

اثر هیدروژن پراکسید و منابع آهن در پالایش خاک‌های آلوده به نفت (کروزن) با استفاده از روش شیمیایی فنتون

عبدالامیر بستانی^{۱*}، اعظم‌السادات یوسفی^۲

۱. استادیار گروه خاک‌شناسی دانشگاه شاهد

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاک‌شناسی دانشگاه شاهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۳/۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۱/۲۶)

چکیده

این مطالعه با هدف بررسی تأثیر مقادیر مختلف هیدروژن پراکسید و تیمارهای مختلف آهن در پالایش خاک‌های آلوده به نفت با استفاده از روش شیمیایی فنتون صورت پذیرفت. بدین منظور ۱۰ نمونه خاک از اطراف پالایشگاه نفت تهران برداشته و پس از آماده‌سازی با دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد از نفت (کروزن) در سه تکرار آلوده شد. خاک‌ها پس از رسیدن به شرایط تعادل با استفاده از روش شیمیایی فنتون و با اعمال مقادیر (H_1) ۰/۰۰۶، (H_2) ۰/۰۰۹، (H_3) ۰/۰۱۲، (H_4) ۰/۰۱۸، (H_5) ۰/۰۵۹، (H_6) ۰/۰۸۸ کی‌والان از هیدروژن پراکسید به ۲۰ گرم نمونه تیمار شدند. همچنین بر اساس واکنش فنتون از آهن به‌مثابه کاتالیزور در سه حالت بدون افزودن آهن (F_1) ، سکوسترین [EDDHA-Na-Fe] به‌منزله منبع آهن آلی (F_2) ، و فرسولفات به‌منزله منبع آهن معدنی (F_3) استفاده شد. قالب آماری آزمایش به صورت فاکتوریل بر پایه طرح کاملاً تصادفی بود. نتایج تجزیه واریانس نشان داد اختلاف معناداری بین مقادیر پراکسید هیدروژن مصرفی، سطح آلودگی، نوع خاک، و منبع آهن با میزان حذف نفت از خاک وجود دارد ($P < 0.01$). نتایج نشان داد در همه نمونه‌ها و سطوح پراکسید هیدروژن، راندمان پالایش در تیمار ۱۰ درصد آلودگی بیشتر از تیمار ۲۰ درصد است ($p \leq 0.1$). بالاترین راندمان پالایش در سطح آلودگی ۱۰ درصد مربوط به تیمار H_6F_3 (۹۰/۷۲٪) و در سطح آلودگی ۲۰ درصد مربوط به تیمار H_6F_2 (۸۷/۲۴٪) و کمترین راندمان پالایش در هر دو سطح آلودگی در تیمار H_1F_1 (برای تیمار ۱۰٪ و ۲۰٪ به‌ترتیب ۵۴/۹۶٪ و ۴۱/۹۱٪) رخ داد. همبستگی منفی و معناداری بین درصد رس، کربنات کلسیم معادل، و pH با درصد پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی مشاهده شد. در حالی که همبستگی بین درصد شن با میزان پالایش مثبت به‌دست آمد.

کلیدواژگان: آلودگی نفتی، اکسایش شیمیایی فنتون، پالایش خاک.

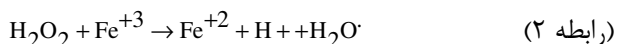
مقدمه

طبیعی خاک شده است (Sparks, 2003). پژوهش‌ها نشان می‌دهد عواملی همچون pH، درجه حرارت محیط، میزان و قابل دسترس بودن انواع پذیرنده‌های الکترون، چگالی ظاهری، رطوبت، شرایط تهویه، بافت، و مقدار ماده آلی خاک در ابقا یا حذف زودهنگام هیدروکربن‌ها نقش دارند (Gustafson *et al.*, 1997). در پژوهش‌های خود دریافتند هیدروکربن‌های آلیفاتیک با قدرت بیشتری در مقایسه با هیدروکربن‌های آروماتیک جذب ذرات آلی خاک می‌شوند. Wild *et al.* (1991) اظهار داشتند نیمه‌عمر PAH‌ها در خاک‌های آلوده بین ۵/۷ تا ۹/۱ سال به‌ترتیب برای PAH‌های با وزن ملکولی کم و زیاد متغیر است. این موضوع اهمیت اصلاح خاک‌های آلوده به این ترکیبات را دوچندان می‌کند. تا کنون روش‌های مختلفی برای حذف آلودگی‌های نفتی از خاک ارائه شده است. از آن‌ها می‌توان به روش سوزاندن، شست‌وشوی خاک، تیمارهای حرارتی، و تکنیک‌های گیاه‌پالایی و

خاک نقش بسیار مهمی در زندگی انسان ایفا می‌کند. هر گونه تغییر در ویژگی‌های اجزای تشکیل‌دهنده خاک، طوری که استفاده از آن ناممکن گردد، آلودگی خاک نامیده می‌شود. فرآورده‌های نفتی یکی از منابع مهم آلوده‌کننده خاک در کشورهای تولیدکننده نفت به‌شمار می‌روند. اجزای نفت خام می‌توانند به طرق مختلف وارد محیط زیست شوند و آب و خاک را آلوده کنند. این ترکیبات در مقادیر جزئی به‌وسیله گیاهان، باکتری‌ها، و قارچ‌ها تجزیه می‌شوند. به عبارت دیگر، خاک خود پالاینده‌ای طبیعی محسوب می‌شود و این ویژگی را مرهون خواص فیزیکی و شیمیایی و زیستی خود است. اما مدت‌هاست مواد نفتی و مشتقات آن موجب آلودگی بیش از توان پالایش

* نویسنده مسئول : Bostani@shahed.ac.ir

(رابطه ۱). رادیکال OH^0 با قدرت اکسیدکنندگی $۲/۰۶$ دومین گونه شیمیایی فعال شناخته شده در طبیعت پس فلوئور است. تکرار چرخه تولید Fe^{+2} از Fe^{+3} مستلزم این است که pH محلول کمتر از ۵ باشد (رابطه ۲) (Kwan and Voelker, 2002).



هر گونه انحراف از واکنش کلاسیک فنتون، با هدف تغییر در غلظت اجزای واکنش، فنتون تغییر یافته تلقی می شود. اساساً تغییر واکنش کلاسیک فنتون با اهدافی نظیر امکان حذف هر چه بیشتر اجزای آلاینده که به طور محکم جذب اجزای آلی و معدنی خاک شده اند، کاهش آثار pH بر قابلیت دسترسی آهن، و تجزیه پراکسید هیدروژن (H_2O_2) صورت می پذیرد. مطالعات نشان می دهد سینتیک واکنش کلاسیک فنتون جهت حذف آلاینده های آلی، نظیر PAHها، به ویژه در حالتی که به طور محکم به اجزای خاک چسبیده باشند، پایین است. این حالت به سبب پایین بودن غلظت پراکسید هیدروژن در واکنش کلاسیک فنتون است (0.03% W/V). بر این اساس، اگرچه در مطالعات مختلف و بر اساس مقیاس آزمایشگاهی غلظت استفاده شده از پراکسید هیدروژن در دامنه ۰/۱۵ تا ۲۷ درصد (W/V) گزارش شده است، به نظر می رسد به منظور استفاده عملی از این تکنیک غلظت H_2O_2 باید در محدوده ۴ تا ۲۰ درصد (W/V) باشد (ITRC, 2005). در سیستم های خاکی پایین بودن میزان pH در واکنش کلاسیک فنتون باعث ایجاد آثار منفی بر ویژگی ها و کیفیت خاک می شود و این حالت باعث می شود، پس از اصلاح شیمیایی، از طریق گیاه یا تجزیه بیولوژیکی فرایند اصلاح را نتوان کامل کرد (Sahl and Sirguy et al, 2008; Munakata-Marr, 2006). بر این اساس تلاش های متعددی جهت تغییر واکنش کلاسیک فنتون به منظور استفاده از آن در pH های طبیعی خاک صورت پذیرفت. نتایج نشان داد استفاده از کیلیت های قابل تجزیه نتایجی پذیرفتنی ارائه می کند. بدین منظور از عامل های کیلیتی- نظیر نیتروپتراسیتیک اسید (NTA)، کاتکول، دی سدیم اتانول گیلیسین (HEIDA)، گالیک اسید- جهت حذف آلاینده های آلی، نظیر انواع PAHها با یا بدون تیمارهای ثانویه بیولوژیکی، استفاده شد (Gryzenia et al, 2009; Ferrarese et al, 2008; Nam et al, 2001). هدف این مطالعه بررسی تأثیر مقادیر مختلف هیدروژن پراکسید و آهن به دو فرم معدنی (فروسولفات آهن) و کیلیت (سکوسترین) بر حذف آلودگی نفتی در pH طبیعی خاک بر پایه واکنش فنتون بود.

زیست پالایی اشاره کرد (Sung-Ho et al, 1998). بسیاری از روش های فوق، به ویژه در بعد وسیع، عملی نیست و از نظر آثار منفی حاشیه ای روش هایی ناکارآمد تلقی می شوند.

McBride (1994) اظهار می کند حذف ترکیبات نفتی از طریق تجزیه نوری، به دلیل نفوذ سطحی نور خورشید فقط در لایه ای نازک از خاک، اهمیت اندکی دارد. از روش های نسبتاً کارآمد می توان به انواع تکنیک های زیست پالایی، شامل گیاه پالایی و استفاده از انواع میکروارگانیسم های مقاوم و سازگار در محیط های آلوده به این ترکیبات، اشاره کرد که به منظور حذف یا کاهش غلظت این آلاینده ها از خاک به طور نسبتاً وسیع مطالعه و استفاده شدند (Pulford and ; Boopathy, 2000; Siddiqui and Adams, 2001; Watson, 2003). پژوهش های صورت گرفته در زمینه استفاده از تکنیک زیست پالایی برای حذف آلاینده های آلی حاکی از آن است که این تکنیک در سطوح وسیع آلودگی کارایی لازم را ندارد. از عوامل محدودکننده در این زمینه عدم بقای گیاه یا تکثیر میکروارگانیسم ها در غلظت های بالای آلاینده، ناتوانی میکروارگانیسم ها و ریشه گیاه در حذف بخش هایی از آلاینده که با اجزای آلی و معدنی خاک پیوندهای محکمی دارند (Evliegher and Verstraete, 1996; Alexander, 1994). محدود بودن عمق خاک پالایش یافته به حداکثر عمق توسعه ریشه، طولانی و بعضاً هزینه بر بودن فرایند حذف آلودگی، و تولید متابولیت های سمی و خطرناک بر اثر تجزیه آلاینده ها تکنیک های حذف آلاینده های آلی استفاده از روش های شیمیایی از قبیل انواع تکنیک های اکسایش است. پژوهش ها نشان می دهد یکی از روش های سریع و کارآمد برای حذف آلاینده های آلی، مثل انواع ترکیبات نفتی، استفاده از انواع روش های پیشرفته اکسایش است (Kawahara et al, 1995; Watts et al, 2002; Nam et al, 2001). از روش های پیشرفته اکسایش واکنش فنتون است. در شرایط محیطی نرمال، در صورتی که واکنش فنتون به طور کامل انجام شود، ملکول های آلی در نهایت به دی اکسید کربن و آب تبدیل خواهند شد. در غیر این صورت، آلاینده های آلی به ترکیبات حده واسط تبدیل می شوند (Legrini et al, 1993). مطالعات بر پایه واکنش فنتون خود به دو دسته واکنش های فنتون و واکنش های شبه فنتون قابل تقسیم اند. در واکنش های فنتونی پراکسید هیدروژن (H_2O_2) رقیق (0.03% W/V) در یک محلول همگن با آهن دو ظرفیتی (Fe^{+2}) واکنش می دهد که در نتیجه آن رادیکال های هیدروکسیل (OH^0) و آهن سه ظرفیتی (Fe^{+3}) تولید می شود

مواد و روش‌ها

۳۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید، با نرمالیتته مورد نظر، در سه مرحله، هر مرحله ۱۰ میلی‌لیتر به فواصل زمانی ۳۰ دقیقه، به نمونه‌ها افزوده شد و در پایان مرحله سوم به مدت ۲ ساعت، با شیکر رفت‌وبرگشتی با ۱۲۰ دور در دقیقه، تکان داده شد. سوسپانسون حاصل به ظروف پلیتی منتقل شد تا در دمای طبیعی آزمایشگاه هواخشک شود (Yousefi and Bostani, 2012). سرانجام، میزان نفت باقی‌مانده در نمونه‌ها به روش وزنی اندازه‌گیری شد (Minai-Tehrani et al, 2005) و درصد پالایش آلودگی محاسبه گردید. کلیه محاسبات آماری با نرم‌افزار SAS و گراف‌ها با Excel ترسیم شد.

یافته‌ها و بحث

جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول مشخص است دامنه تغییرات رس، کربنات کلسیم معادل، کربن آلی، و رطوبت اشباع به ترتیب ۶۰-۱۰، ۶۱٫۱۵-۱، ۲٫۲۸-۰٫۰۸، و ۶۰٫۸-۳۰ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی ۲۶٫۶۳-۱۱٫۵۲ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم است که گستره تغییرات ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های منتخب را نشان می‌دهد. بیشتر نمونه‌ها از نظر اسیدیته در محدوده خنثی تا اندکی قلیایی قرار داشتند. هرچند در بسیاری مطالعات تأکید شده پیشرفت واکنش فنتون نیازمند شرایط اسیدی است، برخی محققان حالت‌هایی را بررسی کردند که مؤثرترین تجزیه‌پذیری آلاینده در pH خنثی رخ داده است. Chen et al. (1988) در تجربیات آزمایشگاهی خود روی خاک آلوده به متیل نفتالین و هگزان نرمال و گازوئیل مشاهده کردند که درصد تخریب سه نوع آلاینده به‌وسیله پراکسید هیدروژن در pH=۷ بیشتر از pH=۲ است.

تعداد ۳۳ نمونه خاک سطحی (۰-۳۰cm) به‌صورت مرکب از مناطق مختلف استان تهران، از جمله اطراف پالایشگاه نفت، برداشته شد. این نمونه‌ها، پس از انتقال به آزمایشگاه، هواخشک و کوبیده و با الک ۲ میلی‌متری غربال شدند. سپس برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک اندازه‌گیری شد؛ شامل درصد اشباع و تهیه عصاره اشباع و تعیین هدایت الکتریکی و pH به روش Rhoades (1982)، بافت خاک به روش هیدرومتر (Bowyoucos, 1962)، ماده آلی به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers, 1982)، کربنات کلسیم به روش کلسیمتر فشاری (Nelson, 1982)، و گنجایش تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در pH=۸٫۲ (Bower, 1952). تعداد ۱۰ نمونه از خاک‌ها، که از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دارای گستره تغییرات بالایی بودند، انتخاب شدند و تیمار روی آن‌ها اعمال شد. به‌منظور بررسی اثر واکنش فنتون بر حذف نفت از خاک، آزمایشی به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار اجرا شد. فاکتورها شامل میزان آلودگی نفت (کروژن (۱۰٪ و ۲۰٪)، منبع آهن (بدون افزودن آهن (F₁), آهن از منبع سکوسترین [EDDHA-Na-Fe] (F₂), آهن از منبع فرسولفات (F₃))، و اکی‌والان پراکسید هیدروژن مصرفی (H₁)، ۰٫۰۰۶، ۰٫۰۰۹، (H₂)، ۰٫۰۱۲، (H₃)، ۰٫۰۱۸، (H₄)، ۰٫۰۵۹، (H₅)، ۰٫۰۸۸، (H₆) بودند.

ابتدا نمونه خاک با دو غلظت ۱۰ و ۲۰ درصد به نفت (کروژن) آلوده و برای رسیدن به شرایط تعادل نسبی به مدت دو هفته در اینکوبیتور (دمای ۲۵C⁰) نگهداری شدند. جهت انجام دادن واکنش فنتون مقدار ۲۰ گرم خاک توزین و درون ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر از منبع آهن با غلظت ۱ میلی‌مولار به نمونه‌ها اضافه گردید. سپس مقدار

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

ECe (dS m ⁻¹)	CEC (Cmol _c kg ⁻¹)	Sand	Silt	Clay	CCE*	OC	SP	pH	بافت خاک	شماره خاک
(درصد)										
۰٫۵۰	۲۲٫۴۲	۱۹	۳۵	۴۶	۱۵٫۳۵	۰٫۰۴	۴۲٫۶۲	۷٫۴۹	رسی	۱
۰٫۲۲	۲۶٫۶۳	۱۹	۴۱	۴۰	۸	۲٫۲۸	۵۸٫۵۳	۷٫۳۷	رسی سیلتی	۲
۰٫۰۲	۲۴٫۵۳	۱۴	۳۰	۵۶	۱۳٫۵۰	۱٫۱۱	۵۴٫۸۴	۷٫۸۹	رسی	۳
۰٫۵۴	۲۳٫۲۶	۳۴	۳۷	۲۹	۱۱٫۷۵	۰٫۷۴	۴۱٫۲۳	۷٫۷۵	لوم رسی	۴
۰٫۵۸	۱۸٫۱۳	۱۲	۵۴	۳۴	۸٫۹۷	۱٫۲۱	۴۲٫۲۲	۷٫۰۸	لوم رسی سیلتی	۵
۰٫۴۵	۲۲٫۲۷	۱۰	۵۸	۳۲	۲٫۲۶	۱٫۳۲	۴۷٫۱۹	۷٫۷۶	لوم رسی سیلتی	۶
۰٫۶۹	۱۴٫۳۷	۲۲	۴۲	۳۶	۴۶٫۳۲	۰٫۷۱	۳۹٫۲۶	۷٫۱۷	لوم رسی	۷
۳٫۰۸	۱۱٫۵۲	۸۴٫۳	۵٫۷	۱۰	۹٫۵	۰٫۰۱	۳۰	۷٫۴۸	شنی لومی	۸
۳٫۳۴	۲۰٫۸۴	۷۴٫۸	۱۰٫۲	۱۵	۱	۰٫۳۹	۳۷٫۶	۸٫۰۵	لوم شنی	۹
۲٫۲۵	۱۹٫۵۲	۴٫۸	۳۲٫۵	۶۰	۶۱٫۵	۰٫۴	۶۰٫۸	۸٫۶۸	رسی	۱۰

نشان داد سطوح هیدروژن پراکسید، منبع آهن، و نوع خاک بر میزان پالایش خاک در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی مؤثر است ($P \leq 0.01$).

جدول ۲ نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف هیدروژن پراکسید و منبع آهن بر حذف آلودگی نفتی در دو غلظت ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی را نشان می‌دهد. نتایج

جدول ۲. تجزیه واریانس اثر سطوح پراکسید هیدروژن و منبع آهن بر پالایش خاک‌های آلوده در دو غلظت ۱۰ و ۲۰ درصد

میانگین مربعات			منابع تغییر
آلودگی ۲۰ درصد	آلودگی ۱۰ درصد	درجه آزادی	
۱۱۰۲۹۶۵**	۱۲۵۱۹۳۵۶۴**	۹	نوع خاک
۶۶۹۳۱۶**	۴۲۶۴۲۰**	۵	اکی‌والان هیدروژن پراکسید
۳۱۲۸۲۸۵**	۱۰۶۸۷۲۴**	۲	منبع آهن
۱۵۸۵۴**	۹۰۷۲**	۴۵	نوع خاک * هیدروژن پراکسید
۹۱۰۵۶**	۱۸۲۳۱**	۱۸	نوع خاک * منبع آهن
۷۹۰۹**	۸۶۵۴**	۱۰	هیدروژن پراکسید * منبع آهن
۱۰۲۱**	۵۸۴۸**	۹۰	خاک * هیدروژن پراکسید * منبع آهن
۷۹۵**	۷۵۷**	۳۶۰	خطا

** در سطح ۰/۰۱ معنادار است.

شکل ۱ نتایج حاصل از مقایسه میانگین پالایش خاک در دو غلظت ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی در خاک‌های مختلف را نشان می‌دهد. گستره راندمان پالایش برای دو تیمار ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی برای خاک‌های مختلف به ترتیب از ۳۵/۲۲ تا ۸۵/۳۴ درصد با میانگین ۷۸/۲۴ درصد و از ۳۰/۷۳ تا ۸۲/۱۶ درصد با میانگین ۶۶/۴۲ درصد مشاهده گردید. نتایج نشان داد در همه نمونه‌ها راندمان پالایش در تیمار ۱۰ درصد آلودگی بیشتر از تیمار ۲۰ درصد است ($p \leq 0.1$). نیز نتایج نشان داد در تیمار ۱۰ درصد آلودگی راندمان پالایش در خاک‌های مختلف (به جز خاک شماره ۱۰) در مقایسه با تیمار ۲۰ درصد از گستره تغییرات کمتری برخوردار است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد در سطوح پایین آلودگی، در مقایسه با مقادیر بالای آلودگی، حذف آلودگی به روش فنتون کمتر به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک وابسته است. کمترین مقدار پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی در خاک شماره ۱۰ مشاهده شد. این خاک بافت رسی داشت و مقدار رس آن ۶۰ درصد بود. همچنین بیشترین میزان پالایش در تیمار ۲۰ درصد آلودگی در خاک شماره ۸ مشاهده شد. این خاک کمترین مقدار ماده آلی (۰/۰۸٪) و رس (۱۰٪) را داشت و بافت آن شنی لومی بود. این موضوع اهمیت بخش رس خاک در ابقای آلودگی، به‌ویژه در سطوح بالا، را نشان می‌دهد. محققان بسیاری به نقش ویژگی‌های خاک بر راندمان پالایش آلودگی نفتی خاک اشاره کرده‌اند (Goi and ; Flotron et al, 2005; Bogan et al, 2003; Jonsson et al, ; Gustafson et al, 1997; Trapido, 2004; Jonsson et al, ; Middleton et al, 1991; Kulik et al, 2006; 2007).

شکل ۲ A نتایج مقایسه میانگین اثر سطوح هیدروژن پراکسید بر راندمان حذف نفت از خاک را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، با افزایش اکی‌والان هیدروژن پراکسید مصرفی در هر دو تیمار ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی راندمان پالایش افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد وجود یک شاهد (عدم استفاده از هیدروژن پراکسید) در این بخش سهم سایر منابع در حذف نفت خام را می‌تواند مشخص کند. اما باید خاطرنشان کرد با توجه به اینکه هدف این بخش مقایسه مقادیر اکی‌والان پراکسید هیدروژن در حذف آلودگی است، نه مقدار مطلق حذف آلودگی، نبود تیمار شاهد خللی بر هدف آزمایش ایجاد نمی‌کند. نتایج نشان داد در همه سطوح هیدروژن پراکسید راندمان پالایش در تیمار ۱۰ درصد آلودگی بیشتر از تیمار ۲۰ درصد است ($p \leq 0.1$). نیز الگوی حذف آلودگی در سطوح مختلف هیدروژن پراکسید برای دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی تقریباً یکسان است و از روند نمایی پیروی می‌کند؛ به گونه‌ای که در مقادیر کم با افزایش سطح هیدروژن پراکسید راندمان حذف آلودگی به شدت افزایش می‌یابد، اما در مقادیر بالا افزایش هیدروژن پراکسید تأثیر ناچیزی بر حذف آلودگی از خاک دارد (شکل ۲ B).

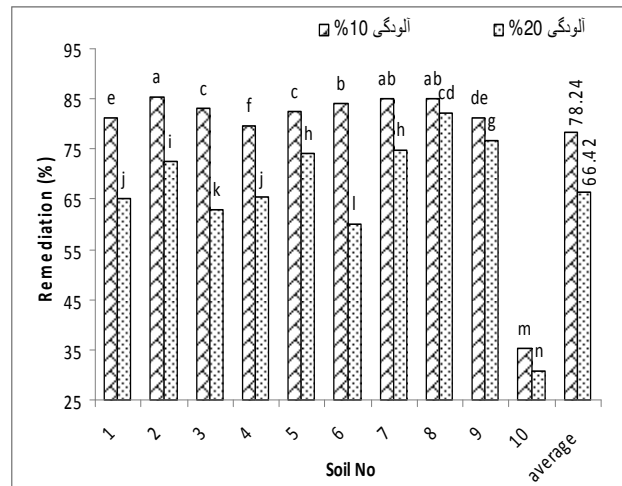
شکل ۱ نتایج حاصل از مقایسه میانگین پالایش خاک در دو غلظت ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی در خاک‌های مختلف را نشان می‌دهد. گستره راندمان پالایش برای دو تیمار ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی برای خاک‌های مختلف به ترتیب از ۳۵/۲۲ تا ۸۵/۳۴ درصد با میانگین ۷۸/۲۴ درصد و از ۳۰/۷۳ تا ۸۲/۱۶ درصد با میانگین ۶۶/۴۲ درصد مشاهده گردید. نتایج نشان داد در همه نمونه‌ها راندمان پالایش در تیمار ۱۰ درصد آلودگی بیشتر از تیمار ۲۰ درصد است ($p \leq 0.1$). نیز نتایج نشان داد در تیمار ۱۰ درصد آلودگی راندمان پالایش در خاک‌های مختلف (به جز خاک شماره ۱۰) در مقایسه با تیمار ۲۰ درصد از گستره تغییرات کمتری برخوردار است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد در سطوح پایین آلودگی، در مقایسه با مقادیر بالای آلودگی، حذف آلودگی به روش فنتون کمتر به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک وابسته است. کمترین مقدار پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی در خاک شماره ۱۰ مشاهده شد. این خاک بافت رسی داشت و مقدار رس آن ۶۰ درصد بود. همچنین بیشترین میزان پالایش در تیمار ۲۰ درصد آلودگی در خاک شماره ۸ مشاهده شد. این خاک کمترین مقدار ماده آلی (۰/۰۸٪) و رس (۱۰٪) را داشت و بافت آن شنی لومی بود. این موضوع اهمیت بخش رس خاک در ابقای آلودگی، به‌ویژه در سطوح بالا، را نشان می‌دهد. محققان بسیاری به نقش ویژگی‌های خاک بر راندمان پالایش آلودگی نفتی خاک اشاره کرده‌اند (Goi and ; Flotron et al, 2005; Bogan et al, 2003; Jonsson et al, ; Gustafson et al, 1997; Trapido, 2004; Jonsson et al, ; Middleton et al, 1991; Kulik et al, 2006; 2007).

بالا می‌توان تجزیه آلاینده‌ها را تا حد زیادی بالا برد؛ اما لازم است به تعادل میان بازدهی تصفیه و هزینه عملکرد توجه شود. ایشان اظهار داشتند فزونی H_2O_2 موجود در محیط با رادیکال OH° وارد واکنش می‌شود و سرعت مصرف H_2O_2 را، زمانی که رادیکال هیدروکسیل موجود در حال کاهش است، برای اکسایش آلاینده‌ها افزایش می‌دهد. Spencer *et al.* (2000) تست‌هایی بر دو نمونه خاک در دو آزمایش مختلف با استفاده از واکنشگر فنتون، به‌منزله اکسند، در حجم بالا، غلظت پایین و حجم پایین، غلظت بالا انجام دادند. نتایج نشان داد در سیستم حجم بالا، غلظت پایین بازدهی بیشتری رخ می‌دهد. Yousefi and Bostani (2012) با مطالعه تأثیر سطوح پراکسید هیدروژن در دامنه ۰/۰۱ تا ۰/۷۱ کی‌والان بر راندمان حذف آلودگی نفت از خاک نشان دادند با افزایش مقدار کی‌والان پراکسید هیدروژن مصرفی راندمان تجزیه نفت افزایش می‌یابد، اما به لحاظ اقتصادی بهترین تیمار کی‌والان پراکسید هیدروژن مصرفی تیمار ۰/۰۲ است؛ زیرا در این تیمار با کاهش بیش از ۳۰ برابری غلظت هیدروژن پراکسید راندمان تجزیه نفت فقط حدود ۸ درصد کاهش می‌یابد. شکل ۳ تأثیر منابع مختلف آهن بر راندمان پالایش نفتی خاک را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد راندمان پالایش در سطح ۱۰ درصد آلودگی در هر سه حالت بدون افزودن آهن و آهن از منبع سکوسترین و آهن از منبع فرسولفات بالاتر از سطح ۲۰ درصد آلودگی است ($p \leq 0.1$). نیز نتایج نشان داد میزان پالایش در تیمار شاهد در دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی به ترتیب ۶۹/۳۱ و ۵۱/۲۷ درصد است؛ در حالی که این مقادیر برای تیمار سکوسترین و فرسولفات بسیار نزدیک به هم و به ترتیب ۸۲/۵۱، ۷۴/۴، ۸۲/۸، ۷۳/۸ درصد است.

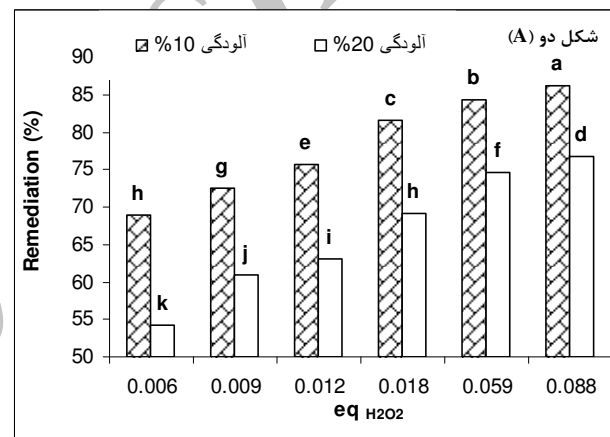


شکل ۳. تأثیر منابع مختلف آهن بر راندمان پالایش آلودگی نفتی از خاک

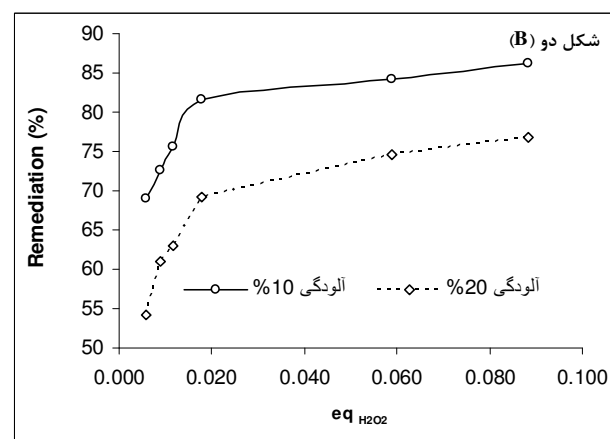
طبق واکنش فنتون (رابطه ۱) حضور یون آهن جهت تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسید (OH°) ضروری است. مطالعات بسیاری در خصوص نوع تیمار آهن مصرفی و نسبت



شکل ۱. مقایسه میانگین درصد راندمان پالایش در ۱۰ خاک مطالعه‌شده در دو سطح آلودگی نفتی در هر سطح آلودگی ستون‌های دارای حروف مشترک فاقد اختلاف معنادار با یکدیگر و ستون‌های دارای حروف متفاوت دارای اختلاف معنادار با یکدیگرند.



شکل ۲A. مقایسه میانگین درصد پالایش آلودگی در سطوح مختلف هیدروژن پراکسید



شکل ۲B. روند حذف آلودگی در سطوح مختلف هیدروژن پراکسید

پراکسید هیدروژن منبع تولید رادیکال آزاد هیدروکسید (OH°) است. Jonsson *et al.* (2007) اظهار کردند در غلظت‌های بالای H_2O_2 حتی آلاینده‌هایی که به‌طور محکم جذب ذرات جامدند می‌توانند مستقیماً حذف شوند. Huling *et al.* (1998) بیان کردند با استفاده از هیدروژن پراکسید در حجم و غلظت

قلیایی ($7 < \text{pH} < 8$) است (Kanel et al, ; Kanel et al, 2003) نشان دادند در بسیاری از حالت‌ها، زمانی که درصد آلودگی خاک پایین باشد، اگر H_2O_2 به‌تنهایی به خاک تزریق شود، باز هم واکنش فنتون رخ می‌دهد. مسلماً در این مواقع اکسیدهای آهن موجود در خاک همانند کاتالیزور برای بهبود واکنش فنتون عمل می‌کنند.

آهن به پراکسید هیدروژن جهت افزایش کارایی واکنش فنتون در حذف آلودگی نفتی صورت گرفته است (Huling et al, ; Tyre et al, ; Lin and Gurol, 1998; Kanel et al, 2004; 1998). اگرچه بر اساس واکنش فنتون و به‌منظور افزایش حلالیت آهن باید $\text{pH} < 5$ باشد، استفاده از سایر منابع آهن از قبیل انواع کی‌لیت‌ها و ترکیبات معدنی، مثل گوتایت، حاکی از حداکثر کارایی حذف آلودگی از خاک در pH خنثی تا کمی

جدول ۳. مقایسه میانگین آثار متقابل سطوح هیدروژن پراکسید و منبع آهن در حذف آلودگی نفتی در همه نمونه‌ها

درصد آلودگی	منبع آهن	اکی‌والان پراکسید هیدروژن مصرفی					
		H ₆	H ₅	H ₄	H ₃	H ₂	H ₁
	شاهد (F ₁)	۷۸٫۲۶ ^f	۷۴٫۵۲ ^g	۷۱٫۶۵ ^h	۶۱٫۰۶ ^m	۵۸٫۰۸ ⁿ	۵۴٫۹۶ ^o
۱۰٪	سکوسترین (F ₂)	۸۸٫۵۷ ^b	۸۵٫۶۴ ^c	۸۱٫۹۵ ^e	۷۰٫۳۹ ⁱ	۶۵٫۸۳ ^k	۶۳٫۸۵ ^l
	فروسولفات (F ₃)	۹۰٫۷۳ ^a	۸۸٫۶۷ ^b	۸۲٫۹۵ ^d	۷۲٫۰۳ ^h	۶۹٫۴۲ ^j	۶۵٫۱۱ ^k
	شاهد (F ₁)	۶۳٫۶۱ ^g	۶۰٫۲۷ ⁱ	۵۴٫۴۱	۴۹٫۳۴ ^j	۴۸٫۴۳ ^j	۴۱٫۹۱ ^k
۲۰٪	سکوسترین (F ₂)	۸۷٫۲۴ ^a	۸۳٫۱۴ ^c	۷۸٫۴۲ ^d	۶۷٫۴۷ ^e	۶۲٫۸۳ ^g	۶۱٫۱۶ ^h
	فروسولفات (F ₃)	۸۵٫۳۰ ^b	۸۴٫۴۱ ^{bc}	۷۷٫۱۵ ^d	۶۶٫۹۵ ^e	۶۴٫۹۷ ^f	۶۰٫۰۸ ^h

در هر ستون میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشابه بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن تفاوت معناداری ندارند ($p \leq 0.05$)

جدول ۴. نتایج همبستگی جزء میان خصوصیات خاک و راندمان پالایش

سطوح آلودگی (درصد)	CCE	OC	Clay (درصد)	Silt	Sand	pH (عصاره اشباع)
۲۰	-۰٫۵۳ ^{**}	۰٫۰۸ ^{ns}	-۰٫۵۷ ^{**}	-۰٫۱۵ ^{ns}	۰٫۴۴ ^{**}	-۰٫۶۷ ^{**}

** و * به ترتیب در سطح ۰٫۰۱ و ۰٫۰۵ معنادار و ns غیر معنادار است.

در سطح آلودگی ۱۰ درصد منبع فرسولفات و در سطح آلودگی ۲۰ درصد منبع سکوسترین بالاترین راندمان پالایش را دارند. جدول ۴ نتایج حاصل از همبستگی بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک با درصد پالایش در دو سطح آلودگی ۱۰ و ۲۰ درصد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد همبستگی منفی و معناداری بین درصد رس و کربنات کلسیم معادل و pH با درصد پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی وجود دارد. در حالی که همبستگی بین درصد شن با میزان پالایش مثبت به‌دست آمد. Kulik et al (2006) مشاهده کردند حذف ترکیبات نفتی از خاک‌های شنی بسیار سریع‌تر از خاک‌های سنگین و غنی از مواد آلی صورت می‌پذیرد. Kawahara et al (1995) در آزمایش‌های خود مشاهده کردند در یک خاک رسی و در pH طبیعی پس از اعمال تیمار فنتون از ۱۴ پلی‌آروماتیک حلقوی مورد مطالعه ۱۲ PAHs راندمان پالایش بسیار پایینی

جدول ۳ نتایج حاصل از آثار متقابل میانگین‌های پراکسید هیدروژن و منبع آهن بر راندمان پالایش خاک‌های آلوده در دو سطح آلودگی ۱۰ و ۲۰ درصد را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد بهترین راندمان پالایش در سطح آلودگی ۱۰ درصد به تیمار H_2O_2 و در سطح آلودگی ۲۰ درصد به تیمار H_2O_2 تعلق دارد و کمترین راندمان در هر دو سطح آلودگی در تیمار H_2O_2 رخ می‌دهد که کاملاً منطقی است؛ زیرا در این تیمار منبع آهنی به آن تزریق نشده و کمترین اکی‌والان مصرفی هیدروژن پراکسید را دارد. همچنین نتایج نشان داد حداکثر و حداقل اختلاف درصد پالایش آلودگی بین دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی به ترتیب مربوط به تیمار شاهد و سکوسترین است. این مشاهده ثابت می‌کند در مواقعی که از کی‌لیت آهن استفاده می‌شود مقدار آلودگی موجود در خاک نقش چندانی در راندمان پالایش آلودگی ندارد و در هر صورت راندمان پالایشی در تجزیه آلودگی خواهیم داشت. نتایج نشان داد

نتایج نشان داد در همه نمونه‌ها راندمان پالایش در تیمار ۱۰ درصد آلودگی بیشتر از تیمار ۲۰ درصد است ($p \leq 0.1$). میزان پالایش در تیمار شاهد (فاقد کود آهن) در دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی به ترتیب ۶۹/۳۱ و ۵۱/۲۷ درصد بود؛ در حالی که این مقادیر برای تیمار سکوسترین و فرسولفات بسیار نزدیک به هم و به ترتیب ۸۲/۵۱، ۷۴/۴، ۸۲/۸، ۷۳/۸ درصد به دست آمد. بالاترین راندمان پالایش در سطح آلودگی ۱۰ درصد در تیمار H_2F_2 و کمترین راندمان پالایش در هر دو سطح آلودگی در تیمار H_1F_1 مشاهده شد. هبستگی منفی و معناداری بین درصد رس، کربنات کلسیم معادل، و pH با درصد پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی مشاهده گردید.

REFERENCES

- Alexander, M. (1994). Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, San Diego, CA.
- Bogan, W.W., Trbovic, V., and Paterek, J.R. (2003). Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. Chemosphere 50, 15-21.
- Boopathy, R. (2000). Factors limiting bioremediation technologies. Bioresour. Technol 74, 63-67.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F., and Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Sci. 73, 251-261.
- Bowyoucos, G.J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron. J. 56, 464-465.
- Chaillan, F., Flèche, A.L., Bury, E., Phantavong, Y., Grimont, P., Saliot, A., and Oudot, J. (2004). Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. Res. Microbial. 155, 587-595.
- Chen, C.T., Tafuri, A.N., Rahman, M., and Forest, M.B. (1998). Chemical Oxidation Treatment of Petroleum Contaminated Soil Using Fentons Reagent. J. Environ. Sci. Health 33, 981-1008.
- Evliegher, W., and Verstraete, W. (1996). Formation of non-bioavailable organic residue in soil: perspectives for site remediation. Biodegradation 7, 471-485.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., and Oprea, I.A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. J. Hazard. Mater. 152, 128-139.
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., and Camel, V. (2005). Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. Chemosphere 59, 1427-1437.
- Goi, A., and Trapido, M. (2004). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. Environ. Technol. 25, 155-164.

دارند. آن‌ها علت این پدیده را اکسایش و کاهش آهن ساختاری موجود در کانی‌های رسی و در نتیجه آماس این رس‌ها و تثبیت این اجزا در فضای بین لایه‌ای بیان کردند.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد واکنش شیمیایی فنتون به‌منزله یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته پتانسیل بالایی در حذف آلودگی نفتی از خاک دارد. میزان پراکسید هیدروژن مصرفی و منبع آهن تأثیری معنادار بر راندمان پالایش در هر دو سطح ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی دارد ($P < 0.01$). گستره راندمان پالایش برای دو تیمار ۱۰ و ۲۰ درصد آلودگی نفتی برای خاک‌های مختلف به ترتیب از ۳۵/۲۲ تا ۸۵/۳۴ درصد با میانگین ۷۸/۲۴ درصد و از ۳۰/۷۳ تا ۸۲/۱۶ درصد با میانگین ۶۶/۴۲ درصد به دست آمد.

- Gryzenia, J., Cassidy, D., and Hampton, D. (2009). Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. Chemosphere 77, 540- 545.
- Gustafson, J., Tell, J.G., and Orem, D. (1997). Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 3: Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, 102 p. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts.
- Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., and Miller, M.R. (1998). Measurement of hydroxyl radical reactivity in a soil slurry using the spin trap a-(4-pyridyl-1-oxide)-Ntert-butyl nitron. Environ. Sci. Technol 32, 3436-3441.
- ITRC, T.I.T.a.R.C. (2005). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. second ed. ISCO. 2. Interstate Technology Council, In Situ Chemical Oxidation Team, Washington, DC.
- Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Lundstedt, S., Bavel, B.V., Haglund, P., and Tysklind, M. (2007). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. J. Hazard. Mater. 149, 86-96.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Choi, H., and Yang, J.W. (2003). Heterogenous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetic, mechanism, and implication. Soil Sediment Contam 12 101-117.
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Jung, H., and Choi, H. (2004). Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. Environ. Eng. Sci. 21 741-751.
- Kawahara, F.K., Davila, B., A-Abed, S.R., Vesper, S.J., Ireland, J.C., and Rock, S. (1995).

- Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) released from soil during treatment with Fenton reagent. *Chemosphere* 31, 4131-4142.
- Kulik, N., Goi, A., Trapido, M., and Tuhkanen, T. (2006). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 78, 382-391.
- Kwan, W.P., and Voelker, B.M. (2002). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Env. Sci. Technol* 36, 1467-1476.
- Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Lin, S.S., and Gurol, M.D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1417-1423.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. 406 p.
- Middleton, A.C., Nakles, D.V., Linz, D.G., and . (1991). The influence of soil composition on bioremediation of PAH-contaminated soils. *Remed. Autumn* 391- 406.
- Minai-Tehrani, D., Herfatmanesh, A., and Azari-Dehkordi, A. (2005). Biodegradation of Heavy Crude Oil in Soil in a Pilot Scale. *ENVIRONMENTAL SCIENCES* 10, 71-82. (in Farsi).
- Nam, K., Rodriguez, W., and Kukor, J.J. (2001). Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45, 11-20.
- Nelson, D.W., and Sommers, L.E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. p.539-579. In: A. L. Page *et al.* (ed.). *Methods of soil analysis, part 2*, 2nd ed. ASA, SSSA, Madison, WI.
- Nelson, R.E. (1982). Carbonat and gypsum. p.181-196. In: A. L. Page *et al.* (ed.). *Methods of soil analysis, part 2*, 2nd ed. ASA, SSSA, Madison, WI.
- Pulford, I.D., and Watson, C. (2003). Phytoremediation of heavy metal contaminated land by tree- a review. *J. Environ. Int.* 29, 529-540.
- Rhoades, J.D. (1982). Soluble salts. p.167-179. In: A.L. page(ed.). *Method of soil analysis. part2. Chemical and microbiological Properties.* Agronomy monograph no. 9. 2nd ed. SSSA and ASA, Madison, WI.
- Sahl, J., and Munakata-Marr, J. (2006). The Effects of In-situ Chemical Oxidation on Microbiological Processes: A Review. Siddiqui, S., and Adams, W.A. (2001). The fate of diesel hydrocarbons in soils and their effect on the germination of Perennial Ryegrass. *J. Environ. Pollut.* 118, 49-62.
- Sirguy, C., Silva, P.T.S., Schwartz, C., and Simonnot, M.O. (2008). Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere* 72, 282-289.
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. 2ed Academic Press. California. USA.
- Sung-Ho, K., Richard, J.W., and Jin-Ho, C. (1998). Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere* 37, 1473-1482.
- Tyre, B.W., Watts, R.J., and Miller, G.C. (1991). Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalysed hydrogen peroxide. *J. Environ. Qual.* 20 832-838.
- Watts, R.J., Stanton, D.C., Howsawkung, J., and Teel, A.Z. (2002). Mineralisation of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalysed hydrogen peroxide. *Water Res.* 36, 4283-4292.
- Wild, S.R., Obbard, J.P., Munn, C.I., Berrow, M.L., and Jones, K.C. (1991). The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 101 235-253.
- Yousefi, A.S., and Bostani, A.A. (2012). Refining of petroleum contaminated soils using Fenton's reaction. In *The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering.* Tehran, Iran, in Farsi.