷/۷۹	۱۶۷	۳۳۴	ND	۱۷/۷۵	ND	۱۸۳	۴۰	۱۲	۶/۶۷	۰/۵
R5	۷/۵۳	۲۲۰	۴۶۰	۲۸/۸	۱۷/۷۵	ND	۲۱۳/۵	۲۰	۳۶	۱۳/۱۱	۰/۵
R6	۷/۶۵	۶۰۱	۱۲۲۴	۲۱۵/۵	۱۸۶/۴	ND	۱۵۲/۵	۱۴۰	۶۰	۵/۰۶	۲/۵
R7	۷/۷۱	۱۸۳	۳۷۰	ND	۲۶/۶۲	ND	۱۸۳	۳۴	۲۰/۶	۷/۱۳	۴/۳
P1	۷/۷۳	۳۲۹	۶۷۰	۸۱/۶	۴۴/۴	ND	۲۲۸/۷	۵۶	۳۸/۶	۱۴/۴۹	۰/۵
P2	۷/۷۶	۳۳۱	۶۷۴	۹۵/۵	۴۴/۳۷	ND	۲۱۳/۵	۶۴	۲۴	۸/۷۴	۵
P3	۷/۶۴	۲۰۲	۴۱۶	۱۹/۶۸	۲۶/۶۲	ND	۱۸۳	۲۴	۲۸/۸	۱۱/۹۶	۰/۵
P7	۷/۲۲	۲۹۳	۵۹۸	۲۳/۰۴	۳۵/۵	ND	۲۷۴/۵	۵۲	۳۱/۲	۱۶/۵۶	۰/۵
P8	۷/۶۹	۳۲۱	۶۶۶	ND	۳۵/۵	ND	۳۶۶	۶۰	۲۶/۴	۳۲/۶۶	۰/۷
N2	۷/۴۶	۲۸۵	۵۷۸	۱/۴۴	۲۶/۶	ND	۳۰۵	۴۸	۳۶	۸/۲۸	۰/۷
N3	۷/۶۴	۲۴۲	۵۰۸	ND	۱۷/۷۵	ND	۲۹۲/۸	۴۴/۴	۳۱/۴	۵/۲۹	۷/۹
N5	۷/۶۹	۱۷۱	۳۴۳	۵۵/۷۱	۱۷/۷۵	ND	۱۸۳	۵۶	۱۴/۴	۱۱/۵	۰/۷
N6	۷/۷۹	۱۹۳	۳۸۲	۳/۳۶	۱۷/۷۵	ND	۱۹۸/۳	۲۸	۲۶/۴	۵/۰۶	۰/۷
D1	۸/۰۲	۴۴۱	۹۱۸	۱۱۶/۲	۵۳/۲۵	ND	۳۲۰/۹	۶۴	۳۸/۴	۲۴/۸۴	۰/۳

EC (μs/cm), TDS (mg/l), SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (mg/l), Cl<sup>-</sup> (mg/l), CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> (mg/l), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l), C (Mg<sup>-2</sup> (mg/l), Ca<sup>-2</sup> (mg/l), Na<sup>+</sup> (mg/l), K<sup>+</sup> (mg/l)

\*Not Detected = ND



شکل ۵- الف) نمودار پایپر و ب) نمودار استیف برای نمونه‌های آب زیرزمینی

## پتانسیل زیست پالایی آبخوان

در این پژوهش عوامل مؤثر بر پالایش زیستی از قبیل جنس بدنه آبخوان، نوع خاک، pH، دما، EC، پذیرنده‌های الکترونی و مواد مغذی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

### • جنس بدنه آبخوان

جنس بدنه آبخوان از دو نظر نفوذپذیری و درصد رس موجود در پاکسازی میکروبی و حرکت آلاینده‌ها مهم است. نفوذپذیری مواد آبخوان در سرعت انتقال (کاهش نفوذپذیری) و زمان ماندگاری آلاینده‌ها مؤثر است. هرچه زمان ماندگاری آلاینده‌ها در محیط بیشتر باشد، میکروارگانیسم‌ها فرصت بیشتری جهت تجزیه آلاینده‌ها خواهند داشت. سرعت تجزیه زیستی به ترتیب در خاک‌های ماسه‌ای، رسی و لومی افزایش می‌یابد (McMillen, 2002). میزان رس موجود در بدنه آبخوان در جذب و کاهش غلظت آلاینده‌ها مؤثر است. همان‌طور که اشاره شد، جنس بدنه آبخوان دشت شازند از عناصر دانه متوسط و درشت (شن، ماسه و گراول) همراه با درصد محدودی از سیلت و رس تشکیل شده که با پیشروی به سمت شمال شرقی و مرکز دشت، مقدار سیلت و رس کمی بیشتر می‌شود. بنابراین پایین بودن مقدار رس در بدنه آبخوان منطقه، سه تأثیر منفی بر قابلیت پالایش طبیعی آبخوان دارد، اول اینکه قابلیت جذب آلاینده‌ها توسط بدنه آبخوان را کاهش می‌دهد و ثانیاً قابلیت انتقال آلاینده‌ها در آبخوان افزایش می‌یابد و سوم اینکه جمعیت باکتری‌ها در خاک‌های ماسه‌ای بسیار کمتر از خاک‌های رسی است که هر سه عامل فوق قابلیت خودپالایی آبخوان را کاهش می‌دهد. تنها تأثیر مثبت درصد پایین رس در پالایش آبخوان منطقه، جریان بهتر هوا در آبخوان و کمک به تجزیه هوازی آلاینده‌هاست.

### • دما، EC و pH

یکی از عوامل مؤثر بر پالایش زیستی، مناسب بودن pH محیط جهت فعالیت باکتری‌ها و تجزیه آلاینده می‌باشد. مقدار pH مورد نیاز برای فعالیت باکتریایی ۶/۵-۸/۵ و میزان بهینه جهت تجزیه آلاینده ۶/۵-۸ می‌باشد (Vidali, 2001). pH اندازه‌گیری شده در تمامی نمونه‌ها

بین ۷/۲۲-۸/۰۲ متغیر است که نشان‌دهنده، وجود محیطی مناسب جهت فعالیت باکتریایی و تجزیه‌پذیری آلاینده در تمامی نقاط است (شکل ۶-الف). دما یکی از مهمترین فاکتورها برای تجزیه زیستی و پایداری آلاینده‌ها در محیط می‌باشد. به‌طور کلی دمای مورد نیاز جهت فعالیت باکتری‌ها ۴۵-۱۵ درجه سانتی‌گراد و مقدار بهینه جهت تجزیه آلاینده‌ها ۳۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (Vidali, 2001). ذکر این نکته ضروری است که کاهش درجه حرارت موجب افزایش گرانبوی، افزایش ضخامت لایه هیدروکربنی، کاهش تبخیر و نهایتاً کندتر شدن سرعت تجزیه می‌شود (Chukwuma et al., 2012). با توجه به اینکه نمونه‌های آب زیرزمینی در محدوده دمایی ۱۵ تا ۲۱ درجه سانتی‌گراد می‌باشند به غیر از نمونه D1 هیچ‌کدام از نمونه‌ها دارای شرایط دمایی مناسب جهت تجزیه آلاینده نمی‌باشند ولی با توجه به اینکه نمونه‌برداری در فصل سرد سال (آبان ۹۳) صورت گرفته است پیش‌بینی می‌شود در نیمه اول سال شرایط دمایی آبخوان منطقه بهبود یابد. بنابراین بین شش تا نه ماه از سال، فعالیت زیست پالایی در حد بهینه وجود خواهد داشت ولی در سه تا شش ماه از سال سرعت آن به حداقل خواهد رسید (شکل ۶-ب).

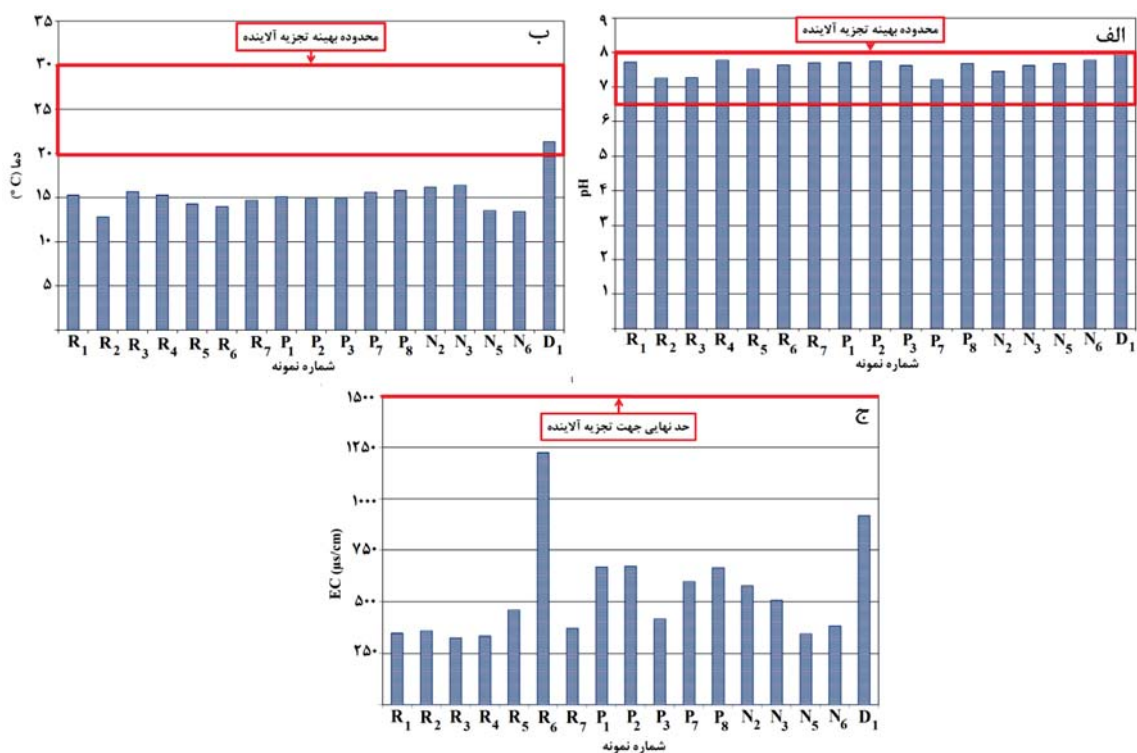
هدایت الکتریکی در محدوده مورد مطالعه، در جهت جریان آب زیرزمینی (شکل ۱) از جنوب شرقی به سمت شمال غربی افزایش (EC از ۳۲۷ میکروزیمنس بر سانتی‌متر به ۶۶۶ میکروزیمنس بر سانتی‌متر افزایش یافته است) می‌یابد. براساس EC اندازه‌گیری شده در محل، به‌جز دو نمونه D1 و R6 (شرکت پخش و جنوب پالایشگاه) با EC بالا که در حد آب لب‌شور می‌باشد، مقدار EC در بقیه نمونه‌ها پایین بوده و در حد آب کمی شور می‌باشند (شکل ۶-ج). با توجه به اینکه حد بهینه EC جهت تجزیه زیستی، ۱۵۰۰ میکروزیمنس تعیین شده است (EPA, 1997)، آبخوان شرایط مناسب برای تجزیه زیستی هوازی توسط باکتری‌ها را دارا می‌باشد.

### • مواد مغذی<sup>۱</sup>

در شرایط هوازی جهت تجزیه آلاینده، باکتری‌ها به

1. Nutrients





شکل ۶-الف) pH، ب) دما و ج) EC اندازه‌گیری شده در نقاط نمونه‌برداری

نسبت کربن به نیتروژن ۱۰۰ به ۱۰ و نسبت کربن به فسفر ۱۰۰ به ۱ نیاز دارند. با توجه به جدول ۲، نسبت کربن به نترات و نسبت کربن به فسفات جهت تجزیه آلاینده در تمامی نمونه‌ها بیشتر از نسبت بهینه تعیین شده می‌باشد در نتیجه شرایط برای فرایند زیستی بهینه مهیا نمی‌باشد و تجزیه آلاینده با سرعت خیلی کمی صورت می‌گیرد. مقدار

سولفات مورد نیاز جهت تجزیه آلاینده ۲۰ mg/l می‌باشد (Parsons Corpration, 2004). با توجه به شکل ۷، تنها در نمونه‌های  $R_5$ ،  $R_6$ ،  $P_1$ ،  $P_2$ ،  $P_3$ ،  $P_7$ ،  $N_5$  (جنوب پالایشگاه، شرکت پخش، شرق پتروشیمی) مقدار سولفات مناسب بوده و شرایط جهت تجزیه باکتریایی فراهم می‌باشد.

جدول ۲. نسبت کربن به نیتروژن و نسبت کربن به فسفر برای نمونه‌ها

شماره نمونه	N (mg/l)	C (mg/l)	C:N	شماره نمونه	P (mg/l)	C (mg/l)	C:P
$R_1$	۷	۹۱۱/۱	۱۰۰ : ۹۱/۱	$R_1$	۱۴	۹۱۱/۱	۱۰۰ : ۱۹۷/۳
$R_2$	۲/۴	۲۶۷/۹	۱۰۰ : ۲۶/۸	$R_2$	۰	۲۶۷/۹	ND
$R_3$	۹/۸	۲۰۴۸/۶	۱۰۰ : ۲۰۴/۸	$R_3$	۲۳/۱۴	۲۰۴۸/۶	۱۰۰ : ۲۶۸/۴
$R_4$	۴/۲	۴۴۰/۸	۱۰۰ : ۴۴	$R_4$	۲۸	۴۴۰/۸	۱۰۰ : ۴۷/۷
$R_5$	۱۲/۶	۶۹۳/۲	۱۰۰ : ۶۹/۳	$R_5$	۹/۲۷	۶۹۳/۲	۱۰۰ : ۲۲۵/۸
$R_6$	۵/۶	۳۴۶/۱	۱۰۰ : ۳۴/۶	$R_6$	۹/۴۳	۳۴۶/۱	۱۰۰ : ۱۱۱/۳
$R_7$	۲/۸	۴۰۵/۳	۱۰۰ : ۴۰/۵	$R_7$	۱۸/۵۷	۴۰۵/۳	۱۰۰ : ۶۶/۲
$P_1$	۷	۵۰۳/۸	۱۰۰ : ۵۰/۴	$P_1$	ND	۵۰۳/۸	ND
$P_2$	۲/۸	۱۳۰۵/۳	۱۰۰ : ۱۳۰/۵	$P_2$	۵۵/۷۱	۱۳۰۵/۳	۱۰۰ : ۷۱
$P_3$	۱/۴	۱۱۵۶/۹	۱۰۰ : ۱۱۳/۷	$P_3$	۱۴	۱۱۵۶/۹	۱۰۰ : ۲۵۰/۸
$D_1$	ND	۵۲۹/۸	ND	$D_1$	۷۴/۲۷	۵۲۹/۸	۱۰۰ : ۲۱/۶

ND = Not Detected

به فسفر شرایط برای تجزیه زیستی براساس مواد مغذی مناسب نیست. مقدار سولفات در نمونه‌های مربوط به جنوب پالایشگاه، شرکت پخش و شرق پتروشیمی جهت تجزیه باکتریایی مناسب است. غلظت یون آهن برای نقاط نمونه‌برداری نشان‌دهنده نامناسب بودن آن به‌عنوان یک پذیرنده الکترون برای تجزیه مواد نفتی است. با توجه به غلظت مناسب اکسیژن، آبخوان توانایی پالایش طبیعی به روش هوازی را خواهد داشت و در شرایطی که در نتیجه کمبود اکسیژن محیط از هوازی به بی‌هوازی تغییر یابد فقط با افزودن نیترات به آبخوان به‌عنوان پذیرنده الکترون، آبخوان می‌تواند فرایند پالایش زیستی را ادامه دهد.

## منابع

- صفری، ف.، واعظی، ع.، درفشی، س.، خلفی، ع. الف. و آقایی، د.، ۱۳۹۳. بررسی پتانسیل زیست پالایی آلودگی‌های هیدروکربنی در آبخوان محدوده مجتمع پتروشیمی و پالایشگاه تبریز. هفتمین همایش و نمایشگاه مهندسی محیط‌زیست، ۵، ۴۸-۵۸.

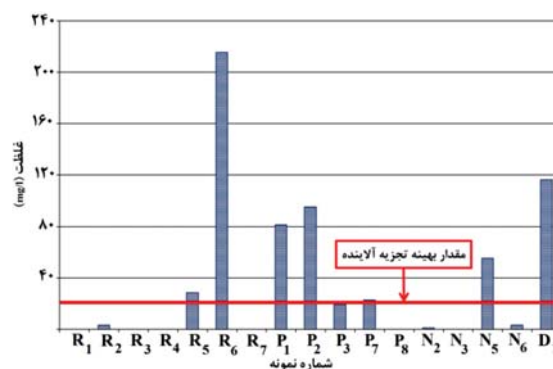
- وزارت نیرو، ۱۳۸۹. گزارش تمدید ممنوعیت محدوده مطالعاتی سازند، دفتر پایه منابع آب، گروه آب‌های زیرزمینی شرکت آب منطقه‌ای استان مرکزی.

- Chukwuma, S., Ikechukwu, E. and Obinna, A., 2012. Comprehensive Perspectives in Bioremediation of Crude Oil Contaminated Environments, Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites, ISBN:978-953-51-0629.

- Cunningham, A. J., Hopkins, D. G., Lebron, A. C. and Reinhard, M., 2000. Enhanced anaerobic bioremediation of groundwater contaminated by fuel hydrocarbons at Seal Beach, California. Biodegradation Journal, 11, 159-170.

- ECISh., 2015. Electrical Conductivity Information Sheet, <http://www.gbwaterwatch.org.au/resource/s/ID1297390048.pdf>, (assessd: Nov 30, 2015).

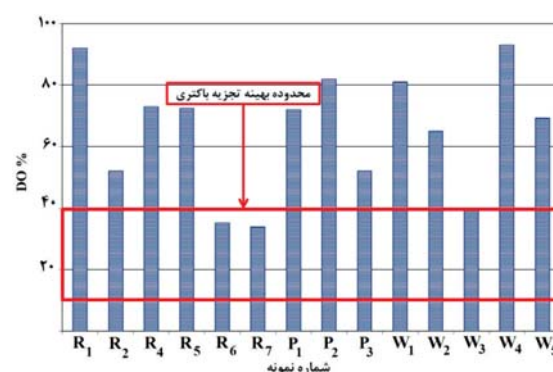
1. Dissolved Oxygen



شکل ۷. مقدار سولفات اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های آب زیرزمینی

## • پذیرنده‌های الکترونی

در شرایط هوازی مقدار بهینه اکسیژن محلول در آب زیرزمینی<sup>۱</sup> (Dissolved Oxygen) جهت تجزیه آلاینده، ۱۰ درصد تا ۴۰ درصد تعیین شده است (Vidali, 2001). براساس شکل ۸، تحت شرایط هوازی، در تمامی نمونه‌ها درصد اکسیژن محلول بهینه جهت تجزیه آلاینده فراهم می‌باشد.



شکل ۸. مقدار اکسیژن محلول اندازه‌گیری شده (DO درصد) برای نمونه‌های آب زیرزمینی

## نتیجه‌گیری

تیپ غالب بی‌کربنات کلسیم برای داخل پالایشگاه و بی‌کربنات منیزیم برای پیرامون پالایشگاه براساس نمودار پایپر تعیین شده است. بررسی قابلیت تجزیه زیستی آلاینده‌ها توسط باکتری‌ها نشان داد که، در تمامی نقاط نمونه‌برداری مقادیر pH و EC دارای شرایط محیطی مناسب جهت فعالیت باکتریایی و تجزیه‌پذیری آلاینده می‌باشد درحالی‌که به دلیل پایین بودن دما تجزیه زیستی امکان‌پذیر نیست. به دلیل برقرار نبودن نسبت کربن موردنیاز به نیتروژن و کربن

- EPA., 2012. Drinking Water Standards and Health Advisories. Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. ISBN:822-S-12-001.
- EPA., 2008. Chapter 13: MTBE. Regulatory Determinations Support Document for Selected Contaminants from the Second Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 2). EPA: 815-R-08-012.
- EPA., 1997. Towards Setting Guideline Values for the Protection of Groundwater in Ireland, Environmental Protection Agency, Johnstown Castle Estate, County Wexford, Ireland.
- Eaton A.D. and Franson M. A. H., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. American Public Health Association, Washington, D. C.
- Kao, C. C. and Wang, C. M., 2000. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline site. Water Resource Journal, 34, 3413-3422.
- McMillen, S., 2002. Bioremediation: Overview. Chevron Texaco. Presentation at DOE/PERF Bioremediation Workshop.
- NRC., 1993. National Research Council. In situ bioremediation. Washington, D.C : National Academies Press. 224.
- Obahiagbon, O. K., Amenaghawon, N. and Agbonghae, O. E., 2014. Effect of initial PH on bioremediation of crude oil polluted water using a consortium of microbes. Science and Technology Journal, 15, 452-457.
- Parsons Corporation, 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents, United State Air Force Center for Environmental Excellence document: 022/738863/28.
- Qin, X., Tang, J. C., Li, D. S. and Zhang, Q. M., 2012. Effect of salinity on the bioremediation of petroleum hydrocarbons in a saline-alkaline soil. Applied Microbiology Journal, 55, 210-217.
- Thapa, B. Kumar, A. and Ghimire, A., 2012. A Review on Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants in Soil, Journal of Science, Engineering and Technology, 8, 164-170.
- Vidali, M., 2001. Bioremediation: An overview. Pure and Applied Chemistry, 73, 1163-1172.