Archive of SID

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و سوم، شماره اول، ۱۳۹۵
http://jwsc.gau.ac.ir

آلودگی هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین در خاک‌های پنج پالایشگاه کشور

*زهرا علی‌پور اسدآبادی[۱]، منصوره ملکیان[۲] و محسن سلیمانی[۲]
[۱]دانشجوی کارشناسی‌ارشد دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان،
[۲]استادیار دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان
تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۱۱

چکیده

سابقه و هدف: امروزه آلودگی خاک با فلزات سنگین یک مشکل جدی و در حال گسترش است. فلزات سنگین با ورود به زنجیره غذایی سلامت اکوسیستم‌ها و انسان را تهدید می‌کنند. این مطالعه به‌منظور بررسی و پایش آلودگی خاک پنج پالایشگاه کشور می‌باشد. طی این پژوهش وضعیت آلودگی خاک‌های مناطق مورد مطالعه از نظر آلاینده‌های مختلف شامل فلزات سنگین و غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) بررسی می‌گردد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه خاک‌های آلوده به مواد نفتی از پنج پالایشگاه آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز از نظر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و زیستی مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs)، تنفس میکربی و فلزات سنگین شامل کادمیوم، کروم، سرب و نیکل در نمونه‌های خاک اندازه‌گیری و از نظر آماری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها: میانگین مقدار TPHs در خاک‌های آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز به‌ترتیب ۴۶، ۱۳۸، ۱۱۵، ۱۲ و ۱۵۴ درصد وزنی بود که با کربن آلی نمونه‌ها همبستگی مثبت داشت ($P<0/05$). با در نظر گرفتن استانداردهای ملی و بین‌المللی هیدروکربن‌های نفتی در خاک‌های مناطق صنعتی، مقادیر به‌دست آمده برای همه مناطق مورد مطالعه بیش‌تر از استاندارد بود. با بررسی غلظت فلزات سنگین مشخص گردید که بیش‌ترین غلظت در پالایشگاه‌های آبادان، تهران و شیراز مربوط به فلز کروم و به‌ترتیب ۸۳/۸، ۲۱۲، ۶۱/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. در پالایشگاه تبریز و اصفهان بیش‌ترین غلظت مربوط به فلز نیکل به‌ترتیب با غلظت ۷۶/۳ و ۱۲۲/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. مقدار فلزات سنگین نیکل و کادمیوم در خاک‌های مورد مطالعه نسبت به استانداردهای اروپا و دنیا بیشتر وغلظت دو فلز سرب و کروم کم‌تر از استانداردها می‌باشد. همبستگی منفی و معنی‌داری ($P<0/05$) بین تنفس میکربی با غلظت همه فلزات سنگین و هیدروکربن‌های خاک (TPH) مشاهده شد که بیانگر تأثیر منفی آلاینده‌های خاک بر میکروارگانیسم‌ها است که علاوه بر آن اثرات منفی برای گیاهان و سایر موجودات زنده را نیز به دنبال خواهد داشت.

نتیجه‌گیری: پالایشگاه تهران نسبت به پالایشگاه‌های دیگر از نظر آلودگی به فلزات سنگین و هیدروکربن‌های نفتی در وضعیت بهتری قرار دارد که این امر ممکن است به‌دلیل اجرای برنامه زیست‌محیطی در این پالایشگاه باشد. با توجه به

* مسئول مکاتبه: z.aliporasadabad@na.iut.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

آلودگی خاک پالایشگاه‌های کشور، پایش و پاکسازی خاک باید در برنامه‌های زیست‌محیطی مراکز صنعتی مذکور مورد توجه قرار گیرد. همچنین پیشنهاد می‌شود امکان استفاده از برنامه‌های پالایش خاک از جمله زیست‌پالایی در این مناطق مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، آلودگی خاک، پالایشگاه نفت، تنفس میکربی

مقدمه

امروزه همراه با پیشرفت شتابان صنعت و تکنولوژی، نگرانی‌های بسیاری در مورد پیامدهای مربوط تهدید زندگی بشر وجود دارد که در صورت عدم چاره‌اندیشی می‌تواند نسل حاضر و آینده را با مشکلات فراوان دست به گریبان سازد. آلودگی محیط زیست از جمله خاک از مشکلات امروز جهان در مواجهه با صنعتی شدن است (۲). آلودگی خاک از طریق تماس مستقیم با خاک آلوده، مصرف آب‌های زیرزمینی، تجمع در رسوبات و آلودگی آبزیان در طول زنجیره غذای، به انسان منتقل می‌شود (۷، ۲۲). فلزات سنگین از جمله آلاینده‌هایی هستند که در چند دهه گذشته از طریق فعالیت‌های انسانی به‌میزان زیاد وارد محیط زیست شده‌اند. فعالیت‌های مختلف نظیر دفن پسماندهای صنعتی، سوخت‌های فسیلی و کودهای شیمیایی از منابع عمده ورود فلزات سنگین به محیط زیست هستند (۱۰، ۱۹). این فلزات به‌دلیل سمیت زیاد و پایداری در محیط اثرات درازمدتی در اکوسیستم‌ها دارند (۱۸). حضور فلزات سنگین در خاک باعث کاهش تنوع گونه‌ای، فعالیت و زیست‌توده میکربی در خاک می‌شود (۴، ۱، ۱۴، ۱۶). ارزیابی فلزات سنگین در خاک، به‌دلیل تجمع این فلزات و زیان‌آور بودن آن‌ها حتی در غلظت‌های کم و امکان تبدیل شدن به مواد سمی دیگر در اثر فعل و انفعالات شیمیایی حائز اهمیت است (۲۰). سرنوشت فلزات سنگین در خاک با توجه به شرایط فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بسیار متفاوت است. ویژگی‌های مختلفی نظیر بافت، ماده آلی، نوع و مقدار رس و pH خاک بر حلالیت و سمیت فلزات سنگین مؤثر است (۲، ۲۰). احداث پالایشگاه‌ها از جمله فعالیت‌های است که از طریق آلودگی خاک به مواد نفتی باعث ورود فلزات سنگین به خاک می‌شود. علاوه بر این امکان آلودگی خاک به هیدروکربن‌های نفتی طی فرایندهای جابجایی و تصفیه نفت وجود دارد. این ترکیبات نیز به‌عنوان آلاینده‌های آلی اثرات منفی زیست‌محیطی دارند و برخی از آن‌ها پتانسیل سرطانزایی برای انسان و موجودات زنده را دارا هستند (۷). همراه با ورود آلاینده‌های نفتی فلزات سنگینی مانند نیکل، وانادیوم، سرب، آهن، کادمیوم، روی و مس نیز به خاک اضافه می‌شوند (۳).

با توجه به اهمیت آلودگی خاک در مناطق صنعتی و به‌ویژه پالایشگاه‌های نفت، این مطالعه به‌منظور بررسی و پایش آلودگی خاک پنج پالایشگاه کشور شامل پالایشگاه‌های آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز انجام شد. طی این پژوهش وضعیت آلودگی خاک‌های مناطق مورد مطالعه از نظر آلاینده‌های مختلف شامل فلزات سنگین و کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) بررسی گردید. نتایج این مطالعه می‌تواند برای تدوین برنامه‌های زیست‌محیطی برای رفع آلودگی و همچنین ارزیابی زیست پالایی خاک‌های پالایشگاه‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

www.SID.ir

Archive of SID

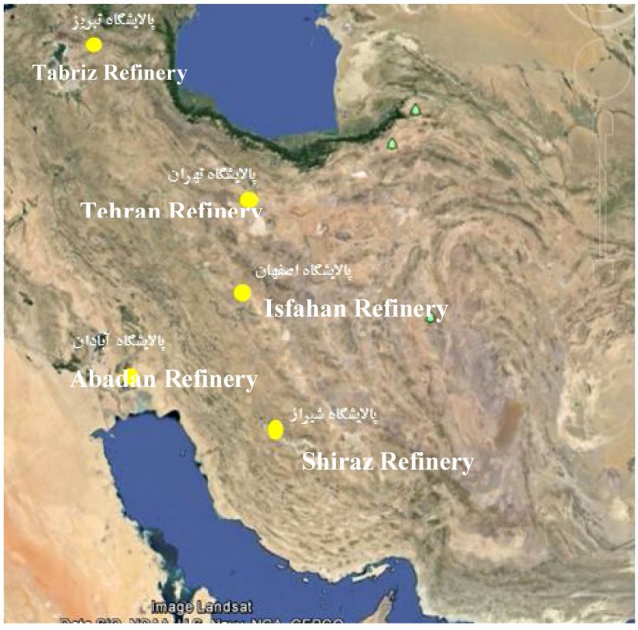
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه: نمونه‌برداری خاک از پنج پالایشگاه آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز صورت گرفت. این پالایشگاه‌ها به‌گونه‌ای انتخاب شدند تا تنوع اقلیمی کشور را در بر گرفته باشد و بتوان تأثیر تغییرات جغرافیایی و ویژگی‌های خاک بر آلاینده‌ها مورد سنجش قرار گیرد (شکل ۱ و جدول ۱).

جدول ۱- موقعیت جغرافیایی و ویژگی‌های اقلیمی پالایشگاه‌های مورد مطالعه.

Table 1. Geographical location and climatic characteristics of the studied refineries.

پالایشگاه Refinery	طول جغرافیایی Longitude	عرض جغرافیایی Latitude	میانگین حداکثر دمای ثبت‌شده (°C) The average maximum temperature recorded	میانگین حداقل دمای ثبت‌شده(°C) The average minimum temperature recorded	میانگین متوسط دمای سالانه (°C) The average annual temperature
آبادان Abadan	48° 16' E	30° 20' N	24	17.7	26
اصفهان Esfahan	52° 30' E	32° 47' N	24	8	17
تبریز Tabriz	46° 9' E	38° 3' N	25.4	-2.5	11.9
تهران Tehran	51° 20' E	35° 38' N	36.4	.7	17.7
شیراز Shiraz	52° 39' E	29° 43' N	38	.8	18



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی مناطق نمونه‌برداری.

Figure 1. The geographical location of the sampling areas.

www.SID.ir

Archive of SID

روش نمونه‌برداری و تعیین خصوصیات نمونه‌های خاک

روش نمونه‌برداری: نمونه‌برداری خاک در فصل تابستان از محوطه داخل پالایشگاه‌ها صورت گرفت به‌ترتیب از هر پالایشگاه ۴ تا ۶ نمونه تصادفی مرکب، که خود ترکیبی از ۴ نمونه مخلوط شده در محل نمونه‌برداری بود، از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی‌متری برداشت شد. از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد تا نمونه‌ها یکنواخت حاصل شود. با توجه به این‌که بیش‌تر آلودگی‌ها در مناطق پالایشگاهی به‌صورت نقطه‌ای وجود دارد و نیز محدودیت‌های اعمال شده توسط مسئولان پالایشگاه‌های مختلف، معمولاً نمونه‌برداری در نقاط محدود آلوده صورت می‌گیرد. این موضوع به این معنی نیست که وضعیت آلودگی در کل یک منطقه پالایشگاهی یکسان باشد. نتایج این پژوهش هم بر آلودگی منابع نقطه‌ای در پالایشگاه‌ها اشاره دارد.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک: بافت خاک به روش هیدرومتری، میزان کربنات کلسیم (آهک) به روش تیتراسیون، مقدار کربن آلی به روش والکی و بلاک، میزان فسفر به روش اولسون، pH، هدایت الکتریکی (EC)، میزان کل نیتروژن خاک به روش کلدال اندازه‌گیری شد (۲۱، ۵).

اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین: یک گرم خاک خشک وزن و برای هضم از ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک (HNO_3) غلیظ (۶۵٪ وزنی) و ۲۱ میلی‌لیتر اسید پر کلریک ($HClO_4$) غلیظ (۷۰٪ وزنی) استفاده شد. نمونه به‌مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و سپس ۳ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا هضم شود. نمونه‌های هضم شده با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق سپس نمونه‌ها با کاغذ واتمن ۴۱ صاف شدند (۸). غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل ElmerAA770 Perkin اندازه‌گیری شد.

روش اندازه‌گیری تنفس میکربی: ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه خاک وزن و در یک ظرف پلی‌اتیلنی به‌عنوان ظرف اصلی ریخته شد. مقدار ۲۰ میلی‌لیتر سود ۱ نرمال در یک ظرف پلی‌اتیلنی دیگر (در باز) ریخته و در داخل ظرف اصلی حاوی نمونه قرار داده شد. به‌مدت یک هفته نمونه‌ها دست‌نخورده و بدون باز شدن درب در دمای آزمایشگاه نگه‌داری شدند. بعد از یک هفته ظرف‌های حاوی سود برداشته شد و ۲ میلی‌لیتر کلرید باریم یک نرمال به آن اضافه گردید. به هر ظرف نمونه ۲ تا ۳ قطره فنل‌فتالین اضافه شد تا رنگ آن به رنگ صورتی تغییر یابد. سپس با اسید کلریدریک یک نرمال تیتراسیون انجام شد تا رنگ محلول از صورتی به بی‌رنگ تبدیل شود و مقدار اسید مصرفی ثبت و از طریق فرمول مربوطه مقدار تنفس محاسبه شود (۱۵).

(۱) وزن مولکولی کربن= (حجم اسید شاهد – حجم اسید مصرفی) . ۰/۰۵ . ۱۰۰۰/ وزن خاک خشک

اندازه‌گیری میزان کل هیدروکربن‌های خاک (TPH): برای عصاره‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی از دستگاه سوکسله و محلول ان هگزان، استفاده شد. ۳ گرم خاک را وزن و در داخل بالن ریخته و مقدار ۷۰ سی‌سی‌ان هگزان به آن اضافه، سپس در داخل دستگاه سوکسله به‌مدت ۳ ساعت قرار داده شد. پس از جدا شدن مواد نفتی، نمونه‌ها در آون قرار داده تا حلال تبخیر شود. در مرحله بعد غلظت کل هیدروکربن‌های با توجه به وزن اولیه خاک محاسبه گردید (۱۷).

تجزیه و تحلیل داده‌ها: ابتدا نرمال بودن داده‌ها توسط آزمون کولموگروف اسمیرنوف بررسی شد. با توجه

www.SID.ir

Archive of SID

به نرمال بودن داده‌ها از آزمون t برای مقایسه میزان فلزات سنگین با مقدار استانداردهای اروپا و جهان استفاده شد. همبستگی بین ویژگی‌های خاک و میانگین غلظت آلاینده‌ها به‌دلیل دارا بودن توزیع نرمال با استفاده از همبستگی پیرسون انجام شد.

نتایج

ویژگی‌های خاک: ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی نمونه‌های خاک در جدول ۲ نشان داده شده است. مقدار کربن آلی اندازه‌گیری شده بین ۰/۳۳ درصد در پالایشگاه تهران تا ۲/۲۷ پالایشگاه تبریز متغیر بود. زیاد بودن مقدار کربن آلی در خاک‌ها به‌دلیل وجود هیدروکربن‌های نفتی در خاک است. همان‌طور که در جدول ۲ نیز آورده شده است نتایج ارایه شده مربوط به مقدار کربن آلی می‌باشد. برای تبدیل این مقادیر به مواد آلی باید در ضریب ۱/۷۲ ضرب گردد که به دنبال آن مقدار ماده آلی نیز بیش‌تر خواهد بود. با این وجود باز هم مقدار آن در پالایشگاه نفت تهران کم‌تر خواهد بود اگر داده‌های مربوط به کربن آلی با داده‌های مربوط به کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) در جدول مقایسه شود، این موضوع تأیید می‌شود که بین مقدار کربن آلی و غلظت هیدروکربن‌های نفتی (که منبع قابل‌توجهی از کربن را شامل می‌شوند) رابطه مستقیم وجود دارد. میانگین pH در همه خاک‌ها حدود ۷ به‌دست آمد. بیش‌ترین میزان EC در خاک پالایشگاه آبادان مشاهده شد که ۴۰/۷۳ دسی‌زیمنس بر متر بود. با توجه به این‌که خاک‌های دارای هدایت الکتریکی بیش‌تر از ۴ دسی‌زیمنس بر متر خاک شور محسوب می‌شوند، بنابراین شوری خاک در پالایشگاه آبادان بسیار زیاد است. با توجه به این‌که نفت خام دارای املاح زیادی است که قبل از فرایند پالایش فرایند شوری‌زدایی بر روی آن انجام می‌شود، در صورت نشت نفت خام به خاک احتمال افزایش شوری خاک نیز وجود دارد. البته منبع اصلی شوری می تواند شوری زمینه باشد. بیش‌ترین تنفس میکربی در خاک پالایشگاه تهران و کم‌ترین مقدار در نمونه‌های پالایشگاه‌های شیراز و اصفهان به‌دست آمد. کم‌ترین غلظت هیدروکربن در خاک پالایشگاه تهران وجود داشت که با توجه به مقدار بیش‌تر تنفس میکروبی در این خاک نسبت به نمونه‌های دیگر می‌توان نتیجه گرفت که وجود هیدروکربن‌های نفتی در خاک بر فعالیت میکربی خاک تأثیر منفی داشته است. باید به این نکته توجه داشت که در اینجا به مقدار کربن آلی اشاره گردیده است نه مواد آلی. در حقیقت منبع کربن آلی اندازه‌گیری شده در این خاک‌ها علاوه بر مواد آلی گیاهی و جانوری که در خاک‌های مناطق خشک کشور کم است، حضور هیدروکربن‌های نفتی است. این موضوع دلیل خوبی در رابطه با ارتباط کربن آلی خاک و غلظت هیدروکربن‌های نفتی خاک است. با افزایش کربن آلی و یا به‌عبارت دیگر غلظت هیدروکربن‌های نفتی آلودگی خاک به این ترکیبات بیش‌تر خواهد شد که می‌توانند در غلظت‌های زیاد برای میکروارگانیسم‌های خاک سمیت ایجاد کنند و به دنبال آن تنفس میکروبی را کاهش دهند. بیش‌ترین مقدار آهک خاک در پالایشگاه آبادان (۶۱ درصد) بود. مقدار فسفر خاک نمونه‌ها بین ۶/۷۹ تا ۱۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود که بیش‌ترین مقدار فسفر مربوط به پالایشگاه تبریز و کم‌ترین مربوط به پالایشگاه تهران بود. درصد نیتروژن خاک بین ۰/۰۰۵ در خاک پالایشگاه تهران تا ۰/۴۵ درصد در پالایشگاه‌های تبریز و اصفهان متغیر بود.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک پنج پالایشگاه کشور (اعداد به‌دست آمده به‌صورت میانگین ± انحراف از معیار آمده است).

Table 2. Some of the physical, chemical and biological characteristics of soil in the five refineries (Numbers are given as mean ± standard deviation).

ویژگی Features / پالایشگاه Refinery	نیتروژن (٪) Nitrogen (%)	کربن آلی (٪) Organic carbon (%)	فسفر (mg/kg) Phosphorus	تنفس میکربی (mg CO_2 / gr.day) Microbial respiration	EC (dS/m)	pH	TPH [1] (g/kg)	آهک (٪) Lime (%)
آبادان Abadan	0.14 ±0.0362	2.005 ±0.408	177.89 ±97.46	3.93 ±2.46	40.73 ±17.34	7.08 ±0.26	45.78 ±30.28	61 ±5.08
تبریز Tabriz	0.454 ±0.32	2.27 ±1.16	192.7 ±143.39	3.14 ±1.54	4.063 ±1.59	7.18 ±0.27	115.12 ±74.93	26 ±6.98
اصفهان Esfahan	0.41 ±0.3	1.82 ±1.1	31.1 ±14.8	1.63 ±0.8	8.8 ±2.3	7.1 ±0.3	137.72 ±78.3	31 ±15.1
شیراز Shiraz	0.188 ±0.046	2.2 ±0.46	113.4 ±29.3	1.76 ±2.2	0.435 ±0.156	7.3 ±0.25	154.4 ±32.3	38 ±8.4
تهران Tehran	0.054 ±0.0028	0.303 ±0.0054	6.79 ±0.33	9 ±1.41	1.1 ±0.012	7.5 0	11.7 ±2.26	36 ±1.1

۱. غلظت کل هیدروکربن‌های خاک.

غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین خاک: میانگین مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی در خاک‌های آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز به‌ترتیب ۴/۶، ۱۳/۸، ۱۱/۵، ۱/۲ و ۱۵/۴ درصد وزنی بود (جدول ۲). با توجه به این‌که منابع نقطه‌ای آلودگی در پالایشگاه‌ها وجود دارد نشت نفت از لوله‌های انتقال و یا سرریز از تانک‌های ذخیره منبع اصلی اختلاف آلودگی نفت در نقاط مختلف است.

میانگین غلظت چهار فلز سنگین شامل کادمیوم، کروم، سرب و نیکل در نمونه‌های خاک مناطق مورد مطالعه در جدول ۳ نشان داده شده است. بیش‌ترین غلظت اندازه‌گیری شده در پالایشگاه آبادان مربوط به میانگین غلظت فلز کروم ۸۳/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کم‌ترین غلظت مربوط به کادمیوم با ۱/۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در پالایشگاه تبریز بیش‌ترین غلظت مربوط به فلز نیکل با غلظت ۷۶/۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کم‌ترین غلظت مربوط به فلز کادمیوم ۲/۷۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در پالایشگاه اصفهان بیش‌ترین غلظت مربوط به فلز نیکل با ۱۲۲/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کم‌ترین مربوط به فلز کادمیوم ۴/۳۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در پالایشگاه شیراز بیش‌ترین غلظت فلز سنگین مربوط به کروم با ۲۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کم‌ترین غلظت فلز مربوط به کادمیوم با ۲/۲۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

به‌طورکلی میزان غلظت فلزات سنگین و هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های پالایشگاه تهران از مناطق دیگر کم‌تر بود. البته باید به این نکته توجه کرد فقط با در نظر گرفتن این نتایج که نمونه‌های خاک محدودی را شامل می‌شود، نمی‌توان وضعیت آلودگی کل مناطق مورد مطالعه را مقایسه کرد و نتایج فقط در

www.SID.ir

Archive of SID

مورد نمونه‌های برداشت‌شده قابل تعمیم است. همان‌طور که قبلاً اشاره گردید آلودگی نفتی در پالایشگاه‌های نفت اغلب به‌صورت نقطه‌ای (Point Source) وجود دارد که در این پژوهش نیز با توجه به نقاط توصیه شده در هر پالایشگاه نمونه‌برداری صورت گرفته است. در واقع این نقاط آلوده‌ترین نقاط پالایشگاه‌ها از نظر هیدروکربن‌های نفتی هستند ولی به این معنا نیست که نقاط دیگر مناطق پالایشگاهی آلوده نیستند، ولی به احتمال زیاد آلودگی نقاط دیگر کم‌تر خواهد بود. هدف از این مطالعه نیز بررسی آلودگی نقطه‌ای هیدروکربن‌های نفتی در مناطق مورد نظر بوده است.

ضریب همبستگی بین ویژگی‌های خاک شامل تنفس میکربی، غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی خاک و غلظت فلزات سنگین (جدول ۴) نشان داد که همبستگی منفی و معنی‌داری ($P<0/05$) بین تنفس میکربی با مقدار فلزات سنگین و غلظت کل هیدروکربن‌های خاک وجود دارد. بین غلظت کل هیدروکربن‌های خاک با مقدار کربن آلی، نیتروژن و فلزات نیکل و کادمیوم نیز همبستگی مثبت و معنی‌دار وجود داشت ($P<0/05$). با توجه به وجود فلزات سنگین در ترکیبات نفتی و نیز ماهیت هیدروکربنی آن‌ها این نتایج منطقی است.

جدول ۳- میانگین غلظت ٤ فلز سنگین در خاک پنج پالایشگاه‌های کشور (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و میانگین غلظت مجاز این فلزات در اروپا، جهان و محیط زیست ایران (۲، ۱۳، ۱۸، ۱۹).

Table 3. Aaverage concentration of 4 heavy metals in soil of the five refineries (mg/kg) and the average allowable concentration of these metals based on the standards of Europe, the world and the Iranian Department of Environment (2, 13, 18, 19).

Ni	Pb	Cr	Cd	پالایشگاه Refinery
75.7±14.7	10±10.6	82.8±17.4	1.8±0.65*	آبادان Abadan
76.3±46	5±4.4	52±26.8	2.6±0.6	تبریز Tabriz
122±43.3	9±5	98±25	4.4±1.1	اصفهان Esfahan
77.4±17.6	13±48.5	212±137	2.2±0.4	شیراز Shiraz
46.5±1	6.1±0.45	61±1	1.1±0.4	تهران Tehran
32.6	73.3	94.8	0.28	میانگین اروپا Average Europe
17	50	80	0.3	میانگین جهان Average World
50	300	64	5	محیط زیست The Environment

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ٤- همبستگی بین تنفس میکربی (MR) و غلظت کل هیدروکربن‌های خاک (TPH) با کربن آلی خاک (OC)، نیتروژن خاک (N) و فلزات سنگین کادمیوم (Cd)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و کروم (Cr) در خاک.

Table 4. The correlation between microbial respiration (MR) and total petroleum hydrocarbons (TPH) with soil organic carbon (OC), soil nitrogen (N) and the concentration of 4 heavy metals: cadmium (Cd), nickel (Ni), lead (Pb) and chromium (Cr) in soil.

N	کربن آلی Organic carbon	TPH	Cr	Pb	Cd	Ni	پارامترها Parameter
-0.5	-0.9**	-0.655	-0.502	-0.5	-0.7*	-0.8*	تنفس میکربی Microbial respiration
0.963**	0.905*	1	-0.22	-0.27	0.905*	-0.85*	کل هیدروکربن‌های نفتی TotalPetroleum hydrocarbons

* معنی‌دار بودن در سطح ۰/۰۵ و ** معنی‌دار در سطح ۰/۰۱.

مقایسه غلظت آلاینده‌ها با استانداردهای جهانی:

نتایج حاصل از این پژوهش با میانگین غلظت فلزات سنگین خاک‌های اروپا و جهان و ایران مقایسه شد. بررسی آمار توصیفی نشان داد که میانگین غلظت فلزات سنگین کادمیوم و نیکل در نمونه‌های خاک هر پنج پالایشگاه از غلظت میانگین ارائه‌شده اروپا بیش‌تر بود ولی فقط مقادیر مربوط به کادمیوم تفاوت معنی‌دار نشان داد ($P<۰/۰۵$). غلظت فلزات سنگین سرب و کروم از غلظت میانگین اروپا کم‌تر بود، به‌جز نمونه‌های پالایشگاه شیراز که میانگین غلظت کروم آن‌ها از میانگین اروپا بیش‌تر بود. مقایسه انجام‌شده با میانگین جهان نشان داد که میانگین غلظت عناصر نیکل و کادمیوم در نمونه‌های خاک همه مناطق مورد مطالعه (به‌جز تهران) بیش‌تر از مقدار جهانی بود ($P<۰/۰۵$). غلظت سرب نیز در مناطق مورد بررسی کم‌تر از میانگین جهانی بود. میانگین غلظت نیکل در چهار پالایشگاه آبادان، اصفهان، تبریز، تهران و شیراز بالاتر از استاندار تعیین شده محیط زیست بود. میانگین کروم در سه پالایشگاه آبادان، اصفهان و شیراز بیش‌تر از استاندار تعیین شده محیط زیست گزارش شد. میانگین فلز کادمیوم و سرب از میانگین ارائه شده محیط زیست کم‌تر بود.

بحث

میانگین غلظت فلزات سنگین در خاک‌های مناطق مورد مطالعه نشان داد که فلز کروم و نیکل بیش‌ترین و فلز کادمیم کم‌ترین غلظت را در بین فلزات اندازه‌گیری شده داشتند. با توجه به استانداردهای این فلزات در خاک، کم‌تر بودن غلظت یک فلز نسبت به سایر فلزات به معنی خطر کم‌تر آن در محیط زیست نیست. زیرا فلزی مانند کادمیوم در غلظت‌های خیلی‌کم نیز می‌تواند تأثیرات منفی شدیدی بر سلامتی انسان و موجودات زنده داشته باشد. این عنصر عامل بیماری ایتای- ایتای[1] است که تخریب بافت استخوانی را به همراه دارد. همچنین ورود آن به بدن باعث کم‌کاری کلیه‌ها می‌شود (۹، ۶) در خاک‌های پالایشگاه شیراز غلظت کروم حدود دو برابر استانداردهای جهانی و اروپا بود که علت آن مشخص نیست و باید در مطالعه‌های آتی مورد پایش قرار گیرد.

مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر جذب و حلالیت فلزات سنگین، pH، درصد مواد آلی و رس خاک است (۱۳). با توجه به این‌که pH نمونه‌های خاک دارای دامنه تغییرات کم (خنثی تا کمی قلیایی) و درصد ضریب تغییرات پایین بود و با در نظر گرفتن

1- Itai-Itai

www.SID.ir

Archive of SID

حلالیت کم‌تر فلزات سنگین کاتیونی در محیط‌های قلیایی نسبت به اسیدی، احتمالاً حلالیت فلزات مذکور و به دنبال آن مقدار قابل‌جذب آن‌ها کم خواهد بود. با وجود مقدار بالای کربن آلی خاک به احتمال زیاد درصد مواد آلی خاک ناشی از مواد گیاهی و جانوری خاک در نمونه‌ها شبیه بسیاری از خاک‌های مناطق خشک کشور کم است. باید عنوان شود که علت زیاد بودن کربن آلی به‌دلیل وجود آلاینده‌های نفتی در خاک است. بنابراین قابلیت جذب عناصر زیاد تحت‌تأثیر مقدار محدود مواد آلی نمونه‌های خاک نخواهد بود. همان‌طور که قبلاً اشاره شد کربن آلی اندازه‌گیری شده در خاک‌های آلوده به نفت فقط مواد آلی را در بر نمی‌گیرد بلکه هیدروکربن‌های نفتی را نیز شامل می شود. با توجه به پایین بودن مقدار مواد آلی در خاک‌های مناطق خشک، مقدار بالای کربن آلی در این خاک‌ها ناشی از هیدروکربن‌های نفتی است پژوهشگران به ارتباط مثبت غلظت قابل جذب فلزات سنگین و درصد مواد آلی خاک اشاره کرده‌اند (۲). تنفس میکربی در نمونه‌های خاک پالایشگاه تهران با کم‌ترین مقدار TPH نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر و در خاک‌های پالایشگاه‌های شیراز و اصفهان که بیش‌ترین مقدار TPH را داشتند کم‌ترین مقدار بود. به‌عبارتی بین مقدار هیدروکربن‌های نفتی و تنفس میکربی رابطه عکس وجود داشت که بیانگر تأثیر منفی آلاینده‌های نفتی بر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک است. همین رابطه بین تنفس میکربی و غلظت فلزات سنگین خاک وجود داشت که تأثیر منفی آلاینده‌ها بر محیط را تأیید می‌کند. مطالعه وانگ و همکاران (۲۰۰۷) نشان داد که فلزات سنگین منجر به کاهش تنوع و فعالیت میکربی در خاک می‌شوند. تاوامانی و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داند که غلظت زیاد کل هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین بر اکوسیستم خاک تأثیر می‌گذارد و باعث کاهش زیست‌توده باکتری، تراکم جمعیت، کاهش ماندگاری باکتری‌ها در خاک می‌شود (۲۰). مقاراج و همکاران (۲۰۰۰) نشان دادند اگر غلظت هیدروکربن‌های نفتی بالاتر از حد مجاز باشند فعالیت باکتری‌ها و رشد ریز جلبک‌های خاک کاهش می‌یابد. بنابراین اندازه‌گیری فعالیت میکروارگانیسم‌ها می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای تعیین وضعیت آلودگی محیط زیست استفاده شود. با توجه به این‌که میکروارگانیسم‌های خاک در بازیافت مواد مغذی در خاک، بازسازی و نگهداری ساختمان خاک و سم‌زدایی مواد شیمیایی مضر نقش قابل‌توجهی دارند، باید در پایش و تصفیه خاک‌ها مورد توجه قرار گیرند (۱۲).

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست آمده پالایشگاه تهران نسبت به پالایشگاه‌های دیگر از نظر آلودگی‌های زیست‌محیطی در وضعیت بهتری قرار دارد و این شاید به‌دلیل اجرای برنامه زیست‌محیطی می‌باشد. بیش‌ترین مقدار فلز کروم و کادمیوم و غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی به‌ترتیب برای پالایشگاه‌های شیراز و اصفهان به‌دست آمد. با توجه به اثرات منفی آلاینده‌های خاک بر محیط زیست و با در نظر گرفتن غلظت زیاد آلاینده‌ها به ویژه هیدروکربن‌های نفتی در مناطق مورد مطالعه، پایش و پاک‌سازی محیط‌های مذکور باید مورد توجه قرار گیرد و در برنامه‌های زیست‌محیطی برای همه پالایشگاه‌ها لحاظ شود. با در نظر گرفتن اثرات ناخواسته فلزات سنگین بر سلامتی انسان، پیشنهاد می‌شود که غلظت فلزات دیگر نیز در این مناطق بررسی شود. همچنین امکان استفاده از برنامه‌های پالایش خاک از جمله زیست‌پالایی در این مناطق مورد بررسی قرار گیرد.

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

1.Adeniyi, A., and Afolabi, J. 2002. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. Environ. Inter. J. 28: 79-82.

2.Anyakora, C., Ehianeta, T., and Umukoro, O. 2013. Heavy metal levels in soil samples from highly industrialized of Lagos environment. Environ. Sci. Technol. J. 7: 917-924.

3.Adesina, G., and Adelasoye, K. 2014. Effect of crude oil pollution on heavy metal contents, microbial population in soil, and maize and cowpea growth. Agric. Sci. J. 5: 43-50.

4.Balba, M., Al-Awadhi, N., and Daher, R. 1998. Bioremediation of oil-contaminated soil for feasibility assessment and field evaluation. Microbiol. Method J. 32: 155-164.

5.Carter, M., and Gregorich, E. 2008. Soil Sampling and Methods of Analysis. Candian Society of Soil Science.

6.Kabata, A., and Pendias, A. 2001. Trace elements in Soil and Plant CRC Press, Boca Raton, London. Newyork, Pp: 237-287.

7.Krishna, A., and Govil, P. 2007. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. Environ. Monitor. Assess. J. 124: 263-275.

8.Kasassi, A., Rakimbei, P., Karagiannidis, A., Zabaniotou, A., Tsiouvaras, K., Nastis, A., and Tzafeiropoulou, K. 2008. Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill. Bioresour. Technol. J. 99: 8578-8584.

9.Khodakrami, L. 2009. Assessment of agricultural non-point pollution sources using GIS, RS. M.Sc. thesis, Department of Natural Resources-Environment, University Technology Isfahan. (In Persian)

10.Li, X., Poon, C., and Liu, P. 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. Appl. Geochem. J. 16: 1361-1368.

11.Lars Järup, L., and Åkesson, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. Toxicol. Appl. Pharmacol. J. 238: 201-208.

12.Megharaj, M., Singleton, I., McClure, N., and Naidul, R. 2000. Influence of petroleum hydrocarbon contamination on microalgae and microbial activities in a long-term contaminated oil. Environ. Contamin. Toxicol. J. 38: 439-445.

13.Mico, C., Recatala, L., Peris, M., and Nchez, J. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. Chemosphere J. 65: 863-872.

14.Moreno, J., Bastida, F., and Ros, M., Hernandez, T., and Garcia, C. 2009. Soil organic carbon buffers heavy metal contamination on semiarid soils: Effects of different metal threshold levels on soil microbial activity European. Soil Biol. J. 45: 3. 220-228.

15.Margesin, R., Zimmerbauer, R., and Schinner, F. 2000. Monitoring of bioremediation by soil biological activities. Chemosphere J. 40: 339-346.

16.Nayak, A., Raja, R., Shukla, A., Mohanty, S., Shahid, M., Tripathi, R., Panda, B., Bhattacharyya, P., Kumar, A., and Sawin, C. 2014. Effect of fly ash application on soil microbial response and heavy metal accumulation in soil and rice plant. Ecotoxicol. Environ. Safety J. 114: 257-262.

17.Schwab, J., Wetze, L., and Bank, S.M. 1990. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. Environ. Sci. Technol. J. 33: 1940-1945.

18.Salvagio Mantaa, D., Angelone, M., Bellancaa, A., Neria, R., and Sprovieria, M. 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. The Science of Total Environment. 33: 229-243.

19.Santos, I., Silva-Filho, E., Schaefer, C., Manoel, R., Albuquerque, M., and Campos, L. 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. Mar. Poll. Bull. J. 50: 185-194.

www.SID.ir

Archive of SID

20. Thavamani, P., Malik, S., Beer, M., Megharaj, M., and Naidu, R. 2012. Microbial activity and diversity in long-term mixed contaminated soils with respect to polyaromatic hydrocarbons and heavy metals. Environ. Manage. J. 99: 10-12.
21. Xu, L., Wang, T., Luo, W., Ni, K., Lius, S., Wang, L., Li, Q., and Lu, Y. 2013. Factors influencing the contents of method and as in soils around the watershed of Guanting Reservior China. Environ. Sci. J. 25: 561-568.
22. Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., and Chen, Y. 2007. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. Ecotoxicol. Environ. Safety J. 67: 75-81.

www.SID.ir

Archive of SID

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 23(1), 2016
http://jwsc.gau.ac.ir

Soil pollution of petroleum hydrocarbons and heavy metals in five Iranian oil refineries

***Z. Alipour Asadabadi[1], M. Malekian[2] and M. Soleimani[2]**

[1]M.Sc. Student, Faculy of Natural Resources, Dept. of Environmental, Isfahan University of Technology,
[2]Assistant Prof., Faculy of Natural Resources, Dept. of Environmental, Isfahan University of Technology
Received: 01/27/2015; Accepted: 10/03/2015

Abstract

Background and Objectives: Changes in the pattern of land use through the process of industrialization, infrastructure development and agricultural development is causing environmental issues such as soil pollution. The soil contamination with heavy metals is a serious and expanding problem. Heavy metals entering the food chain, threaten ecosystem and human health. This study aimed to assess and monitor soil contaminants including heavy metals and total petroleum hydrocarbons (TPHs) in soils of five oil refineries.

Materials and Methods: In the current study oil-contaminated soils from five refineries including Abadan, Isfahan, Tabriz, Tehran and Shiraz were collected and physical, chemical and biological characteristics of soils examined. Total petroleum hydrocarbons (TPHs) and heavy metals (cadmium, chromium, lead and nickel) in soil samples were measured and the data was ststistically analysed.

Results: TPH levels in contaminated soils of Abadan, Isfahan, Tabriz, Tehran and Shiraz were 6.4, 13.8, 11.5, 2.1 and 15.4 percent respectively and positively correlated with organic carbon of soil samples. The values obtained here were higher than the national and international standards. The highest concentration of chromium (mg/kg) was recorded in Abadan (83.3), Tehran (212) and Shiraz (61.1) refineries. The highest concentrations of nickel (mg/kg) were obtained from Tabriz (76.3) and Isfahan (122.1) respectively. The amount of cadmium and nickel in soil was higher than the standards of Europe and the world. A significant negative correlation was observed between heavy metal and hydrocarbon concentrations and microbial respiration, suggesting negative effects of pollutants on soil microorganisms which may also affect plants and other organisms.

Conclusion: In terms of heavy metals and petroleum hydrocarbon contamination, Tehran Refinery is in a better situation compared to other refineries and this might be due to an environmental action plan running in this refinery. Given the contamination of refineries soil, it is recommended that environmental monitoring and industrial cleaning is taken into consideration. It is also recommended to use filtering programs, including bioremediation of soil in these areas.

Keywords: Heavy metals, Soil pollution, Oil refineries, Microbial respiration

* Corresponding Author; Email: z.aliporasadabad@na.iut.ac.ir

www.SID.ir