

ارزیابی نشت هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای از سایت های آلوده به ترکیبات نفتی

اکبر باغوند^۱

علی دریا بیگی زند^{۲*}

adzand@ut.ac.ir

علی وثوق^۳

تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۲۲

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۱۰

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای^۴ از مهم ترین آلاینده های محیط می باشند که نشت آن ها از خاک به منابع آب زیرزمینی یکی از مهم ترین نگرانیهای محیط زیستی می باشد. با توجه به حجم بالای فعالیت های نفتی، سایت های متعددی در کشور آلوده به ترکیبات نفتی شده اند. تصمیم گیری در خصوص پالایش یا عدم پالایش خاک های آلوده به مواد نفتی با توجه به هزینه های بسیار بالای پالایش خاک نیازمند ارزیابی دقیق می باشد.

روش کار: در این مطالعه از آزمایش نشت ستونی به عنوان ابزاری نوین و کارآمد در پیش بینی نشت PAHs از خاک استفاده شد. بدین منظور خاک آلوده به ترکیبات نفتی که زمین های آلوده در اطراف پالایشگاه نفت تهران تهیه شده بود ابتدا در هوا خشک نموده و سپس از الک ۲ میلی متر عبور داده شد. نوع خاک مورد استفاده سیلتی - رسی بوده و حاوی ۳/۲۱ درصد کربن آلی بود. آزمایش ها در ستون های شیشه ای با ظرفیت تقریبی ۶۰۰ سانتی متر مکعب (با قطر داخلی ۶ سانتی متر و ارتفاع ۲۱ سانتی متر) انجام گرفت.

یافته ها و نتایج: نتایج این تحقیق نشان داد تنها مقادیر اندکی از PAH های موجود در فاز جامد(خاک) به درون آن نشت کردند. وجود غلظت بالای ترکیبات PAHs در فاز جامد الزاماً به مفهوم خطر جدی برای آب زیرزمینی نبوده و مقادیر قابل توجهی از PAHs می توانند به مدت زیاد در خاک باقی بمانند.

کلمات کلیدی: هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای، آلودگی خاک، آزمایش نشت ستونی.

۱- دانشیار دانشکده محیط زیست-دانشگاه تهران

۲- استادیار دانشکده محیط زیست-دانشگاه تهران* (مسئول مکاتبات)

۳- دانشجوی دکتری مهندسی عمران-مهندسی آب-دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

بروز سرطان می گردند. اگر چه ترکیبات PAHs تمایل و کشش زیادی به مواد آلی دارند لیکن امکان انتقال آن ها به لایه های زیرین خاک و نهایتاً منابع آب زیرزمینی وجود داشته و در بسیاری از مطالعات به اثبات رسیده است (۵). با توجه به امکان نشت ترکیبات نفتی از خاک و ورود آن ها به منابع آب زیرزمینی و اثرات منفی شدید آن بر سلامت انسان، ارزیابی پتانسیل آلودگی آب زیرزمینی به این ترکیبات ضروری می نماید.

ریسک آلودگی آب های زیرزمینی بر اساس نرخ های آزاد سازی آلاینده ها و خصوصیات شیرابه ها می بایستی به صورت دقیق بررسی شود. زیرا تفکیک مهمی از کل آلاینده ها واقعاً بوسیله آب قابل حل نیستند (۶). معمولاً آلاینده ها بر اساس پتانسیل آزادسازی خود در آب به دو دسته تقسیم می شوند (۱). پتانسیل نشت، این موضوع نشان دهنده حداکثر مقادیر آلاینده ها بوده که می توانند به آب وارد شوند و (۲) مقدار نشت فعلی و قطعی بدین معنی که میزان نشت تحت شرایط تحمیلی چقدر می باشد (۷). در آلمان قوانینی به منظور تعیین میزان آلاینده هایی که به آب های زیرزمینی وضع شده است. این قوانین شامل غلظت کل در خاک ها و رسوبات نمی شود (۸).

در سال های اخیر روش های مختلفی برای اندازه گیری و سنجش میزان پخش و نشت ترکیبات آروماتیکی همچون PAHs توسعه داده شده و مقایسه گردیده است (۹). راکتور پیوسته آبی^۱ روش متداولی است که به منظور بررسی پخش آلاینده های آلی و معدنی استفاده می شود (۱۰). هر چند معایبی در ارتباط با آزمایشات پیوسته از جمله افزایش نرخ پخش آلاینده ها وجود داشت. یکی دیگر از وسایل مرتبط با سنجش آلاینده ها، استفاده از لایزومتر^۲ بوده که برای پیش بینی رفتار نشت آلاینده ها بکار می رود. این وسیله پرهزینه بوده و امکان استفاده از آن در همه نقاط جهان بخصوص کشورهای در حال توسعه وجود ندارد.

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) از آلاینده های متداول در مواد زاید نفتی می باشند. آلودگی خاک ها به PAHs در جهان بسیار گسترده بوده و عمدتاً از فعالیت های وابسته به صنایع نفت، تأسیسات میعان سازی زغال سنگ و صنایع پتروشیمی نشأت می گیرد (۱). علیرغم حجم بالای فعالیت های نفتی و متعاقباً تولید انبوه مواد زاید نفتی در کشور، دفع این زایدات معمولاً بدون انجام پیش تصفیه و به صورت کنترل نشده انجام می گیرد. پالایش کامل خاک آلوده در محل های دفع مواد زاید نفتی در بسیاری از مواقع به لحاظ اقتصادی غیر ممکن می باشد. این امر به ویژه در کشورهای در حال توسعه که با محدودیت های اقتصادی و فنی بیشتری مواجهند از اهمیت بیشتری برخوردار است. لیکن مسأله ای که تاکنون کمتر به آن توجه شده است آنست که آلوده بودن لایه های فوقانی خاک الزاماً به مفهوم بروز آلودگی در غلظت های بالا در لایه های تحتانی خاک و متعاقب آن آب زیرزمینی نمی باشد. به عبارت دیگر حتی اگر غلظت آلودگی در لایه های فوقانی خاک نسبتاً زیاد باشد، این امکان وجود دارد که میزان آلودگی نشت کرده به آب زیرزمینی اندک باشد. در این میان خصوصیات آلاینده نقش بسیار مهمی در تعیین سرنوشت آن در خصوص نشت از خاک های آلوده دارد (۳ و ۲). لذا ارزیابی طولانی مدت اثرات سایت های آلوده به ترکیبات نفتی بر منابع آب زیرزمینی می بایست به جای غلظت کل در خاک بر پایه رفتار و میزان نشت آلودگی استوار باشد.

هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) ترکیباتی آگریز مشتمل بر بیش از ۱۰۰ ماده شیمیایی متفاوت می باشند که غالباً در مواد زاید نفتی در غلظت های متغیر یافت می شوند (۴). غالب PAH ها به سادگی در آب حل نشده و در خاک آلوده احتمال چسبیدن و پیوند قوی PAH ها به ذرات جامد زیاد می باشد. در عین حال برخی PAH ها می توانند از میان خاک حرکت کرده و موجب آلودگی آب زیرزمینی گردند. اغلب PAH ها غیر فرار می باشند اما بسیار مضرند زیرا برخی از آن ها موجب جهش ژنتیکی شده و باعث

1-Stirred aqueous batch reactor

2-Lysimeter

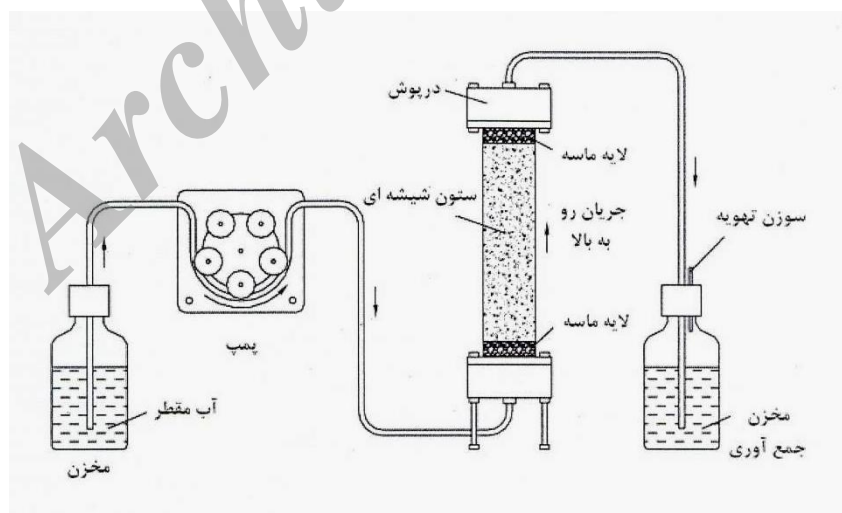
ماسه تمیز به ضخامت تقریبی یک سانتی متر قرار گرفت تا توزیع جریان آب از میان خاک به طور یکنواخت انجام گیرد. نمونه خاک آلوده بر روی لایه مذکور و به ارتفاع تقریبی ۲۰ سانتی متر قرار گرفت. با توجه به ساختار خاک و ریز دانه بودن آن به منظور تسهیل جریان آب از داخل ستون، خاک آلوده با ماسه تمییز مخلوط گردید (۵ و ۲۰ درصد خاک آلوده). به منظور بهبود چسبندگی ذرات خاک آلوده و ماسه حدود ۲۰ گرم آب به مخلوط اضافه شد. نهایتاً یک لایه یک سانتی متری ماسه در بالای توده خاک قرار گرفت. زمان تماس اعمال شده در ستون های ۱ و ۲ به ترتیب ۵ و ۱۵ ساعت در نظر گرفته شد. آب یونیزه شده که در داخل یک مخزن قرار گرفته بود از انتهای ستون به داخل آن پمپاژ گردید. جریان آب در ستون ها از پایین به بالا در نظر گرفته شد تا اولاً هواگرفتگی به حداقل برسد و جریان اشباع در داخل ستون برقرار شود و ثانیاً از ایجاد مسیر جریان ترجیحی جلوگیری شود. تصویر شماتیک پایلوت تحقیقاتی مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.

شایان ذکر است در این تحقیق محدوده دبی مورد آزمایش از ۲ تا ۲۰ لیتر در ثانیه بوده است.

در این راستا لازم است از روشی کاربردی و قابل اطمینان جهت بررسی پتانسیل نشت آلاینده ها از خاک استفاده گردد که روش نشت ستونی در این پژوهش مدنظر قرار گرفته است.

مواد و روش ها

روش کار به این ترتیب بود که خاک آلوده به ترکیبات نفتی که زمین های آلوده در اطراف پالایشگاه نفت تهران تهیه شده بود ابتدا در هوا خشک شده و سپس از الک ۲ میلی متر عبور داده شد. نوع خاک مورد استفاده سیلتی - رسی بوده و حاوی ۳/۲۱ درصد کربن آلی بود. آزمایش ها در ستون های شیشه ای با ظرفیت تقریبی ۶۰۰ سانتی متر مکعب (با قطر داخلی ۶ سانتی متر و ارتفاع ۲۱ سانتی متر) انجام گرفت. بدین منظور خاک آلوده در پنج لایه داخل ستون ها ریخته شد و هر لایه به مقدار بسیار کمی توسط یک چکش پلاستیکی با وزن تقریبی ۲۰۰ گرم متراکم شد. پر کردن ستون ها مطابق دستورالعمل DIN CEN/TS 14405 انجام گرفت (۱۱). در انتهای تحتانی ستون ها به منظور جلوگیری از ورود ذرات خاک به داخل شیرابه و در نتیجه آلودگی شیرابه به ذرات خاک از پشم شیشه استفاده گردید. همچنین در پایین ستون یک لایه



شکل ۱- شماتیک پایلوت تحقیقاتی مورد استفاده

شدند. نمونه ها در نسبت های مشخص L/S (نسبت میزان شیرابه جمع آوری شده از ستون به وزن خشک ذرات خاک

در ابتدا ستون ها با نرخ جریانی بیش از نرخ جریان اعمال شده در طول آزمایش (بر اساس استاندارد حدود ۵ برابر آن) اشباع

همچنین غلظت کل ترکیبات PAHs در شیرابه ستون ۱ و تغییر آن با L/S در شکل ۸ نشان داده شده است. ترکیبات PAHs مورد بررسی دارای ۲ تا ۶ حلقه بنزنی در ساختار خود می باشند. ترکیبات PAHs مورد بررسی دارای ۲ تا ۶ حلقه بنزنی در ساختار خود می باشند. توزیع ترکیبات PAHs در خاک آلوده (شکل ۲) نشان می دهد ترکیبات PAHs با وزن مولکولی نیمه سنگین و سنگین بخش اعظم PAHs در خاک را تشکیل می دهند. به عنوان مثال ترکیبات ۴ حلقه ای Pyrene و Fluoranthene به تنهایی ۳۹ درصد از کل PAH ها در خاک را تشکیل داده اند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات PAHs مورد بررسی در جدول ۱ آمده است.

ستون که رابطه مستقیم با زمان دارد) برداشته شده و برای اندازه گیری غلظت PAHs مورد استفاده قرار گرفتند. استخراج هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای با استفاده از حلال آلی سیکلوهگزان و اندازه گیری آن توسط دستگاه گاز کروماتوگراف ساخت شرکت Hewlett-Packard مطابق روش استاندارد US EPA 8310 انجام گرفت (۱۲).

نتایج و بحث

نتایج اندازه گیری غلظت ترکیبات PAHs در خاک در شکل ۲ نشان داده شده است. مجموع غلظت PAHs در خاک بیش از ۳۹ mg/kg بود. نتایج حاصل از اندازه گیری غلظت ترکیبات منتخب PAHs در خروجی ستون ۱ و نیز میزان رهاسازی جمعی PAHs در شیرابه در نمودارهای ۳ تا ۷ آمده است.

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات PAHs

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	تعداد حلقه بنزنی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت در آب (mg/l)	ضریب تفکیک آب/اکتانول (logK _{ow})
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	۲	۱۲۸/۲	۳۱/۷	۳/۳
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	۳	۱۵۴/۲	۳/۹۳	۳/۹۲
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	۴	۲۲۸/۳	۰/۰۱۴	۵/۶-۵/۹
Dibenz(a,z)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	۵	۲۷۸/۳	ناچیز	۶/۵
Indeno)1,2,3-c,d(pyrene	C ₂₂ H ₁₂	۶	۲۷۶/۳	ناچیز	۶/۹

نتایج ارایه شده در نمودارهای ۳ تا ۷ نشان می دهد در برخی موارد غلظت ترکیبات در شیرابه با گذشت زمان کاهش یافته و در سایر موارد نشت به صورت تقریباً ثابت ادامه پیدا کرده است. به عنوان مثال غلظت نفتالن با گذشت زمان (افزایش L/S) کاهش یافته است. این امر می تواند به دلیل خارج شدن سیستم از حالت تعادل باشد. در عین حال غلظت Acenaphthene در شیرابه با گذشت زمان ثابت ماند که نشان دهنده برقراری شرایط تعادل در داخل ستون برای این ترکیب می باشد. به عبارت دیگر این مشاهدات نشان می دهد اعمال زمان تماس ۵ ساعت در ستون ۱ برای رسیدن این ترکیبات به تعادل کافی بوده است. منحنی نشت جمعی نفتالن با گذشت زمان به سمت یک مقدار ثابت میل کرد که نشان دهنده کاهش نشت نفتالن از فاز جامد به فاز مایع بود. این امر احتمالاً به دلیل کاهش قابل توجه غلظت آن در فاز جامد و نیز تجزیه زیستی این ترکیب می باشد. در عین حال امکان تجزیه زیستی نفتالن و سایر ترکیبات در مدت زمان آزمایش می بایست در مطالعات تکمیلی مورد بررسی قرار گیرد. نشت ترکیبات سنگین نظیر Dibenz(a,z)anthracene و Indeno)1,2,3-c,d(pyrene در این ستون رخ نداد. به عبارت دیگر نتایج به دست آمده تا این مرحله نشان می دهد در سایت های آلوده به ترکیبات نفتی حتی اگر ترکیبات سنگین Dibenz(a,z)anthracene و Indeno)1,2,3-

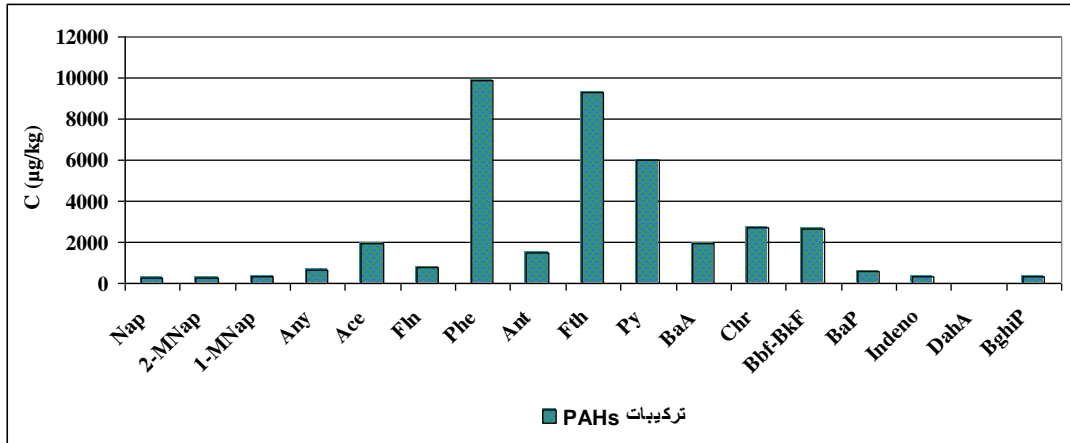
نتایج ارایه شده در نمودارهای ۳ تا ۷ نشان می دهد در برخی موارد غلظت ترکیبات در شیرابه با گذشت زمان کاهش یافته و در سایر موارد نشت به صورت تقریباً ثابت ادامه پیدا کرده است. به عنوان مثال غلظت نفتالن با گذشت زمان (افزایش L/S) کاهش یافته است. این امر می تواند به دلیل خارج شدن سیستم از حالت تعادل باشد. در عین حال غلظت Acenaphthene در شیرابه با گذشت زمان ثابت ماند که نشان دهنده برقراری شرایط تعادل در داخل ستون برای این ترکیب می باشد. به عبارت دیگر این مشاهدات نشان می دهد اعمال زمان تماس ۵ ساعت در ستون ۱ برای رسیدن این ترکیبات به تعادل کافی بوده است. منحنی نشت جمعی

می شوند. چنین ترکیباتی حلالیت قابل توجهی داشته و میزان جذب آن ها در خاک کم می باشد. بالعکس ترکیباتی که دارای K_{ow} بالایی می باشند (بیشتر از 10^4) بسیار آبریز می باشند (۲). به عنوان مثال ترکیبات Naphthalene و Acenaphthelen که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند دارای ضریب تفکیک اکتانول/آب کمتر از 10^4 می باشند (جدول ۱). سایر ترکیبات مورد بررسی در این مطالعه دارای K_{ow} بیش از 10^4 (یا $\log Kow$ بیشتر از ۴) بودند که نشان دهنده آبریزی بسیار بالای این ترکیبات و پیوند محکم آن ها با ذرات خاک است. لذا انتظار می رود نشت این ترکیبات بسیار محدود و ناچیز باشد. نتایج این تحقیق نشان دهنده کاهش میزان نشت هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای با افزایش تعداد حلقه های بنزنی و ضریب تفکیک اکتانول/آب (K_{ow}) بود. در خصوص Dibenz(a,z)anthracene و Indeno(1,2,3-c,d)(pyrene) آبریزی بالا و پیوند محکم آن ها با ذرات خاک مانع نشت این ترکیبات به داخل فاز آبی شد.

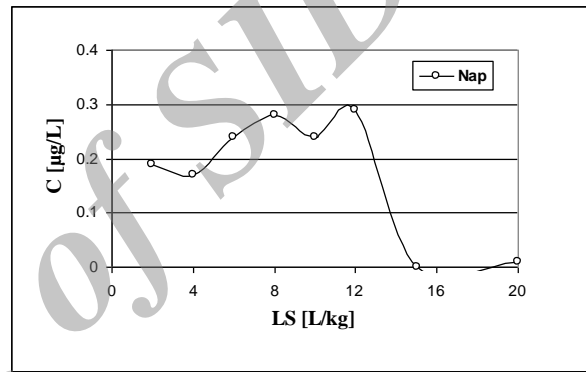
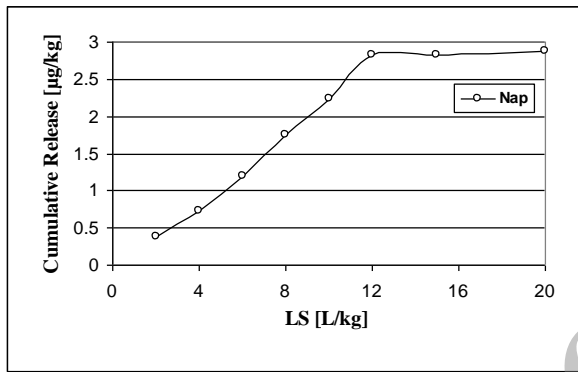
اندازه گیری غلظت کل ترکیبات PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۱ و نیز منحنی نشت تجمعی PAHs نشان می دهد تنها بخش اندکی از PAH های موجود در خاک به داخل آب نفوذ کرده اند (شکل ۸). همچنین مشاهده منحنی مربوط به نشت کل PAHs نشان دهنده برقراری زمان تعادل در ستون ۱ در مدت زمان آزمایش می باشد. نتایج این تحقیق با نتایج به دست آمده توسط Enell و همکارانش (۹) مطابقت دارد. در آن مطالعه خصوصیات نشت هفت ترکیب PAHs مورد بررسی به روش نشت ستونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن تحقیق نشان داد تنها بخش کوچکی از ترکیبات PAHs موجود در خاک (۰/۳ درصد غلظت اولیه خاک) در طول آزمایش از محیط خاک جدا شده و وارد آب شده اند (۱۱، ۱۰ و ۱۲). نتایج انجام آزمایش ستونی برای ستون ۲ در شکل های ۹ تا ۱۳ ارایه شده است. نمودار ۱۴ معرف غلظت کل PAHs در شیرابه و نشت تجمعی آن در نسبت های مختلف L/S در ستون ۲ می باشد.

c,d(pyrene) در خاک وجود داشته باشند احتمال نشت آن ها به لایه های زیرین و نهایتاً آب زیرزمینی تقریباً وجود ندارد. حتی در صورت رخداد این امر، فرآیند نشت می تواند بسیار طولانی باشد. از مهم ترین عوامل این امر تمایل و کشش بالا میان ترکیبات با سطوح ذرات خاک و پیوند قوی میان آن ها می باشد که دلیل آن آبریزی بالای این ترکیبات است. به عبارت دیگر اگر چه این ترکیبات در خاک وجود داشتند اما نشت آن ها به داخل آب رخ نداده و تهدیدی برای منابع آب زیرزمینی به حساب نمی آیند.

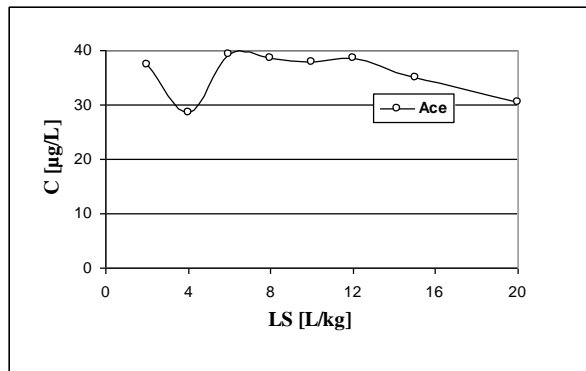
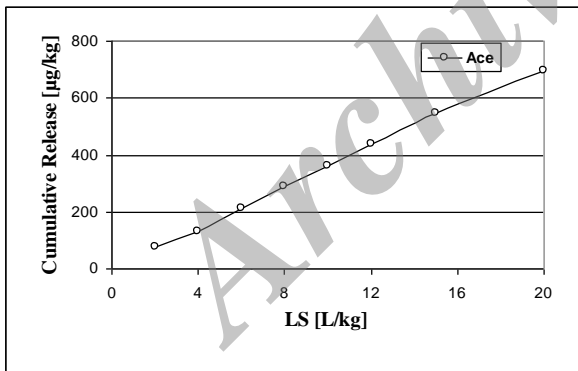
به طور کلی ترکیبات PAHs آبریز بوده و میزان آبریزی آن ها با افزایش وزن مولکولی و تعداد حلقه های بنزنی آن ها افزایش می یابد. با افزایش وزن مولکولی و تعداد حلقه های بنزنی این ترکیبات قدرت جذب سطحی این ترکیبات بر روی ذرات خاک بیشتر شده و احتمال شسته شدن و نشت آن ها کاهش می یابد. نتایج این مطالعه همچنین نشان می دهد با افزایش تعداد حلقه های بنزنی میزان نشت هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای کاهش می یابد. همچنین چنانچه در جدول ۱ مشاهده می گردد افزایش وزن مولکولی و تعداد حلقه های بنزنی با میزان حلالیت ترکیبات PAHs در آب دارای رابطه معکوس می باشد. به عبارت دیگر هیدروکربن های آروماتیک حلقه ای سنگینتر تمایل کمتری برای حل شدن در فاز آب از خود نشان می دهند. در این میان مفهوم دیگری که می بایست مورد توجه قرار گیرد مفهوم ضریب تفکیک اکتانول-آب (K_{ow}) می باشد. این ضریب عبارتست از نسبت غلظت یک ماده شیمیایی در فاز اکتانول به غلظت آن در فاز آب در شرایط تعادل و در یک دمای مشخص. این ضریب معمولاً در دمای ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری می گردد. هرچند تغییرات دما دارای تأثیر قابل ملاحظه ای بر آن نمی باشد. این ضریب که معمولاً به صورت لگاریتمی نمایش داده می شود با حلالیت ترکیبات مختلف در آب دارای رابطه معکوس بوده و نقش مهمی در پیش بینی انتقال و سرنوشت ترکیبات آلی آبریز در خاک و آب زیرزمینی دارد. ترکیباتی که دارای K_{ow} پایین (کمتر از ۱۰) می باشند تقریباً آبدوست در نظر گرفته



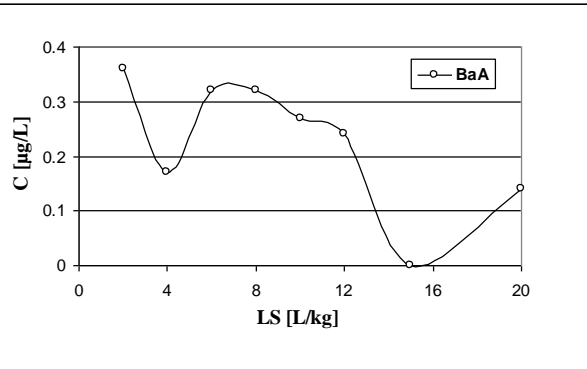
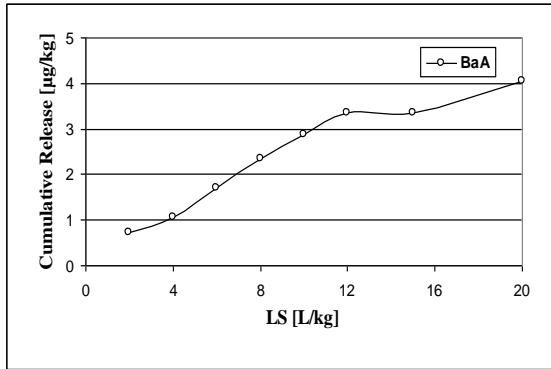
نمودار ۲- الگوی توزیع ترکیبات PAHs در خاک آلوده



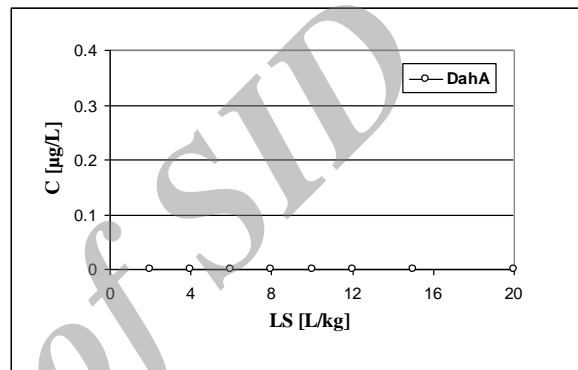
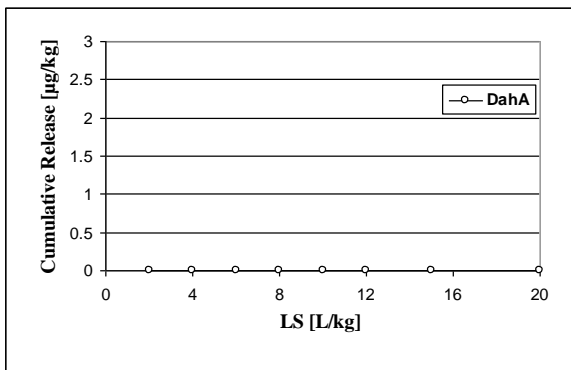
نمودار ۳- غلظت و نشت تجمعی ترکیبات Naphtalene در شیرابه خروجی از ستون ۱



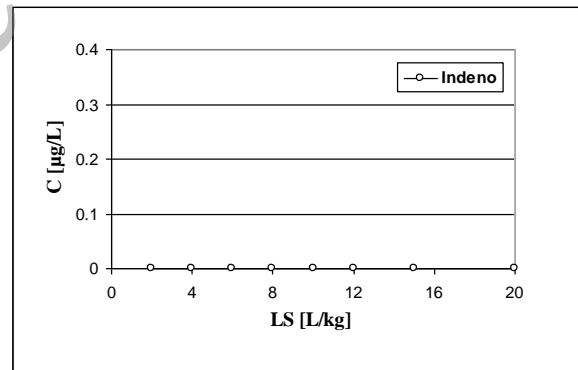
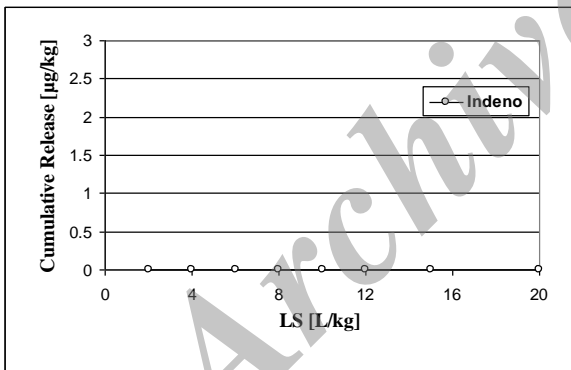
نمودار ۴- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Acenaphtalene در شیرابه خروجی از ستون ۱



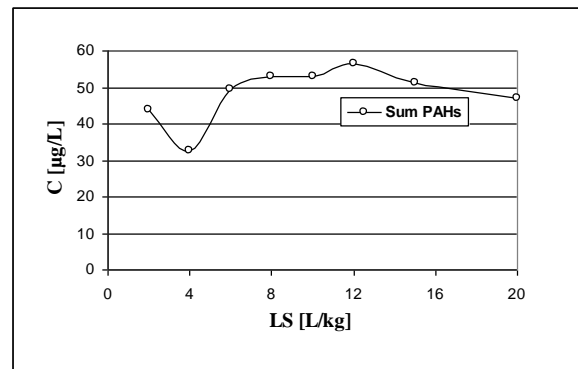
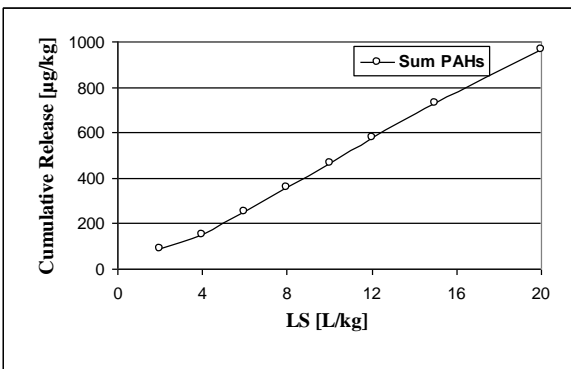
نمودار ۵- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Benzo(a)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۱



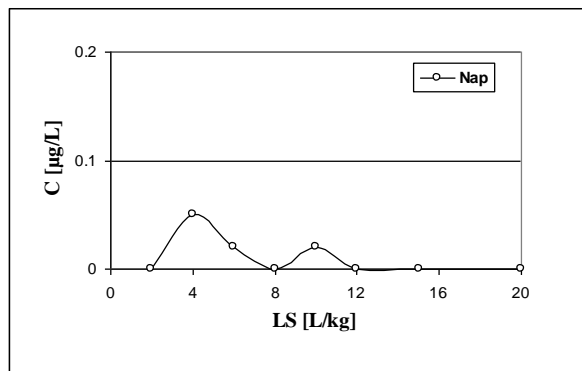
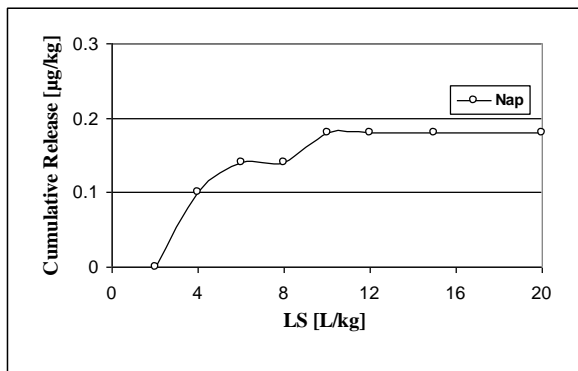
نمودار ۶- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Dibenz(a,h)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۱



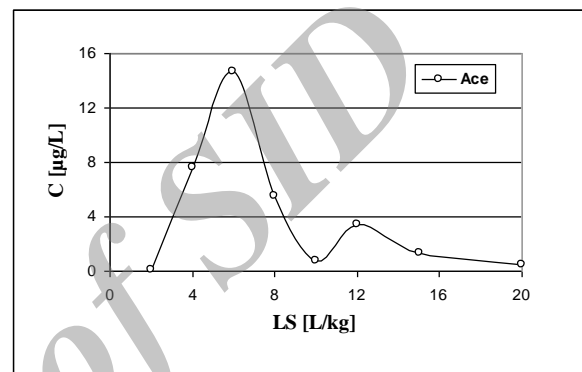
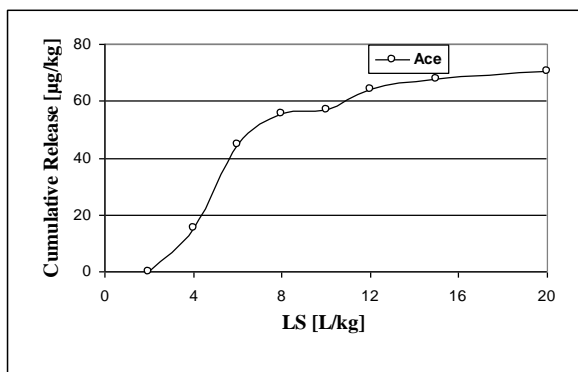
نمودار ۷- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Indeno)1,2,3-c,d(pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۱



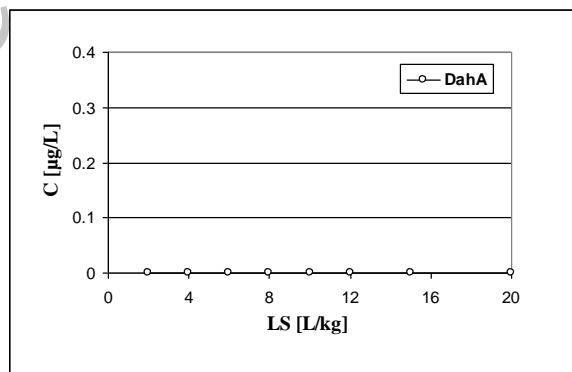
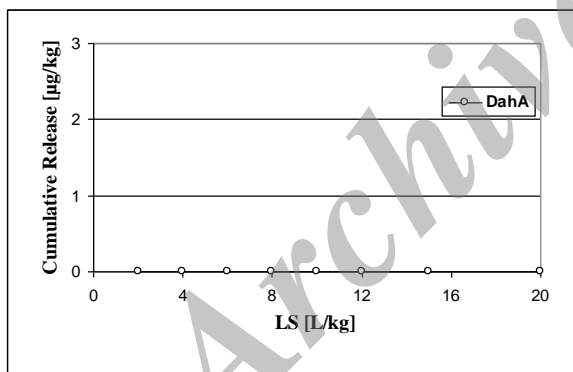
نمودار ۸- غلظت و نشت تجمعی کل PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۱



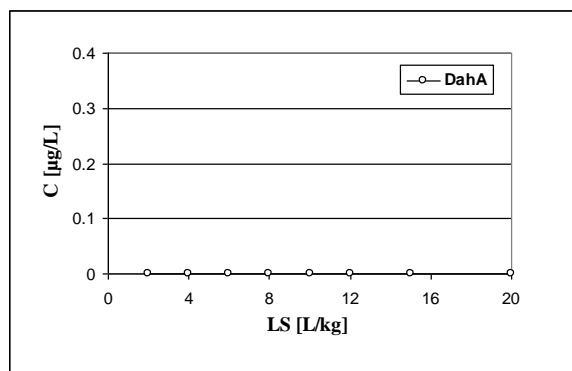
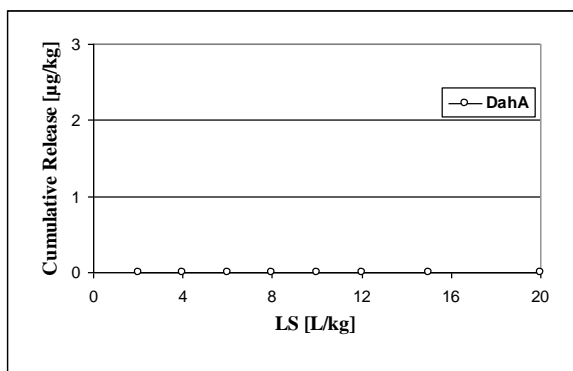
نمودار ۹- غلظت و نشت تجمعی کل Naphthalene در شیرابه خروجی از ستون ۲



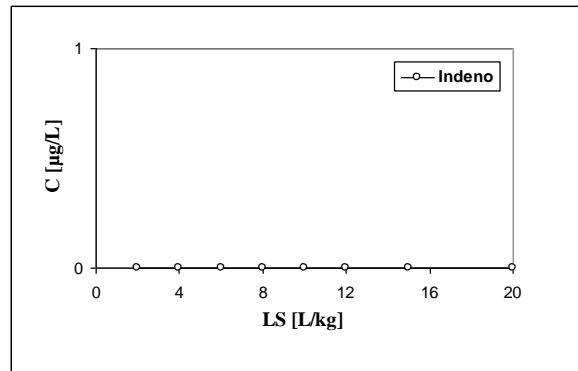
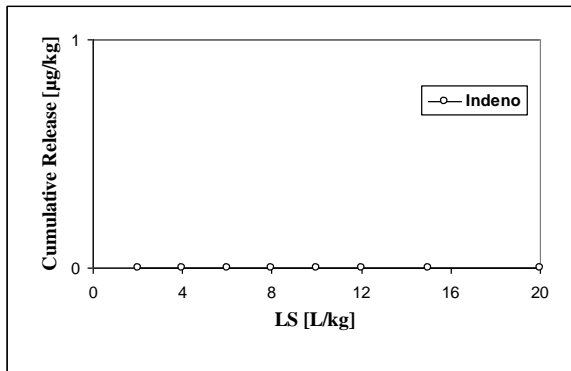
نمودار ۱۰- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Acenaphthalene در شیرابه خروجی از ستون ۲



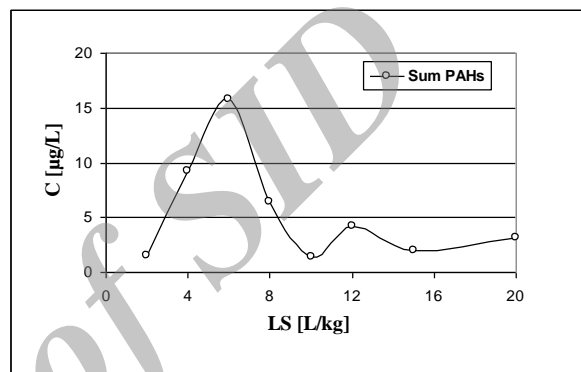
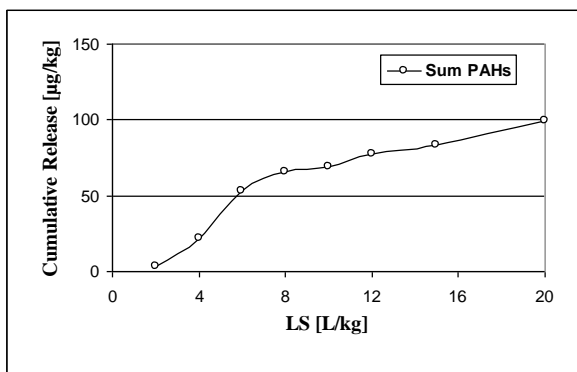
نمودار ۱۱- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Benzo(a)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۲



نمودار ۱۲- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Dibenz(a,h)anthracene در شیرابه خروجی از ستون ۲



نمودار ۱۳- غلظت و نشت تجمعی ترکیب Indeno)1,2,3-c,d(pyrene در شیرابه خروجی از ستون ۲



نمودار ۱۴- غلظت و نشت تجمعی کل PAHs در شیرابه خروجی از ستون ۲

نشت ترکیبات در این ستون به طور قابل ملاحظه ای کمتر از ستون ۱ است که از عوامل احتمالی آن کمتر بودن نرخ جریان در این ستون و کاهش اثرات سایشی آن می باشد (۱۳ و ۱۴). در عین حال در این ستون نیز ترکیبات سنگین مانند Benzo(a)anthracene و Indeno)1,2,3-c,d(pyrene به داخل فاز مایع نشت نکردند که به دلیل آبگریزی بالای آنها و پیوند قوی میان آن ها و ذرات خاک بود. حل شدن PAH های با وزن مولکولی بالا بسیار کند صورت گرفته و ممکن است منحنی نشت آن ها حتی برای چندین هفته یا چندین ماه ثابت باقی بماند (۱۵ و ۱۶)، چنانچه در این مطالعه نیز این امر مشاهده شد. به عنوان مثال در این ستون به طور تجمعی حدود ۰/۰۵٪ از Benzo(a)anthracene به داخل آب نشت کرد. نتایج به دست آمده از مطالعات نشت در ستون ۲ نیز مانند ستون ۱ نشان داد نیزان نشت ترکیبات PAHs از خاک آلوده به مواد زاید نفتی ناچیز می باشد (نمودار ۱۴). این امر در خصوص تصمیم گیری جهت انجام یا عدم انجام اقدامات اصلاحی برای محل های دفع روباز زایدات نفتی که طی ده ها سال در کشور

نمودار ۹ نشان می دهد در ستون ۲ نیز مانند ستون اول میزان نشت نفتالن به مقدار قابل توجهی پایین بود. همچنین در این ستون نیز نشت تجمعی نفتالن با گذشت زمان به سمت یک مقدار ثابت میل کرد. از آن جایی که غلظت نفتالن در فاز جامد حدود ۲۸۴ میکروگرم بر کیلوگرم بود و کمتر از ۰/۱ درصد از آن به صورت تجمعی وارد شیرابه ستون ۲ شد و نیز با توجه به آنکه نفتالن در میان سایر PAH ها سبکترین ترکیب با کمترین آبگریزی می باشد به نظر می رسد یکی از عوامل اصلی در کم بودن مقدار نفتالن در شیرابه، تهی شدن خاک از این ترکیب باشد. با توجه به فراریت بالای نفتالن احتمال خارج شدن آن از فاز جامد در حین تهیه ستون های خاک آلوده و قرار دادن خاک در ستون وجود دارد. شایان ذکر است در کل دوره انجام هر آزمایش هیچ گونه بیوفیلیم در ستون ها تشکیل نشد که از مهم ترین عوامل این امر کوتاه بودن نسبی زمان آزمایش بود. در عین حال بررسی تأثیر تجزیه زیستی بر رفتار نشت آلاینده ها در مطالعات پیشنهاد می گردد. نتایج نشان داده شده در نمودار های ۹ تا ۱۳ مشخص می سازد که میزان

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی و معاونت پژوهشی دانشگاه تهران تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

1. Krauss, M., Wilcke, W. and Zech, W. 2000. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils. *Environmental Science and Technology*, Vol.34, pp.4335-4340
2. Grathwohl, P., 1998. Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption /Desorption and Dissolution Kinetics, Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers.
3. Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J. and Simon, F., 2008. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste", *Waste management*, Vol.28, pp.1027-1038
4. Oleszczuk, P. and Baran, S., 2005. Leaching of Individual PAHs in Soil Varies with the Amounts of Sewage Sludge Applied and Total Organic Carbon Content. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol.14, pp.491-500
5. Baran S., Oleszczuk P. and Baranowska E., 2003. Degradation of soil environment in post flooding area. Content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and striating herbicide. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, Vol.38, pp.783-796.
6. Zanst, K., 2008. Comparison of Leaching Tests for PAHs

آلوده شده اند می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به عبارت دیگر میزان غلظت نشت شده می بایست به جای غلظت کل آلاینده موجود در محل های آلوده مبنای تصمیم گیری قرار گیرد.

نتیجه گیری و پیشنهادات

دفع روباز و کنترل نشده مواد زاید نفتی در اطراف بسیاری از پالایشگاه های کشور نظیر پالایشگاه تهران متداول می باشد. این ترکیبات می توانند موجب تهدید منابع خاک و آب گردند. لذا پالایش سایت های آلوده به ترکیبات نفتی از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. در عین حال پیش از تصمیم گیری برای محل آلوده می بایست ارزیابی مناسبی از نشت آلودگی ناشی از زایدات نفتی انجام گیرد. در این مطالعه از روش نشت ستونی به عنوان روشی نوین و کارآمد در پیش بینی نشت PAHs موجود در خاک های آلوده اطراف پالایشگاه تهران به داخل فاز مایع (آب) استفاده شد. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان داد تنها بخش بسیار کوچکی از ترکیبات PAHs موجود در خاک آلوده قابلیت نشت به آب زیرزمینی را دارند. در ستون ۱ نهایتاً حدود ۲/۴ درصد از کل PAH های موجود در فاز جامد توانستند وارد فاز مایع گردند. این مقدار در ستون ۲ حدود ۰/۲۵ درصد بود. همچنین نشت ترکیبات PAHs که دارای ۵ و ۶ حلقه بنزنی در ساختار خود بودند در این مطالعه رخ نداد. نسبت L/S اعمال شده در این مطالعه ۲۰ لیتر بر کیلوگرم بود که برای رسیدن به این نسبت در طبیعت نیاز به زمان بسیار زیادی وجود دارد. به عبارت دیگر برای رسیدن به این نسبت ها ممکن است صدها سال زمان لازم باشد و نسبت هایی از L/S که عملاً در طبیعت رخ می دهد بسیار کوچکتر از این مقادیر می باشد. در عین حال می بایست توجه گردد که این امر تا حدود زیادی بستگی به خصوصیات آلاینده و شرایط محل نظیر خصوصیات خاک داشته و پیشنهاد می گردد پیش از تصمیم گیری در خصوص پالایش یا عدم پالایش هر سایت آلوده به ترکیبات نفتی، مطالعات نشت ستونی طرح ریزی و اجرا گردد.

- tests (under specified conditions), Brussels: European Committee for Standardization.
12. US EPA, 1986. Method 8310, Polynuclear aromatic hydrocarbons, United States Environmental Protection Agency.
 13. Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. and Ewald, G., 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, Vol. 54, pp.707-715.
 14. Grathwohl, P. and Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data", *Waste Management*, Vol.29, pp.2681-2688.
 15. Zhang, Y., Zhu, S., Xiao, R., Wang, J. and Li, F., 2008. Vertical transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in different particle-size fraction of sandy soils", *Environmental Geology*, Vol.53, pp.1165-1172.
 16. Roskam, G.D. and Comans, R.N., 2009. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: controlling processes and comparison testing methods. *Waste Management*, Vol. 29, pp.136-142.
 - Contaminated Soils. MSc Thesis, Center for Applied Geosciences, University of Tubingen, Germany.
 7. Grathwohl, P. & Van der Sloot, H., 2007. Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS): test methods and modeling approaches. In Quevauviller, P. (ed.): *Groundwater Science and Policy*, pp. 291-315. RSC Publishing, Cambridge, UK.
 8. Grathwohl, P. & Susset, B., 2009. Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data. *Waste Management*, Vol.29, pp.2681-2688.
 9. Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. & Ewald, G., 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, Vol. 54, pp.707-715.
 10. Kan, A., Hunter, G., Chen, W., Ward, C. & Tomson, M. (1998) Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions. *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, pp.892-902.
 11. DIN."CEN/TS 14405, 2004. Characteristics of waste –leaching behavior tests-Up –flow percolation