



دانشگاه گواران و منابع طبیعی گرگان

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هشتم، شماره اول، ۱۴۰۰

۱۸۳-۲۰۰

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2021.18661.3419

مقاله کامل علمی - پژوهشی

ارزیابی پیلوت کاهش هیدروکربن‌های نفتی کل خاک در پالایش خاک آلوده گازوئیلی با اصلاحگر کربن فعال

مینا هاشمی تزنکی^۱، سهیلا ابراهیمی^{۲*}، رضا قربانی نصرآبادی^۱ و سید علیرضا موحدی^۳

^۱دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،

^۲استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران،

^۳دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

چکیده

سابقه و هدف: در کشور نفت‌خیز ایران آلودگی خاک با ترکیبات نفتی از عوامل بسیار مهم آلودگی است. گازوئیل که یکی از محصولات عمده نفت خام است و خود منبع عمده آلودگی محیط‌زیست به شمار می‌رود. در حال حاضر نیازی مبرم در جهت جلوگیری از گسترش، نشر و پخش آلودگی‌های نفتی و مشتقات آن‌ها وجود دارد. کربن‌فعال به‌عنوان یک ماده مؤثر برنامه‌های کاربردی محافظت از محیط‌زیست موردتوجه قرار گرفته است. هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی پالایش هیدروکربن‌های نفتی کل در خاک‌آلوده به گازوئیل با اصلاحگر کربن‌فعال، تعیین مدل سنتتیک آن در طی فرآیند اعمال اصلاحگر و بررسی کمی تأثیر مقادیر و اندازه دانه‌بندی کربن‌فعال اضافه‌شده بر نرخ کاهش آلودگی هیدروکربنی بوده است.

مواد و روش‌ها: خاک‌آلوده به گازوئیل از اطراف مخزن گازوئیل در اطراف پالایشگاه شیراز جمع‌آوری و پس از سنجش مقدار هیدروکربن‌های نفتی کل اولیه و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌آلوده، نمونه‌های خاک ۷۰۰ گرمی حاوی کربن‌فعال آماده‌شده در اندازه‌های ۰/۰۵ و ۲/۰۵ میلی‌متر و مقادیر وزنی صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم به‌صورت پیلوت آماده شد. سپس نمونه‌ها در شرایط رطوبت ثابت ۵۰ درصد به مدت چهار هفته در دمای 28 ± 2 درجه سانتی‌گراد و هر هفته دو دور هوادهی، استراحت‌دهی و انکوبه شد. در نهایت نتایج تغییرات هیدروکربن‌های نفتی کل و فعالیت میکروبی در زمان پس از تجزیه و تحلیل آماری گزارش شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کاربرد کربن‌فعال اثر معنی‌داری بر کاهش آلودگی گازوئیلی خاک داشت. نتایج تعیین مدل سنتتیک کاهش آلودگی در طی فرآیند اعمال کربن‌فعال نشان داد که سینتیک کاهش هیدروکربن‌های نفتی کل از نوع معادله درجه اول بود. نتایج نشان داد با افزایش وزن اصلاحگر، شدت کاهش نیمه‌عمر و سرعت ثابت تجزیه افزایش یافت.

* مسئول مکاتبه: sohebrahimi@gmail.com

به طوری که در تیمار وزن ۱۰۰ گرم کربن فعال، کم‌ترین نیمه‌عمر برابر با ۲۱/۱۳ روز و خاک شاهد بیش‌ترین نیمه‌عمر معادل با ۷۸/۷۶ را به خود اختصاص دادند. نتایج هیدروکربن نفتی کل، کاهش معنی‌دار هیدروکربن‌های نفتی را در همه تیمارهای کربن فعال نشان داد. بررسی تنفس زیستی (شاخص فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌گر) نشان داد کاربرد کربن فعال، در اندازه‌های کوچک‌تر و مقدار وزنی بالاتر سبب بهبود تجزیه هیدروکربنی گردید. میزان بهره‌وری زیستی کربن فعال در پایان ۶۰ روز معادل با ۳۸ درصد محاسبه شد.

نتیجه‌گیری: کاربرد اصلاحگر کربن فعال در خاک آلوده گازوئیلی یک روش ارزان، کارآمد و سازگار با محیط‌زیست است که در صورت استفاده مناسب در خاک آلوده، محیطی مناسب برای گیاهان و میکروارگانیسم‌های خاک فراهم می‌کند. این روش می‌تواند در پالایش خاک‌های آلوده به‌عنوان پیش‌تصفیه مؤثر همراه با سایر روش‌های زیستی و یا به‌تنهایی (بسته به میزان آلودگی و تصفیه موردنیاز) به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: تجزیه بیولوژیکی، سیتیک، کربن فعال، نفت خام، نیمه‌عمر

مقدمه

ایران یکی از کشورهای نفت‌خیز جهان است و با توجه به دارا بودن بیش از ۸ درصد از منابع نفتی جهان و دارا بودن مقام دوم در ذخایر گازی جهان، وجود بیش از ۲۰۰۰۰ کیلومتر خط انتقال نفت و گاز در آن، دارا بودن بیش از ۸۰۰۰ ایستگاه سوخت‌گیری، ۹۰۰۰ تانکر حمل نفت و فراورده‌های نفتی، ۱۰۰۰ تانکر حمل گاز مایع ۱۳۰ واحد پرکننده مخزن گاز و بیش از ۸۵ انبار نفت، به میزان زیادی در معرض آلوده شدن خاک و آب به نفت و فراورده‌های نفتی قرار دارد. تولید نفت ایران روزانه سه میلیون و ۵۷۰ هزار بشکه در سال ۸۸ رسیده است (۳۶). در کشورهای نفت‌خیز مثل ایران که همواره در معرض آلوده شدن خاک و آب به نفت و فراورده‌های نفتی قرار دارد، با توجه به گسترش صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، مقادیر زیادی از مواد شیمیایی و مشتقات نفتی به محیط‌زیست وارد شده که مشکلات زیادی را در زیست‌بوم به همراه داشته است. امروزه مسأله آلودگی خاک‌ها به مواد نفتی از جمله نفت خام، گازوئیل و روغن‌موتور سوخته در ابعاد گسترده‌ای مطرح است

(۱۰، ۱۱، ۳۸). آلودگی‌های نفتی ممکن است ناشی از فرآیندهای استخراج و پالایش، حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و مصرف محصولات نفتی باشد که با تغییر ویژگی‌ها و خصوصیات خاک و آب می‌تواند اثرات مستقیم سمی بر موجودات زنده داشته باشد (۹). آلودگی نفتی موجب حذف پوشش گیاهی و در نتیجه فرسایش خاک و تهی شدن ساختار اجتماعات گیاهی و جانوری می‌شود. تجمع این ترکیبات شیمیایی در محیط‌زیست، تهدیدی اساسی برای سلامت انسان، سایر موجودات و اکوسیستم‌های زنده است (۳۹). بنابراین پالایش خاک در همه مناطق به‌ویژه مناطق دارای فعالیت‌های کشاورزی نه‌تنها از نظر اکولوژیک لازم است بلکه موجب حفظ محصولات کشاورزی نیز می‌گردد (۲۳). برخلاف آب و هوا، آلودگی خاک از نظر ترکیب شیمیایی به‌آسانی قابل‌اندازه‌گیری نیست و یک خاک پاک و خالص تعریف‌پذیر نیست. از اواسط سال ۱۹۸۰ آلودگی خاک ناشی از هیدروکربن‌های نفتی به منزله یک مسأله بحران زیست‌محیطی در دنیا مطرح شد (۵، ۱۲).

باعث شده است که در کاربردهای صنعتی، پزشکی، محیطزیست، شیمی تجزیه، ذخیره سازی سوخت، کشاورزی، خالص سازی گازها و غیره مورد استفاده قرار می گیرد (۱۹، ۲۴). به عنوان مثال از کربن فعال در جداسازی بو، رنگ، مزه های غیر دلخواه از آب در عملیات خانگی و صنعتی، بازیافت حلال، تصفیه هوا به ویژه در رستوران ها، صنایع غذایی و شیمیایی استفاده می شود، همچنین در داروسازی نیز برای مبارزه با یک نوع باکتری خاص مورد استفاده قرار می گیرند و به عنوان جداکننده اسیدهای آروماتیک از حلال در داخل اسید استیک نیز می توان از کربن فعال استفاده کرد (۸).

کارایی کربن فعال به عنوان جاذب برای انواع متنوعی از آلاینده ها به خوبی گزارش شده است کاملاً مشهود است که کربن فعال برای حذف آلاینده های آلی و سایر آلاینده های غیر آلی بسیار کارآمد است (۴۱). پژوهشگران دریافتند، میکروارگانسیم ها نقش کلیدی در تخریب ترکیبات هیدروکربنی بازی کرده و افزودن مواد مغذی (کربن فعال) می تواند باعث افزایش فعالیت و تنوع گونه های میکروبی بومی تجزیه گر آلاینده های هیدروکربنی در خاک شود و در نهایت آلودگی های هیدروکربنی خاک را کاهش دهند (۲۸، ۳۳). خواص جذب کنندگی کربن های فعال اصولاً مربوط به سطح آزاد، درجه بالای واکنش پذیری سطح، اندازه حفره های مناسب و سرعت جذب بالا است (۳۱).

کاربرد اصلاحگر کربن فعال^۱، نشان داد استفاده از آن در حال حاضر به عنوان فناوری درجا برای تجزیه رسوبات آلوده و خاک مورد توجه قرار گرفته است (۲۸، ۳۲). در سال های اخیر کربن فعال، که در جذب بسیاری از آلاینده ها کاربرد داشته و با ساختار درونی

از مهم ترین این آلاینده ها هیدروکربنی، هیدروکربن های حلقوی (PAHs) و یا هیدروکربن های نفتی کل (TPHs) با وزن مولکولی بالا است. این گروه از آلاینده ها شامل ترکیباتی هستند که تجزیه زیستی آن ها به دلیل نفوذ پذیری و جذب بسیار قوی در خاک، اغلب با موفقیت همراه نیستند (۱۵). یکی از فرآورده های نفتی مهم که می تواند موجب آلودگی آب و خاک گردد، نفت دیزل یا همان گازوئیل است. گازوئیل، مخلوط پیچیده از آلکان ها و ترکیبات آروماتیک سنگین است که تجزیه مقادیر ناچیز از آن در خاک سالیان سال زمان خواهد برد (۱۶). گازوئیل به عنوان یکی از پرمصرف ترین و کاربردی ترین فرآورده نفتی در ایران، با حجم درخور توجهی در مخازن زیرزمینی و ایستگاه های سوخت نگهداری شده و در صورت نشت مخازن می تواند خاک و آب های زیرزمینی مجاور را آلوده کند (۱۴). بنابراین، بررسی و مطالعه روش های کاهش میزان غلظت آلاینده های نفتی در خاک، قبل از رسیدن به سفره آب زیرزمینی ضروری است.

مواد آلی یکی از اصلاح کننده های مهم خاک و بهبود دهنده خصوصیات فیزیکوشیمیایی و زیستی خاک ها به شمار می روند (۲۷). کربن فعال (AC) به عنوان یکی از محبوب ترین و جاذب ترین جاذب ها در تصفیه آب و فاضلاب و آلودگی ها در سراسر جهان شناخته شده است (۶). کربن فعال از انواع مواد غنی از کربن مانند چوب، زغال سنگ، لیگنین و پوسته نارگیل تولید می شود (۸)؛ کربن فعال شکل جامدی از کربن است که دارای تعداد قابل توجهی خلل و فرج روی سطح خود است؛ به طوری که این ویژگی، مساحت مؤثر سطح آن را در فرآیندهای شیمیایی و جذب سطحی افزایش می دهد. ویژگی خاص این ماده

1- Activated Carbon (AC)

چند حلقه‌ای در محدوده C14 تا C27 است. گازوئیل مایعی به رنگ زرد کهربایی است. مشخصات شیمیایی و فیزیکی گازوئیل شامل، چگالی در ۱۵ درجه سانتی‌گراد معادل ۸۶۰-۸۲۰ کیلوگرم بر مترمکعب، ویسکوزیته معادل ۲ تا ۶ واحد و میزان حلالیت در آب معادل ۱۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. محدوده جوش و درجه اشتغال خودبه‌خودی گازوئیل به ترتیب معادل ۱۵۰-۳۹۰ و ۲۵۷ درجه سانتی‌گراد و نقطه اشتغال آن حداقل ۵۶ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

با توجه به ترکیبات گازوئیل که عمدتاً از هیدروکربن‌های نسبتاً سنگین با محدوده جوش تا ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده است، تبخیر این فرآورده و نیز فشار بخار آن نسبتاً پایین و در امر پراکنش آلودگی قابل‌اغماض است. به‌طور کلی گازوئیل نسبت به بنزین چگال‌تر بوده و فراریت، حلالیت و قابلیت انتقال آن کم‌تر است (۱۱).

با توجه به تأثیر مهم خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک بر چگونگی کاهش هیدروکربنی نفت خاک (۳۴) برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک تهیه شده، مطابق روش‌های استاندارد آزمایشگاه تعیین شد (جدول ۱)، که شامل بافت خاک به روش هیدرومتری بایکاس (۱۰)، هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع (۲۹)، نیتروژن کل به روش کجدال (۴۰)، فسفر قابل‌جذب به روش اولسن (۲۶)، اسیدیته خاک، در حالت گل اشباع و با استفاده از دستگاه pH متر (۳۷) و کربن آلی خاک (۲۵) اندازه‌گیری شد.

مشخصات کربن فعال مورد آزمون که پایه آن زغال سنگ بوده است، در جدول ۲ نشان داده شده است.

توسعه‌یافته و متخلخل و گروه‌های عاملی در سطوح مختلف، خواص جذب قابل‌توجهی را از خود نشان داده است (۳۵). به‌عنوان مثال، جذب سطحی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای بر روی بستر کربن فعال از موادی مانند نفت (۲۱)، فاز گازی و آب (۴، ۳۸) گزارش شده است. با این حال، اطلاعات دقیقی در مورد اثرات افزودن کربن فعال در افزایش فعالیت میکروارگانیزم‌های خاک و تأثیر غیرمستقیم آن بر فعالیت‌های کاتابولیک هیدروکربن‌ها در اثر معدنی شدن (تخریب) هنوز محدود است (۲۰). در این راستا، هدف از این پژوهش، امکان‌سنجی کاربرد کربن فعال در کاهش آلودگی هیدروکربنی خاک، تعیین مدل سنتتیک کاهش آلودگی با زمان در طی فرآیند اعمال اصلاحگرهای مذکور، بررسی کمی و چگونگی تأثیر اندازه کربن اضافه‌شده بر نرخ کاهش آلودگی هیدروکربنی و در نهایت سنجش تأثیر اندازه دانه‌بندی مختلف کربن فعال بر کاهش آلاینده هیدروکربنی بود.

مواد و روش‌ها

خاک مورد آزمایش از یک سایت آلوده هیدروکربنی از اطراف پالایشگاه شیراز (منتج از نشت تدریجی چندین ساله گازوئیل) جمع‌آوری شد. نمونه‌های خاک به صورت مرکب جمع‌آوری و برای اندازه‌گیری برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. کربن فعال از شرکت وزین کربن اصفهان خریداری شد.

گازوئیل، برش نفتی نسبتاً سنگینی است که مخلوطی از هیدروکربن‌های مختلف از نوع پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها، سیکلوآروماتیک‌ها و آروماتیک‌های

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آلوده به گازوئیل.

Table 1. Some physical and chemical properties of the gasoil-polluted soil.

مقدار Value	واحد Unit	ویژگی خاک Soil properties
4.78	dS m ⁻¹	EC هدایت الکتریکی
7.2	-	pH اسیدیته
1.30	%	OC کربن آلی
0.21	%	TN نیتروژن کل
8.86	mg kg ⁻¹	Pava فسفر قابل جذب
Sandy loam	-	Tex بافت خاک
7.2	%	Clay رس
8.7	%	Silt سیلت
88.6	%	Sand شن
6.84	%	Fc رطوبت مزرعهای

جدول ۲- خصوصیات کربن فعال مورد استفاده.

Table 2. Properties of the used carbon active.

ویژگی کربن فعال	مقدار	ویژگی کربن فعال	مقدار
حجم Volume	950 mg/gr	استحکام Stability	>99%
سطح ویژه Specific surface	>950 M ² /gr	اندازه ذرات (مش) Particle size (mesh)	8 × 30
حجم کل منافذ (روش B.E.T) Pore total volume	>1 gr/cm ³	رطوبت Moisture	2% Max
چگالی Density	0.44-0.48	خاکستر Ash	5% Max

کیلوگرمی با عمق ۱۴/۵ و قطر دهانه ۱۶/۵ آماده و نگهداری شدند. انتخاب اوزان به کار برده شده با توجه به مرور منابع و انتخاب سایز کربن فعال با توجه به فراوانی موجود در بازار و در راستای مرور منابع پیشین بوده است. قبل از اضافه کردن تیمارها به خاک میزان رطوبت اندازه گیری شد و سپس گلدانها وزن شد و بر این اساس گلدانها به صورت روزانه وزن شده و با اضافه کردن آب مقطر مقدار رطوبت خاک

برای طراحی آزمایش گلدانی، آزمایشهای مربوط به تأثیر کربن فعال تهیه شده در وزن و اندازه مختلف بر جذب آلاینده در خاک مورد مطالعه به صورت کرت‌های دوبار خرد شده در زمان در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار صورت گرفت. کربن فعال در وزن صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم (در ازای کیلوگرم خاک) در دو اندازه ۰/۰۵ - ۲/۰۵ میلی‌متر به خاک افزوده و نمونه‌ها در ۳۳ گلدان پلاستیکی یک

شد. در این روش، در یک ظرف پلاستیکی ۲۰ میلی‌لیتری، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر سود (NaOH) ۰/۵ نرمال روی سطح خاک برای جذب و جمع‌آوری CO₂ ناشی از تنفس میکروبی قرار گرفت. ظروف حاوی خاک را در انکوباتور در دمای ۱ ± ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده و پس از یک هفته سود را برداشته و با اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال، سود باقی‌مانده تیترا شد. چهار ظرف بدون خاک ولی حاوی NaOH به‌عنوان شاهد نیز لحاظ گردید تا CO₂ جذب‌شده از فضای آزمایش یا آب مقطر مورد استفاده توسط سود از کل CO₂ کسر و میزان CO₂ واقعی متصاعد شده از خاک به‌دست آید. سپس مقدار کربن متصاعد شده از تنفس میکروبی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$CO_2-C = ((B-S) \times N \times E \times 1000) / W \quad (2)$$

که در آن، CO₂-C میزان کربن متصاعد شده ناشی از تنفس برحسب میلی‌گرم کربن بر کیلوگرم، B میلی‌لیتر اسید مصرفی در نمونه شاهد، S میلی‌لیتر اسید مصرفی در نمونه خاک، N و E به‌ترتیب نرمالیت و اکی‌والان اسید مصرفی، W وزن خاک آون خشک می‌باشد.

تحلیل سیستمی یک عامل کلیدی برای درک فرآیند تجزیه بیولوژیکی، اندازه‌گیری سرعت زیست‌محیطی و توسعه پاکسازی کارآمد برای محیط آلوده به نفت خام است. اطلاعات مربوط به سینتیک اصلاح بیولوژیکی خاک از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا غلظت آلودگی باقی‌مانده در هر زمان را مشخص می‌کند و امکان محاسبه زمان لازم به منظور پالایش خاک وجود دارد. اصلاح بیولوژیکی نفت خام معمولاً به‌وسیله سینتیک درجه اول توضیح داده می‌شود. این معادله در رابطه ۳ آمده است:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (3)$$

نزدیک میزان ۷۰ درصد تنظیم شد. نمونه‌ها در در دمای اتاق (۲ ± ۲۸ درجه سانتی‌گراد) نگهداری و انکوبه شدند. دو دور هوادهی در هفته در نظر گرفته شد و رطوبت به وسیله توزین گلدان‌ها و اضافه کردن آب در حد ظرفیت مزرعه حفظ شد.

برای تعیین هیدروکربن‌های نفتی کل خاک (TPH)، هر ۷ روز برای اندازه‌گیری میزان هیدروکربن‌های نفتی نمونه خاک از عمق ۸ سانتی‌متری خاک برداشت شد و مقدار کل آلاینده هیدروکربنی خاک (TPH) به روش وزنی (۱۸) سنجیده شد. روش تعیین مقدار هیدروکربن نفتی براساس روش استاندارد آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA 413,1) (۱) بدین صورت بود که ۲ گرم خاک با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد تا نفت موجود در خاک توسط حلال جدا شود. سپس مخلوط به‌دست‌آمده سانتریفیوژ (۳۰۰۰ دور به مدت ۱۰ دقیقه) شد. محلول رویی را درون ارلن ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق رها گردید. پس‌ازاین مدت وزن آن‌چه در ظرف باقی‌مانده بود به‌عنوان TPH برحسب میلی‌گرم برکیلوگرم خاک تعیین شد. میزان هیدروکربن نمونه‌های خاک استخراج و با مقدار اولیه هر تیمار مقایسه و درصد تغییرات هر تیمار مشخص شد. و سپس درصد تجزیه^۲ (D) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$D = \frac{TPH_i - TPH_r}{TPH_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن TPH_i و TPH_r غلظت اولیه باقی‌مانده TPH می‌باشند.

برای اندازه‌گیری تنفس میکروبی (MR^۳)، تنفس میکروبی با استفاده از روش آندرسون (۳) و در بازه‌های زمانی ۷، ۱۴، ۲۱، ۲۸، ۳۵ و ۶۰ روز بررسی

1- U.S Environmental Protection Agency 413,1
2- Degradation Percent
3- Microbial respiration

کیلوگرم خاک، نسبت به خاک شاهد تفاوت معنی‌داری در کاهش TPH وجود نداشت ولی با افزایش وزن ذرات کربن‌فعال و مدت زمان اعمال اصلاحگر به خاک نرخ تجزیه آلاینده افزایش یافت. میزان حذف TPH در وزن ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم خاک به‌طور قابل‌توجهی بیش‌تر از سایر وزن‌ها بود که TPH از ۰/۰۸۵ (روز ۷) به ۰/۰۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (۶۰ روز) کاهش‌یافته است، کمترین میزان تجزیه هیدروکربن‌ها در خاک شاهد که از ۰/۱۸۶ (روز ۷) به ۰/۰۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (روز ۶۰) کاهش‌یافت. بدین معنی که با افزایش وزن ذرات کربن‌فعال و افزایش مدت زمان اعمال کربن‌فعال به خاک آلوده میزان کاهش TPH بیش‌تر است.

شکل (۱b) اثر متقابل وزن و اندازه ذرات کربن‌فعال (۰/۰۵-۲/۰۵ میلی‌متر) بر تجزیه زیستی TPH را نشان می‌دهد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که کاربرد کربن‌فعال در وزن و اندازه ذرات مختلف در طول فرایند اصلاح اثر معنی‌داری در سطح ($P < 0/05$) بر تجزیه گازوئیل داشت، روند کاهش هیدروکربن‌های نفتی در همه سطوح تیمار قابل‌مشاهده بود. ولی با توجه به نمودار (b) مشخص می‌شود که بیش‌ترین میزان حذف آلاینده به‌ترتیب در وزن ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم کربن‌فعال بر کیلوگرم خاک که در اندازه ۰/۰۵ میلی‌متر به‌دست‌آمده است. تخریب هیدروکربن‌های نفتی در خاک‌آلوده به گازوئیل با تغییر وزن مختلف کربن‌فعال و با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. بدین معنی که درصد تخریب TPH برای خاک‌آلوده به گازوئیل در اندازه ذرات کوچک‌تر کربن‌فعال نسبتاً بالاتر بود. این مشاهدات می‌تواند ناشی از این واقعیت باشد که کربن‌فعال به‌عنوان یک جاذب در خاک عمل کرده و اجازه می‌دهد که آلودگی جذب آن شود، بنابراین سبب ایجاد شرایط مطلوب برای تحریک رشد میکروارگانیسم‌ها شده، درواقع می‌تواند اثرات جانبی ناشی از آلودگی‌های آلی فرار و غیر فرار حتی در سطح بالای غلظت، حذف کند (۱۷، ۱۸، ۴۰).

که در آن، C_0 میزان TPH اولیه در خاک شاهد بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم و C_t میزان TPH باقی‌مانده (روز) و t زمان (روز) محاسبه غلظت TPH در زمان بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم. K ثابت تجزیه زیستی بر حسب (day^{-1}) و t زمان بر حسب روز می‌باشد (۱، ۲، ۲۴).

نیمه‌عمر بیولوژیکی زمان مصرف یک ماده برای از دست دادن نصف مقدار آن است. نیمه‌عمر زیستی برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی مانند آزمایش‌های شیمیایی، مدل‌سازی سرنوشت محیطی و توصیف تبدیل آلاینده‌ها مدت‌زمان نیمه‌عمر زدایی ($t_{1/2}$) با استفاده از معادله رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (4)$$

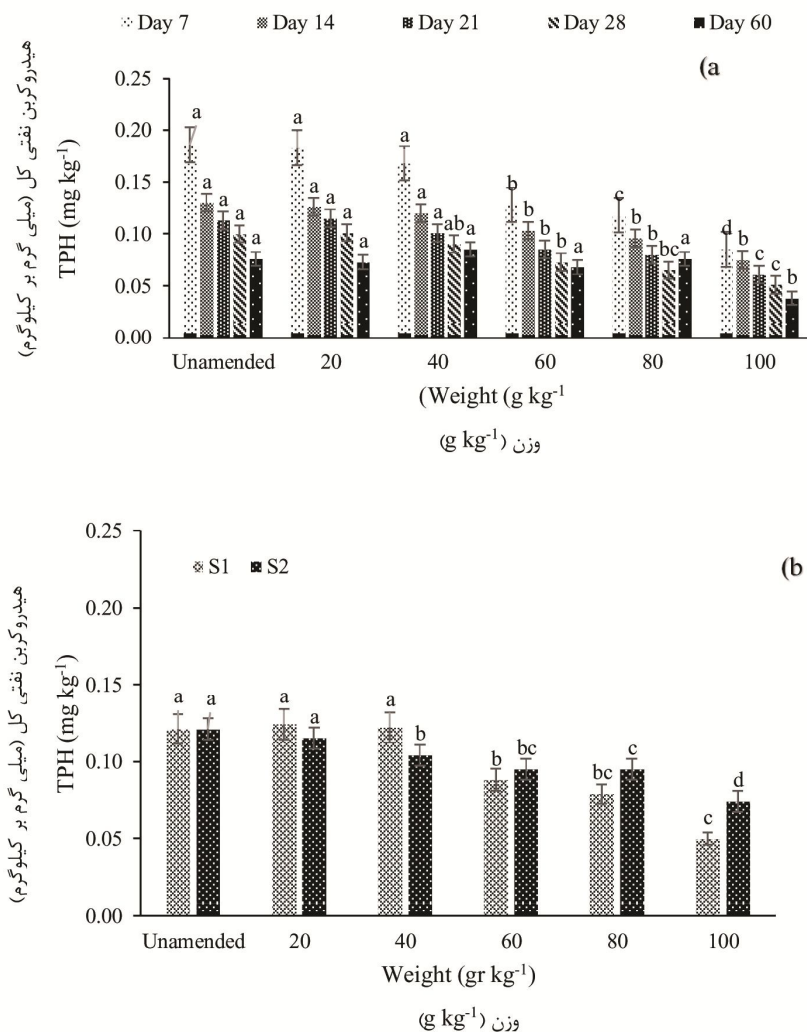
که در آن، K ثابت سرعت تجزیه بیولوژیکی بر حسب (day^{-1}). مدل نیمه‌عمر بر این فرض است که میزان تجزیه زیستی از هیدروکربن‌ها با حجم هیدروکربن‌های موجود در خاک همبستگی مثبت دارد (۴۲).

نتایج و بحث

در این بخش، نتایج روند کاهش آلاینده هیدروکربنی خاک با اصلاحگر کربن‌فعال در مقادیر و اندازه‌های مختلف نشان داده شده است. نتایج سطوح تجزیه زیستی در خاک اصلاح شده با کربن‌فعال با اندازه ذرات و وزن مختلف در شکل ۱ (a) و (b) نشان داده شده است. میزان حذف TPH با استفاده از تیمارهای مختلف تفاوت معنی‌داری را نشان داد ($P < 0/05$) (شکل ۱). شکل (۱a) اثر کربن‌فعال در خاک را به‌صورت تابعی از زمان با وزن ذرات صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گرم کربن‌فعال بر کیلوگرم خاک نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات هیدروکربن‌ها در طول بازه‌های زمانی مختلف روند کاهشی داشته است، در بازه زمانی هفت و چهارده روز در وزن ۲۰-۴۰ گرم کربن‌فعال بر

کلروپروپانیل) در منطقه کراسنودار روسیه، آنتراسن (۳۰)، ۶،۲- دی کلروپنول (۱)، سوخت دیزل (۲۲) گزارش شده است. همچنین استفاده از کربن فعال در اصلاح خاک به کاهش سیستیک و میزان تجزیه بیولوژیکی کمک می‌کند (۲۲).

کربن فعال به دلیل دار بودن سطح ویژه بالا در حذف بسیاری از آلاینده‌ها در آب آشامیدنی و همچنین فاضلاب‌ها کارآمد است (۷). مشاهدات مشابهی برای استفاده از کربن فعال در تجزیه زیستی هیدروکربن‌ها مانند تخریب زیستی علف‌کش پروپانیل (۴،۳- دی



شکل ۱- a. دوره زمانی برای تجزیه زیستی TPH در خاک تحت تأثیر وزن ذرات مختلف کربن فعال، b. دوره زمانی برای تجزیه زیستی TPH در خاک تحت تأثیر اندازه ذرات مختلف کربن فعال.

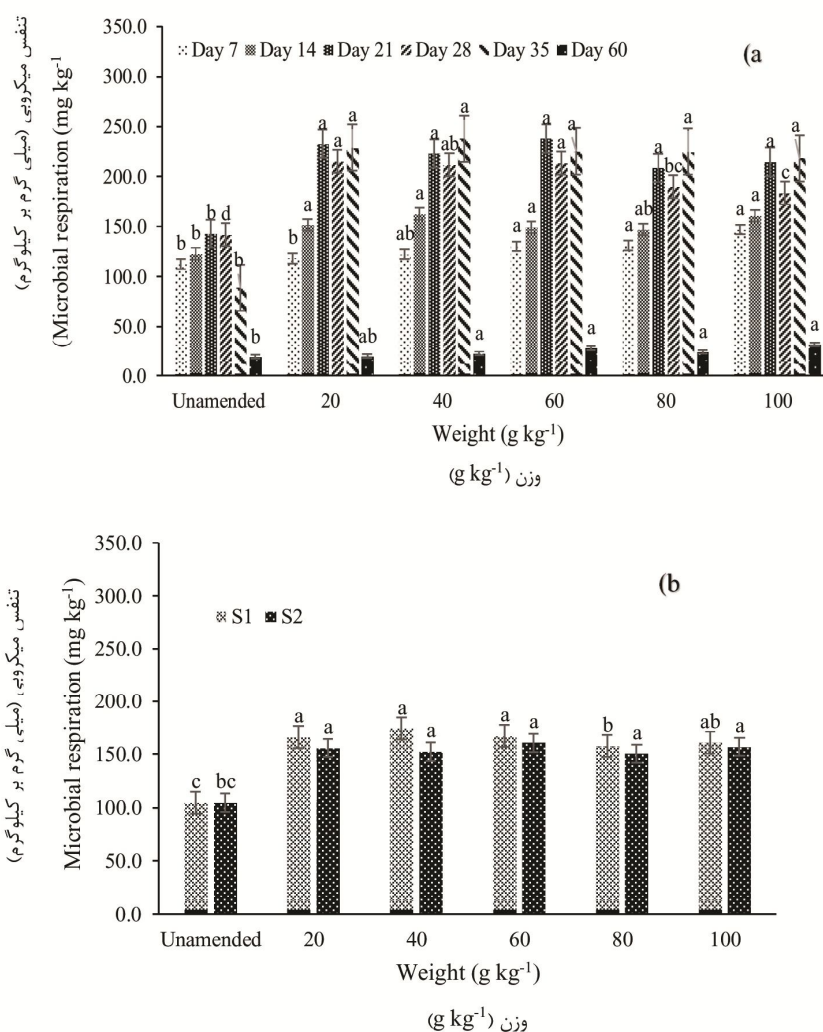
Figure 1. a) Time period for biodegradation of TPH in soil as affected by various active carbon particle weights; b) biodegradation of TPH in soil as affected by various active carbon particle sizes.

همان‌طور که مشاهده می‌شود فعالیت میکروبی از روز صفر تا ۲۸ روز روند افزایشی داشته است از آنجا که تجزیه هیدروکربن‌ها در شرایط هوازی صورت

شکل ۲ (a-b) فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌گر هیدروکربن در خاک آلوده که با اندازه و وزن مختلف کربن‌فعال اصلاح شده را نشان می‌دهد.

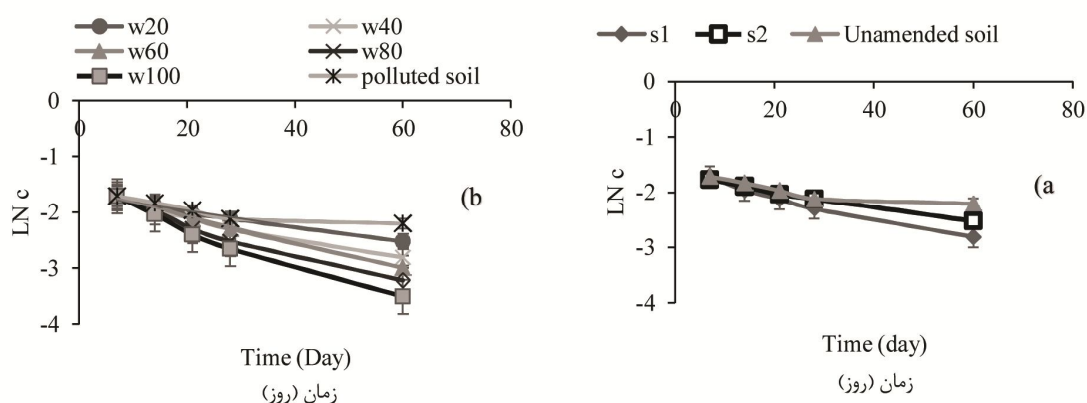
شده است. افزایش فعالیت میکروبی خاک با تغییر اندازه و وزن کربن فعال ممکن است به دلیل شرایط مطلوب ارائه شده توسط جاذب در خاک باشد که باعث افزایش جمعیت و در پی آن فعالیت‌های میکروبی شده است، بنابراین منجر به افزایش تقاضای انرژی (کربن) توسط میکروارگانیسم‌های تجزیه‌گر و در نهایت کاهش TPH در خاک آلوده می‌شود (۲۱) و (۳۰).

می‌گیرد، با تأمین اکسیژن مورد نیاز از طریق هوادهی می‌توان شرایط تجزیه برای فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک فراهم کرد. همان گونه که در شکل ۲ (a-b) مشخص شده، فعالیت میکروبی بیشتر برای کربن فعال با اندازه ذرات نسبتاً کوچک‌تر و هم‌چنین با وزن بالاتر نسبت به خاک شاهد مشاهده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح خاک با کربن فعال باعث افزایش فعالیت میکروبی نسبت به خاک شاهد



شکل ۲- a. دوره زمانی برای افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده هیدروکربن‌ها تحت تأثیر مقادیر وزنی کربن فعال، b. دوره زمانی برای افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده هیدروکربن‌ها تحت تأثیر اندازه کربن فعال.

Figure 2. Time period for activity of hydrocarbon degrading microorganisms as affected by various active carbon particle weights; d) activity of hydrocarbon degrading microorganisms as affected by various active carbon particle sizes.



شکل ۳- a. مدل سینتیک درجه اول داده‌های تجزیه زیستی TPH تحت تأثیر اندازه‌های مختلف ذرات کربن فعال، b. مدل سینتیک درجه اول داده‌های تجزیه زیستی TPH تحت تأثیر وزن‌های مختلف ذرات کربن فعال.

Figure 3. First order kinetic model for TPH data as affected a) various sizes of active carbon, b) various weights of active carbon.

ضروری است. به همین منظور معادله سینتیک درجه اول (رابطه ۳) برای داده‌های تجزیه زیستی (شکل ۳) در تعیین میزان تجزیه بیولوژیکی TPH در روش‌های مختلف اصلاح مورداستفاده قرار گرفت.

با توجه به طولانی بودن فرآیند پاک‌سازی خاک در این روش، استفاده از مدل‌های مناسب برای شبیه‌سازی فرآیند و همچنین محاسبه زمان لازم به‌منظور پالایش خاک و رسیدن به حد مطلوب

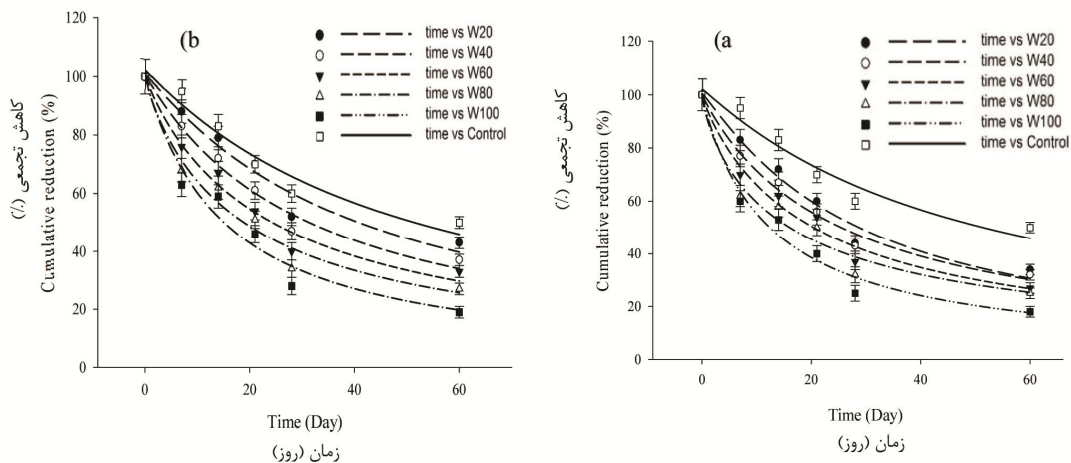
جدول ۳- معادله سینتیک درجه اول با تعیین ضریب همبستگی (R^2) و نتایج ثابت تجزیه بیولوژیکی تحت تأثیر کربن فعال.

Table 3. First order kinetic function, results of degradation constant (K) and half-life ($t_{1/2}$) as affected by active carbon. R^2 represents coefficient of determination.

تیمار Treatment	معادله سینتیک درجه اول First order kinetic equation	k (day ⁻¹)	R ²	نیمه‌عمر t _{1/2} (days)
اندازه ذرات Size				
0.05 mm	C=-0.0198t+1.6683	0.0198	0.973	35.0
2.05 mm	C=-0.0139t+1.7098	0.0139	0.989	49.8
وزن Weight				
20 g	C=-0.0145t+1.6817	0.0145	0.974	47.8
40 g	C=-0.0198t+1.5063	0.0198	0.973	35
60 g	C=-0.0240t+1.5828	0.0240	0.994	28
80 g	C=-0.0277t+1.6255	0.0277	0.968	25.0
100 g	C=-0.0328t+1.6129	0.0328	0.973	21.13
خاک شاهد Control	C=-0.0088t+1.7392	0.0088	0.804	78.7

($t_{1/2}$ ۴۷/۸۰ days) و داری نیمه عمر (0.145 day^{-1}) بود. این مشاهدات نشان می‌دهد که میزان نیمه عمر با افزایش وزن اصلاحگرهای مورد استفاده و همچنین در اندازه ذرات کوچک‌تر کاهش می‌یابد. برای تحلیل درصد تجزیه در این بخش، با سنجش میزان هیدروکربن موجود در نمونه‌های خاک اولیه آلوده و سپس برداشت هر هفته پس از اعمال اصلاحگر، تغییرات محتوای آلودگی هیدروکربنی هر تیمار مشخص، سپس درصد تجزیه آن محاسبه گردید. مقادیر نرخ تجزیه هفتگی برای اصلاحگر در هر اندازه در (جدول ۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در همه تیمارها، در ۵ بازه زمانی، مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) شاهد کاهش بودند که در این میان در اندازه کوچک‌تر، وزن ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم کربن فعال در روز ۱۲ و وزن ۸۰ گرم بر کیلوگرم کربن فعال به ترتیب در ۱۶ روز و تیمار کنترل حداقل سرعت تجزیه در ۳۶ روز به خود اختصاص دادند.

مقادیر ثابت سرعت تجزیه (K)، نیمه عمر ($t_{1/2}$) در جدول ۳ ارائه شده است؛ که نشان می‌دهد که اصلاحگر کربن فعال با اندازه ذرات ۰/۰۵ میلی‌متر بالاترین میزان ثابت تجزیه زیستی (0.198 day^{-1}) و داری نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۳۵/۰ days)، کم‌تر از اندازه ۲/۰۵ میلی‌متر با (0.139 day^{-1}) و نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۴۹/۸ days) است. همچنین وزن‌های مختلف اصلاحگر کربن فعال با بالاترین میزان تجزیه زیستی به ترتیب برابر است با: وزن ۱۰۰ گرم کربن فعال با ثابت تجزیه زیستی (0.328 day^{-1}) و داری نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۲۱/۱۳ days)، کم‌تر از وزن ۸۰ گرم کربن فعال با ثابت تجزیه زیستی (0.277 day^{-1}) و داری نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۲۵/۰۲ days)، کم‌تر از وزن ۶۰ گرم کربن فعال با ثابت تجزیه زیستی (0.24 day^{-1}) و داری نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۲۸/۸ days)، کم‌تر از وزن ۴۰ گرم کربن فعال با ثابت تجزیه زیستی (0.198 day^{-1}) و دارای نیمه عمر ($t_{1/2}$ ۳۵/۰ days)، کم‌تر از وزن ۲۰ گرم کربن فعال با ثابت تجزیه زیستی k



شکل ۴-ا- درصد تجزیه TPH در سایز ۰/۰۵ میلی‌متری کربن فعال. ب- درصد تجزیه TPH در سایز ۲/۰۵ میلی‌متری کربن فعال.

Figure 4. TPH degradation percentage in a) 0.05 mm and b) 2.050 mm active carbon size.

جدول ۴- برآورد پارامترهای حاصل از برازش مدل سیگموییدی سه پارامتره لوگ لجستیک به داده‌های تجزیه TPH در تیمار کربن فعال. اعداد داخل پرانتز بیانگر خطای معیار می‌باشند.

Table 4. Estimation of parameters obtained from fitting of three parameter log-logistic sigmoidal function to TPH degradation data in active carbon treatment. Values in parentheses represent standard error.

R ²	روز تا ۵۰٪ کاهش (x50) Days to 50% reduction (x50)	شیب در X50 Slope at X50	حداکثر مقدار (٪) Maximum value (%)	وزن (g kg ⁻¹) Wight (g kg ⁻¹)	اندازه (mm) Size (mm)
0.97	28.50 (3.73)	1.11 (0.18)	100.48 (4.62)	20	0.05
0.98	25.46 (2.66)	0.98 (0.11)	100.02 (3.39)	40	
0.97	20.63 (3.22)	0.94 (0.16)	99.58 (4.93)	60	
0.96	16.22 (3.69)	0.82 (0.19)	99.58 (6.36)	80	
0.97	12.50 (2.23)	0.98 (0.18)	99.63 (5.53)	100	
0.95	49.47 (8.95)	1.05 (0.23)	102.16 (5.21)	شاهد Control	
0.96	40.19 (6.76)	1.08 (0.22)	100.79 (5.34)	20	2.05
0.98	31.03 (3.84)	1.02 (0.15)	100.52 (4.03)	40	
0.97	24.21 (3.16)	0.95 (0.16)	100.20 (4.87)	60	
0.97	19.02 (3.51)	0.92 (0.9)	99.67 (5.76)	80	
0.96	15.31 (3.18)	1.02 (0.24)	99.25 (6.94)	100	
0.95	49.47 (8.95)	1.05 (0.23)	102.16 (5.21)	شاهد Control	

$$\%E = \frac{\%TPH(S) - \%TPH(V)}{\%TPH(S)} \times 100 \quad (5)$$

که در آن، %TPH_S درصد حذف هیدروکربن در خاک اصلاح شده و %TPH_V درصد حذف نفت در خاک شاهد می‌باشد. نتایج اثر بخشی میزان بهره‌وری زیستی (%E) در جدول ۵ نشان داده شده است.

تجزیه و تحلیل ANOVA برای تعیین کارایی کربن فعال (اصلاحگر) انجام شد و نتیجه در جدول ۷ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که کربن فعال (اصلاحگر) تأثیر آماری معنی‌داری بر تجزیه زیستی گازوییل دارد. بنابراین اثربخشی عامل اصلاحگر مورد آزمایش قرار گرفت. میزان بهره‌وری زیستی (% E) از طریق ارزیابی خاک اصلاح نشده و خاک اصلاح شده در پایان ۶۰ روز با استفاده از معادله رابطه ۵ محاسبه شد (۳۵، ۴۳):

جدول ۵- درصد تجزیه و بهره‌وری زیستی عوامل اصلاحگر در پایان دوره.

Table 5. Degradation percentage and efficiency at the end of the period.

تیمار بهبود خاک Amended-soil treatment	میانگین تجزیه TPH (٪) TPH degradation (mean) (%)	E (%)
کربن فعال Active Carbon	62.66	38.00
خاک شاهد (تجزیه طبیعی) Unamended soil (natural degradation)	38.88	-

اصلاح شده مؤثر بوده است. اصلاح خاک با کربن فعال این پتانسیل را دارد که به یک استراتژی ارزان و نسبتاً جدید برای کاهش خطر آلودگی ترکیبات آلی و مورد استفاده قرار گیرد. روش پیشنهاد شده در اینجا می‌تواند مناسب باشد، زیست‌پالایی خاک‌ها آلوده به نفت خام و سایر ترکیبات نفت سبک به دلیل هزینه‌های مناسب و خطر زیست‌محیطی کم‌تر ناشی از زیان‌های هیدروکربن‌ها باشد. این یافته‌ها نشان‌دهنده یک قاعده کلی نیست رویکردی که اینجا استفاده می‌شود می‌تواند یک ابزار پیشنهادی مناسب در هنگام طراحی استراتژی‌های بهبود بیولوژیکی باشد.

داده‌ها و اطلاعات

منبع و منشأ داده‌ها و اطلاعات مورد استفاده در این مقاله، از نتایج پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی علوم خاک گرایش فیزیک و حفاظت خاک خانم مینا هاشمی تزنکی فارغ‌التحصیل دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان است و آزمایش‌های مربوطه در دانشکده مهندسی علوم خاک دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان در سال ۱۳۹۷ به انجام رسیده است.

تعارض منافع

در این مقاله تضاد منافی وجود ندارد و این مسأله مورد تأیید همه نویسندگان است.

تقدیر و تشکر

نگارندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از آقایان دکتر سعید حسن‌ور بابت مشاوره آماری و مهندس جلال‌الدین خال‌لی‌زاده بابت مساعدت در سنجش‌های آزمایشگاهی اعلام می‌دارند.

نتیجه‌گیری کلی

در راستای بررسی امکان‌سنجی کاربرد کربن فعال در کاهش آلودگی گازیلی خاک و بررسی کمی چگونگی تأثیر مقدار و اندازه کربن فعال اعمال شده بر نرخ کاهش آلودگی، نتایج نشان داد استفاده از کربن فعال سبب بهبود تجزیه بیولوژیکی در خاک آلوده شده است. در پایان دوره ۶۰ روزه، در اندازه ذرات کوچک‌تر تیمار ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم کربن فعال در روز ۱۲ و تیمار ۸۰ گرم بر کیلوگرم کربن فعال در ۳۶ روز و تیمار کنترل حداقل سرعت تجزیه در ۳۶ روز به خود اختصاص دادند. داده‌های آزمایشی نتایج تعیین مدل سنتیک کاهش آلودگی با زمان در طی فرآیند اعمال اصلاحگرهای مذکور، نشان داد سینتیک کاهش TPH، تابع معادله درجه اول است. به طوری که در ۲۸ روز اول آزمایش، سرعت تجزیه TPH به صورت افزایشی بود، ولی پس از ۳۵ روز از آزمایش، شتاب تجزیه ترکیبات آلاینده کاهش یافت. به نظر می‌رسد، چندین فاکتور از جمله کاهش قابلیت دسترسی زیستی، افزایش سمیت متابولیت‌های ناشی از تجزیه، افزایش ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه زیستی در این امر دخیل بوده است. ثابت تجزیه زیستی (K) برای اصلاحگر کربن فعال بین (day^{-1}) ۰/۰۱۳۹ و ۰/۰۳۲۸ و برای خاک شاهد (بدون اصلاحگر)، ثابت تجزیه زیستی (k)، برابر با ۰/۰۰۸۸ بوده است. زمان نیمه‌عمر $(t_{1/2})$ برای خاک شاهد بدون اصلاحگر کربن فعال ۷۸/۷ روز بود. که مدت زمان نیمه‌عمر با استفاده از وزن و اندازه ذرات مختلف کربن فعال بین ۴۹/۸ و ۲۱/۱۳. روز کاهش یافت. تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از SAS به منظور تعیین اثر معنی‌دار بودن عوامل اصلاح شده بر تجزیه بیولوژیکی گازوئیل نشان داد که تجزیه بیولوژیکی در خاک به وسیله کربن فعال به عنوان عامل

منابع

- Agarry, S.E., Aremu, M.O., and Aworanti, O.A. 2013a. Biodegradation of 2, 6-dichlorophenol wastewater in soil column reactor in the presence of pineapple peels-derived activated carbon, palm kernel oil and inorganic fertilizer. *J. Environ. Prot.* 4: 6. 537.
- Agarry, S.E., Aremu, M.O., and Aworanti, O.A. 2013b. Kinetic modelling and half-life study on enhanced soil bioremediation of bonny light crude oil amended with crop and animal-derived organic wastes. *J. Pet Environ Biotechnol.* 4: 2. 137.
- Anderson, J.P.E., Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. Soil Respiration. P 831-871. In: A.L. Page (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd Edition*, ASA and SSSA, Madison.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., and Pis, J.J. 2007. Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase. *Adsorp. Sci. Technol.* 25: 3-4. 155-167.
- Baghvand, A., Daryabeigi Zand, A., Nabibidhendi, G., and Mehrdadi, N. 2011. Use of column leaching test to study the leachability of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Environ. Sci.* 8: 67-82. (In Persian)
- Bandosz, T.J. 2006. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation (Interface Science and Technology)*, Academic Press, London, UK, 588p.
- Boopathy, R., Karthikeyan, S., Mandal, A.B., and Sekaran, G. 2013. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 1. 533-542.
- Cheremisinoff, P.N., and Ellerbusch, F. 1978. Carbon adsorption handbook. Ann Arbor Science Publishers. W. Hassler, In: P.N. Cheremisinoff, E.F (eds.), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1980. 156p.
- Chien, Y.C. 2012. Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. *J Hazard. Mater.* 15: 457-461.
- Doustaky, M., Ebrahimi, S., Movahedi Naeeni, S.A., and Olamaei, M. 2013. Optimization of petroleum hydrocarbon biodegradation by indigenous and non-indigenous microorganisms. *Journal of Water and Soil Conservation.* 20: 4. 165-181.
- Ebrahimi, S. 2009. Spatial-temporal variability of hydrocarbon pollutants and chemical solvents behavior in soil porous media (Doctoral dissertation, PhD Thesis. Tarbiat Modares University, 150p. (In Persian)
- Ebrahimi, S., Shayegan, J., Malakouti, M., and Akbari, A. 2011. Environmental evaluation and assessment of some important factors of oil contamination in soil around sarkhoun gas refinery of Bandar Abbas. *Journal of Environmental studies.* 37: 57. 9-26.
- Ebrahimi, S., Shayegan, J., Malakouti, M.J., Akbari, A., and Atashjameh, A. 2010. Hydrocarbon pollution emission in soil around sarkoun refinery. *J. Water Soil Cons.* 4: 101-124.
- Fallah, M., Shabanpor, M., Zakerinia, M., and Ebrahimi, S. 2015. Risk assessment of gas oil and kerosene contamination on some properties of silty clay soil. *Environmental monitoring and assessment.* 187: 7. 1-13.
- Farzadkia, M., Dehghani, M., and Moafian, M. 2014. The effects of Fenton process on the removal of petroleum hydrocarbons from oily sludge in Shiraz oil refinery, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering.* 12: 1. 1-7.
- Gallego, J.L., Loredó, J., Llamas, J.F., Vázquez, F., and Sánchez, J. 2001. Bioremediation of diesel-contaminated soils: evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation. *Biodegradation.* 12: 5. 325-335.
- Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D., and Menzie, C.A. 2011. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environ. Sci. Technol.* 45: 4. 1163.

18. Gong, X., Li, J., Lu, H., Wan, R., Li, J., Hu, J., and Fang, H. 2007. A charge-driven molecular water pump. *Nat. Nanotechnol.* 2: 11. 709.
19. Hutchinson, S.L., Banks, M.K., and Schwab, A.P. 2001. Phytoremediation of aged petroleum sludge. *J Environ. Qual.* 30: 2. 395-403.
20. Kavandi Habib, R., Heshmati, G., and Ebrahimi, S. 2018. Evaluation of Petroleum-Degrading Bacteria in phytoremediation of soil contaminated with petroleum (Case study: Soils surrounding Tehran Oil Refinery). *PEC.* 5: 11. 131-144.
21. Li, Z., Wang, L., Li, Y., Feng, Y., and Feng, W. 2019. Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications. *Composites Science and Technology.* 179: 10-40.
22. Marquez-Rocha, F.J., Hernandez-Rodriguez, V., and Lamela, M.T. 2000. Biodegradation of diesel oil in soil by microbial consortium. *Water, Air Soil Pollut.* 128: 3. 313-320.
23. Meynet, P., Hale, S.E., Davenport, R.J., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., and Werner, D. 2012. Effect of activated carbon amendment on bacterial community structure and functions in a PAH impacted urban soil. *Environ. Sci. Technol.* 46: 9. 5057-5066.
24. Movahedi, N., Taherishargh, M., Belova, I.V., Murch, G.E., and Fiedler, T. 2019. Mechanical and Microstructural Characterization of an AZ91-Activated Carbon Syntactic Foam. *Materials.* 12: 1. 3.
25. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. P 961-1010, In: D.L. Sparks et al. (eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods.* SSSA and ASA, Madison, WI, USA.
26. Olsen, S.R., and Sommer, L.E. 1982. Phosphorus. P 403-430. In: A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney, D.R. (eds.), *Methods of Soil Analysis. Agronomy vol. 9 (Part II).* Am. Soc. Agron., S.S.S. Am. Madison. WI.
27. Owabor, C.N., and Aluyor, E.O. 2008. Application of adsorbent as a novel technique during biodegradation of a polycyclic aromatic hydrocarbon (anthracene). *Afr. J. Biotechnol.* 7: 18. 3321-3325.
28. Pavoni, B., Drusian, D., Giacometti, A., and Zanette, M. 2006. Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon. *Water Res.* 40: 19. 3571-3579.
29. Rhoades, J.D. 1996. Salinity Electrical conductivity and total dissolved solids. In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, chemical methods.* SSSA, Madison, WI, 5, pp. 417-437.
30. Rhodes, A.H., McAllister, L.E., Chen, R., and Semple, K.T. 2010. Impact of activated charcoal on the mineralisation of 14C-phenanthrene in soils. *Chemosphere.* 79: 4. 463-469.
31. Saleh, T.A., Adio, S.O., Asif, M., and Dafalla, H. 2018. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. *Journal of Cleaner Production.* 182: 960-968.
32. Semenyuk, N.N., Yatsenko, V.S., Strijakova, E.R., Filonov, A.E., Petrikov, K.V., Zavgorodnyaya, Y.A., and Vasilyeva, G.K. 2014. Effect of activated charcoal on bioremediation of diesel fuel-contaminated soil. *Microbiology.* 83: 5. 589-598.
33. Sumathi, S., Bhatia, S., Lee, K.T., and Mohamed, A.R. 2010. Cerium impregnated palm shell activated carbon (Ce/PSAC) sorbent for simultaneous removal of SO₂ and NO-Process study. *Chem. Eng. J.* 162: 51-57.
34. Tang, J., Lu, X., Sun, Q., and Zhu, W. 2012. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 149: 109-117.
35. Tazangi, M.H., Ebrahimi, S., Nasrabadi, R.G., and Naeni, S.A.M. 2020. Kinetic Monitoring of Bioremediators for Biodegradation of Gasoil-Polluted Soil. *Water, Air and Soil Pollution,* 231: 8. 1-13.
36. The Petroenergy Information Network of Islamic Republic of Iran's Ministry of Petroleum (SHANA), <http://www.shana.ir/171651-fa.html>.

37. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5: 475-490.
38. Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., and Lao, C. 2007. Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200). *J. Colloid Interface Sci.* 310: 1. 35-46.
39. Vann, A.R. 2006. Book Review: Soil Pollution: Origin, Monitoring and Remediation. *International Journal of Environment and Pollution*. 27: 1-3. 265-266.
40. Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R., and Shea, P.J. 2006. Use of activated carbon for soil bioremediation. P 309-322. In: I. Twardowska, H.E. Allen, M.M. Häggblom, and S. Stefaniak (eds.) *Soil and water pollution monitoring, protection and remediation*. Springer, Dordrecht.
41. Yang, R.T. 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, A John Wiley & Sons. Inc. Publications, New Jersey, Pp: 8-79.
42. Yeung, P.Y., Johnson, R.L., and Xu, J.G. 1997. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration. *J. Environ. Qual.* 26: 6. 1511-1516.
43. Zahed, M.A., Abdul Aziz, H., Isa, M.H., Mohajeri, L., Mohajeri, S., and Kutty, S.R.M. 2011. Kinetic modeling and half-life study on bioremediation of crude oil dispersed by Corexit 9500. *J. Hazard. Mater.* 185: 1027-1031.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 28(1), 2021
<http://jwsc.gau.ac.ir>
DOI: 10.22069/jwsc.2021.18661.3419

Research Full Paper

Pilot assessment of TPH attenuation during remediation of gasoil-contaminated soil using active carbon modifier

M. Hashemi Tazangi¹, S. Ebrahimi^{*2}, R. Ghorbani Nasrabadi²
and S.A.R. Movahedi Naeini³

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran,

²Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran,

³Associate Prof., Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: 12.16.2020; Accepted: 05.08.2021

Abstract

Background and Objectives: In the oil-rich country of Iran, pollution of soil with petroleum compounds is a very important factor for pollution. Gasoil is one of the major products of crude oil and is a major source of environmental pollution. Currently, there is an urgent need to prevent the expansion and distribution of oil pollutions as well as their derivatives. Organic carbon has gained attention as an effective compound in applied management programs of environment conservation. The present study aimed to evaluate the refining of total petroleum hydrocarbon content, determining its kinetic model during the application of refiner and quantitative investigation of the effect of active carbon weight and grain size on the attenuation rate of total petroleum hydrocarbon.

Materials and Methods: The soil polluted with gasoil was collected from the vicinity of the gasoil tanker located in Shiraz refinery. Then, after measurement of the amount initial total petroleum hydrocarbon content and physical and chemical properties of the polluted soil, 700 gram soil samples containing active carbon at 0.05 and 2.05 mm sizes and 20, 40, 60, 80 and 100 g kg⁻¹ weight doses were prepared as pilot. The samples were then rested in a 50% constant humidity for four weeks at 28 ± 2 °C and were aerated and incubated two times a week. Finally, the results of the changes in the total petroleum hydrocarbon and microbial activity over time were reported after statistical analysis.

Results: The results showed that the application of active carbon had a significant effect on the reduction of gasoil pollution of the soil. The results related to determination of the kinetic model for the reduction of pollution during the biochar application process showed that the kinetic reduction in total petroleum hydrocarbon was of first order equation; so that in 100 g kg⁻¹ active carbon treatment, the lowest half- life was 21.13 days, and the half- life of control soil was 78.76. The results of total petroleum hydrocarbon showed that there was a significant reduction of total petroleum hydrocarbon content in all active carbon treatments. Investigation of bio- respiration (activity index of degrading microorganisms) showed that the application of active carbon in smaller sizes and amount higher weights led to improved hydrocarbon degradation. The biological efficiency of active carbon was calculated 38 percent at the end of the 60 day period.

* Corresponding Author; Email: sohebrahimi@gmail.com

Conclusion: Application of active carbon refiner in the gasoil- polluted soil is a cheap, effective and environment- compatible method which provides a suitable environment for the plants and soil microorganisms if utilized properly in the polluted soil. This method may be utilized in remediation of the polluted soils as a pre-refining method alone or along with other biological methods (depending on the extent of the pollution and the required remediation).

Keywords: *Active carbon, Bioremediation, Crude oil, Half-life, Kinetic*