

## شناسایی آلودگی‌های هیدروکربنی و بررسی پتانسیل زیست پالایی آنها در آبخوان محدوده مجتمع

## پتروپالایش تبریز

عبدالرضا واعظی

استادیار گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز

فاطمه صفری

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه تبریز

ابراهیم اصغری کلجاهی

استادیار گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۱۱

safarifateme84@yahoo.com

## چکیده

پالایشگاه تبریز و مجتمع پتروشیمی تبریز به عنوان دو مجتمع عظیم که با آلاینده‌های خطرناک سروکار دارند، همواره پتانسیل نشت آلاینده‌های هیدروکربنی را در محیط زیست دارند. پس از ورود آلاینده‌های نفتی به آب‌زیرزمینی سؤال مهم این خواهد بود که آیا این آلاینده‌ها به صورت طبیعی توسط آبخوان قابل تجزیه هستند و یا نیاز به پاکسازی فعال خواهد بود؟ در این پژوهش، وضعیت آبخوان منطقه برای تجزیه‌زیستی آلاینده‌های هیدروکربنی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از آب‌زیرزمینی منطقه نمونه برداری صورت گرفته و علاوه بر هیدروکربنهای نفتی، پارامترهای هیدروشیمیایی، عناصر اصلی، فلزات سنگین و مواد مغذی مورد آنالیز قرار گرفت. در بررسی قابلیت تجزیه‌زیستی آلاینده توسط باکتریها در شرایط هوازی و بی‌هوازی، باتوجه به مقادیر به دست آمده، شرایط آبخوان منطقه برای زیست‌پالایی آلاینده‌های نفتی به روش هوازی کاملاً مساعد بوده و می‌توان امیدوار بود که بخشی از آلاینده‌هایی که از هیدروکربنهای سبک تشکیل شده‌اند، توسط باکتریهای موجود در آبخوان منطقه به‌طور طبیعی پاکسازی خواهند شد.

**کلمات کلیدی:** پالایشگاه تبریز، مجتمع پتروشیمی، آلودگی هیدروکربنی، تجزیه زیستی آلاینده، کیفیت آب زیرزمینی

## مقدمه

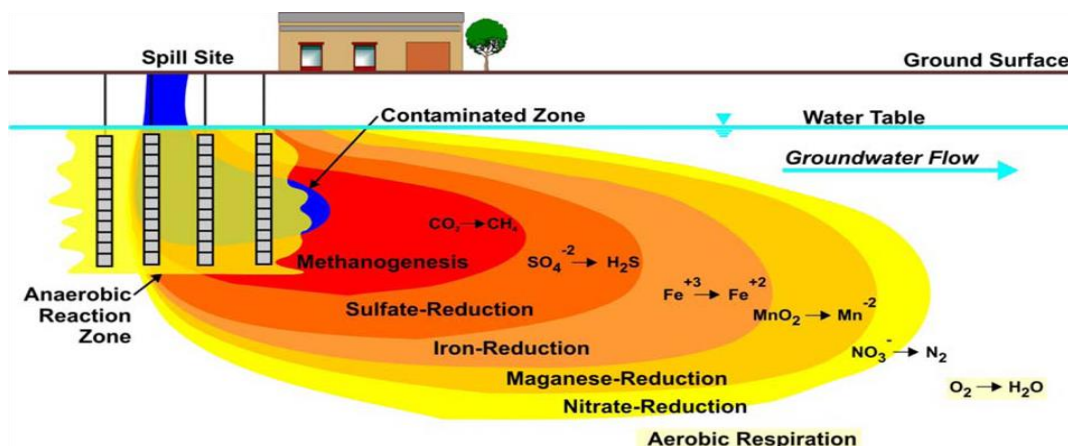
aqueous phase liquid) یک تهدید ویژه در آب زیرزمینی بوده و در صورت آزاد شدن، خطر مهمی برای سلامتی انسان به شمار می‌آیند. از اجزاء NAPL، BTEXها (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) هستند که با انحلال در آب، به شکل سمی بوده و سرطانزا می‌باشند. BTEX به دلیل اینکه بوسیله باکتریها قابل تجزیه است می‌تواند در ضمن حرکت در آب زیرزمینی بوسیله خاصیت زیست پالایی ذاتی آبخوان تجزیه شود که در صورتی که این تجزیه به روش هوازی باشد، دو ماده بی‌خطر آب و دی اکسید کربن تولید خواهد شد (Vaezizhir et al. 2012). در کنار فرآیندهایی مثل انتشار، انتقال و پراکنش که مکانیسم‌های اصلی مؤثر در حرکت ابر آلودگی در آب زیرزمینی هستند، زیست پالایی (Bioremediation) نیز با وجود فرآیندهای انتقال دهنده مختلف در محیط، می‌تواند توسط باکتری‌های موجود، باعث تجزیه آلاینده شده و کاهش غلظت آلاینده را در پی داشته باشد. اگر باکتریها به روش هوازی تجزیه کنند، دی‌اکسیدکربن و آب تولید می‌شود ولی در روش بی‌هوازی ممکن است محصولات تولید شوند (نظیر متان) که خود نیز آلاینده باشند. در روش هوازی باکتریها از اکسیژن برای تجزیه استفاده می‌کنند ولی در روش بی‌هوازی به جای اکسیژن از پذیرنده های دیگر الکترون مثل نیترات، سولفات و یا آهن و منگنز استفاده می‌شود (Fetter, 1999). باکتریهایی که به دو روش هوازی و بی‌هوازی می‌توانند مواد هیدروکربنی را تجزیه کنند، فرآیند تجزیه را به صورت هوازی و می‌کنند که طبق (شکل ۱) پذیرنده‌هایی که به ترتیب استفاده خواهند شد عبارت است از نیترات، منگنز، آهن، سولفات و دی اکسید کربن. به طوری که براساس نوع پذیرنده الکترونی که برای زیست پالایی استفاده می‌شود،

توجه به کیفیت آبهای زیرزمینی از لحاظ آلودگی و میزان و نوع یونهای محلول و شناخت منشأ آنها و همچنین شناسایی روش‌های خودپالایی طبیعی می‌تواند در دستیابی به آبهای با کیفیت مناسب کمک کننده باشد. از آلاینده‌های خطرناک برای آبهای زیرزمینی به خصوص در مناطق صنعتی نظیر پالایشگاه و پتروشیمی، آلاینده‌های هیدروکربنی هستند که با وجود سمیت بالا و قابلیت انتقال در آب زیرزمینی خوشبختانه توسط میکروارگانیسم‌های خاک و آب قابل تجزیه می‌باشند. از طرفی به علت حرکت کند آبهای زیرزمینی، سالها طول می‌کشد تا آبهای آلوده در محل خروج منابع آب زیرزمینی ظاهر گردند و روی همین اصل، پس از حذف منبع آلودگی نیز سالهای زیادی لازم است تا آبخوان آلوده شده به حالت نخستین برگردد. از این رو یکی از راهکارها، انتخاب روشهای مناسب و کم هزینه در حذف و یا تبدیل آلودگی از منابع آب است (چیت سازان، ۱۳۹۱). انحلال کانیهای موجود در سنگهای مسیر سبب تمرکز مقادیر بالایی از عناصر تشکیل دهنده کانیها در آب می‌شود (رستمی زرین آبادی، ۱۳۹۳) که در خودپالایی آبخوان مؤثر است.

مهمترین قسمت آلاینده‌های نفتی، بخش محلول آن می‌باشد که در آب زیرزمینی تشکیل ابر آلودگی را می‌دهند. محصولات نفتی (Non-) NAPL یا مصرف اکسیژن به عنوان پذیرنده الکترون (Acceptor Electron) شروع می‌کنند ولی با کاهش غلظت اکسیژن در محیط از حالت هوازی به بی‌هوازی تبدیل شده و از سایر پذیرنده‌های الکترون برای تجزیه مواد نفتی استفاده

هدف این پژوهش بررسی وجود آلاینده‌های نفتی در آب زیرزمینی منطقه مجتمع پالایشگاهی تبریز و نیز بررسی پتانسیل ذاتی آبخوان منطقه در پالایش زیستی آلودگی‌های هیدروکربنی است که بطور بالقوه ممکن است در هر زمانی از طریق سه مجتمع پالایشگاه، پخش و پتروشیمی وارد آبخوان منطقه گردند.

حلقه‌هایی اطراف ابر آلودگی تشکیل خواهد شد. فرآیندهای هوازی سرعت بیشتری نسبت به فرآیندهای بی‌هوازی دارند و به دلیل این که آب غیر آلوده اکسیژن محلول بالایی دارد، فرآیند تجزیه بیولوژیکی در مرز بین ابر آلودگی و آب تمیز بسیار فعال است.



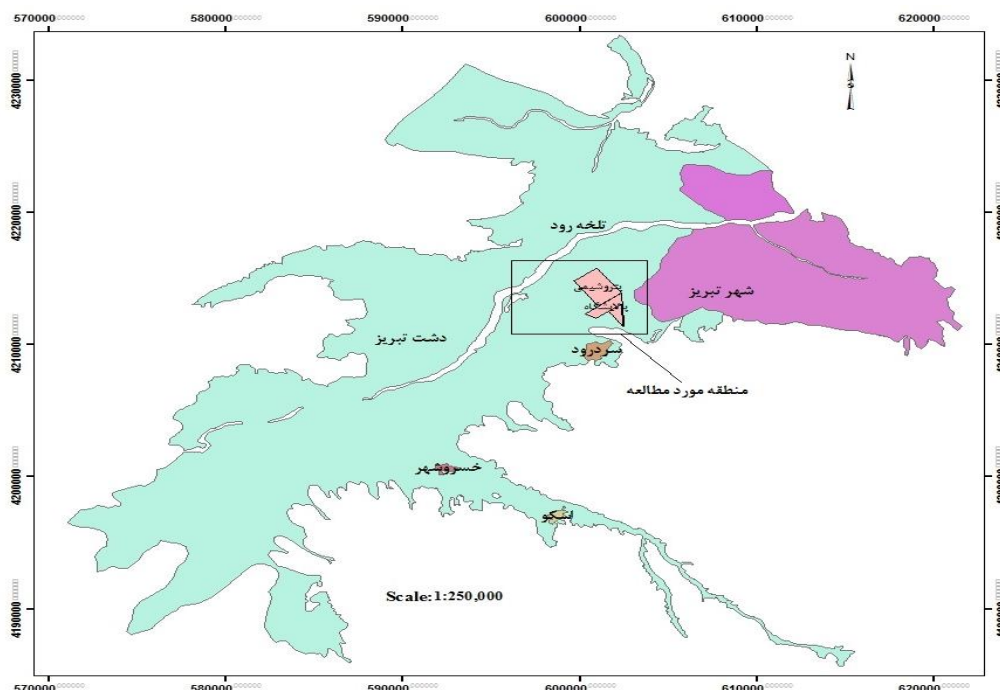
شکل ۱. زون‌های زیست پالایی آلاینده‌های نفتی و استفاده ترجیحی باکتریهای بی‌هوازی از پذیرنده‌های الکترون (Corporation, 2004)

پوشانده است. پالایشگاه تبریز با مساحت تقریبی ۲۰۰ هکتار، مجتمع پتروشیمی تبریز در زمینی به مساحت ۳۹۱ هکتار و در جوار شمال‌غربی پالایشگاه تبریز و شرکت پخش فرآورده‌های نفتی تبریز با مساحت تقریبی ۷۰ هکتار در جوار جنوب‌شرقی پالایشگاه تبریز، در ارتفاع ۱۳۶۲ متری از سطح دریا واقع شده‌اند.

### روش کار

#### موقعیت منطقه مطالعاتی

محدوده مطالعاتی، در جنوب غرب شهر تبریز و در بخش نزدیک به مرکز دشت تبریز قرار دارد که پالایشگاه، پتروشیمی و شرکت پخش فرآورده‌های نفتی تبریز را شامل می‌شود (شکل ۲). رسوبات آبرفتی جوان، این منطقه را



شکل ۲. موقعیت منطقه مورد مطالعه

## هیدروژئولوژی منطقه

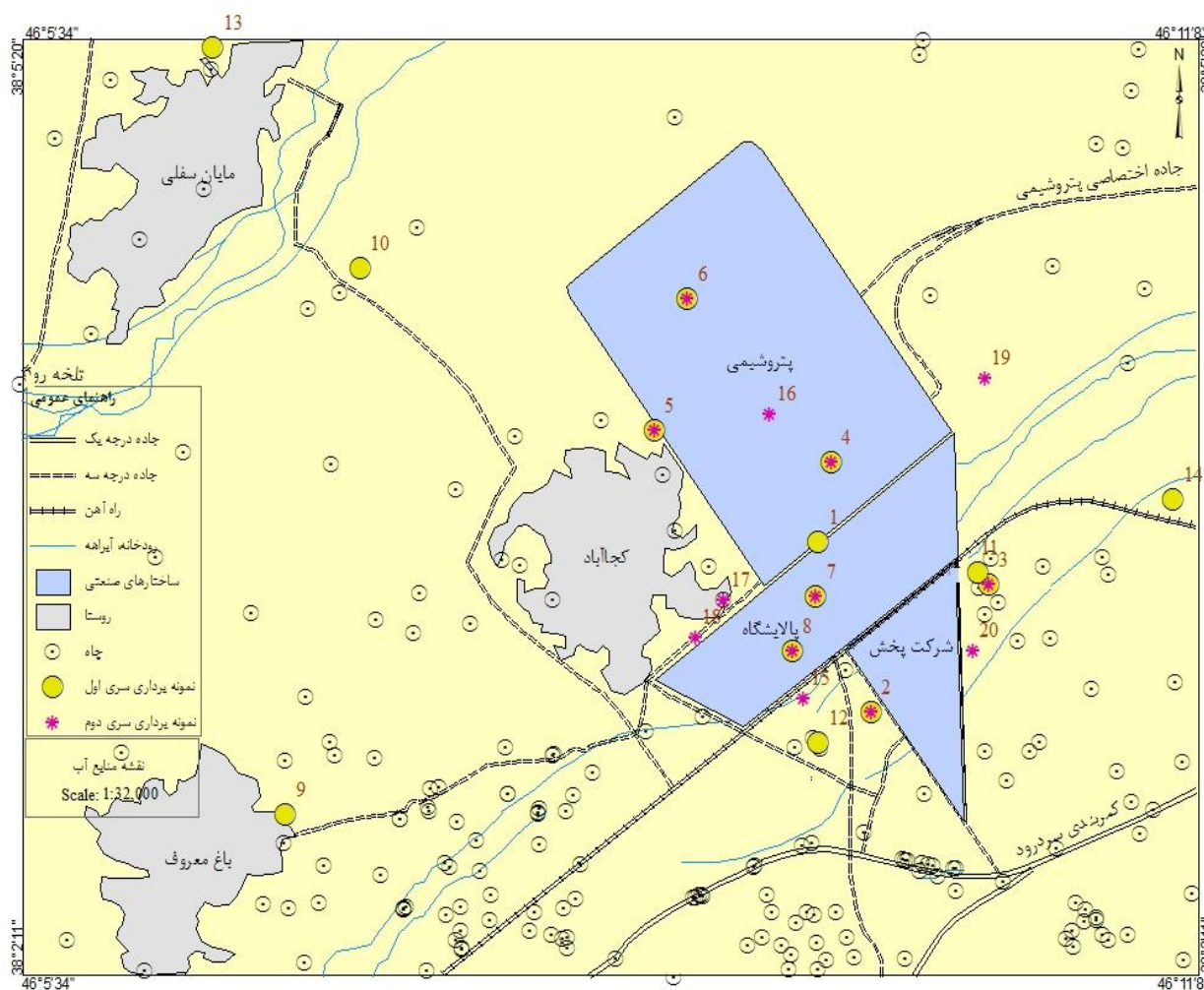
آبخوان آبرفتی منطقه حداقل از دو لایه تشکیل یافته که آب لایه سطحی آن به خاطر وجود منابع شورکننده، شور و در بیشتر نقاط برای بهره‌برداری مناسب نیست و آلودگی‌های گوناگون سطحی که می‌تواند آبخوان را آلوده نماید، در این مناطق به لایه سطحی می‌رسد. آبخوان زیرین به دلیل محبوس بودن احتمال ورود آلاینده‌های سطحی به آن کمتر می‌باشد. به دلیل این که انتشار مواد نفتی در منطقه مورد مطالعه از سطح یا لایه نزدیک سطح زمین صورت می‌گیرد، بدیهی است که هرگونه آلودگی برای رسیدن به لایه تحت فشار پایینی باید از لایه آزاد سطحی عبور کند. البته با ایجاد چاههای با ساختمان نادرست و برقرار نمودن ارتباط بین دو لایه آبدار، شرایط ورود آلودگی به لایه آبدار زیرین به طور مصنوعی فراهم شده و امکان دارد که آلودگی‌های صنعتی، خانگی و کشاورزی که به لایه سطحی می‌رسد، وارد لایه آبدار زیرین نیز شود (مشاور یکم، ۱۳۹۱). جهت جریان آب زیرزمینی در منطقه، از طرف جنوب شرقی به سمت غرب منطقه می‌باشد.

## نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها

به منظور بررسی وضعیت آبخوان در منطقه مورد مطالعه و نیز وجود آلودگی‌های نفتی، دو سری نمونه‌برداری از آب زیرزمینی منطقه صورت گرفته

است. در سری اول از ۲ حلقه چاه در داخل پالایشگاه، ۳ حلقه چاه در محدوده پتروشیمی و چند چاه در نقاط پیرامونی مجتمع نمونه‌برداری انجام شده است. در (شکل ۳) موقعیت این چاهها نشان داده شده است. از هر محل، دو نمونه یک لیتری برداشت شده که یک نمونه برای آنالیز عناصر اصلی و مواد مغذی و نمونه دیگر جهت آنالیز فلزات سنگین می‌باشد. به نمونه مربوط به آنالیز فلزات سنگین، به میزان حدود ۱۵ قطره اسید نیتریک اضافه شد تا از رسوب این عناصر داخل نمونه جلوگیری نماید. علاوه بر پارامترهایی که در محل اندازه‌گیری شدند (EC، pH و DO)، آهن به عنوان پذیرنده الکترون (Electron acceptor) و نیترات و فسفات به عنوان مواد مغذی (Nutrients) و نیز یونهای اصلی، مورد آنالیز قرار گرفتند.

در سری دوم نمونه‌برداری به منظور بررسی وجود آلودگی در آبخوان منطقه، اقدام به نمونه‌برداری از ۱۳ نقطه و آنالیز نمونه‌ها از لحاظ آلودگی به مواد هیدروکربنی شد. نتایج حاصل از آنالیز به روش GC-MS، به صورت نمودارهای Fingerprint برای هر یک از نمونه‌ها به دست آمده است. هر یک از پیکها نشان دهنده یک ماده هیدروکربنی بوده و مساحت زیر هر پیک متناسب با غلظت آن ماده در نمونه می‌باشد.



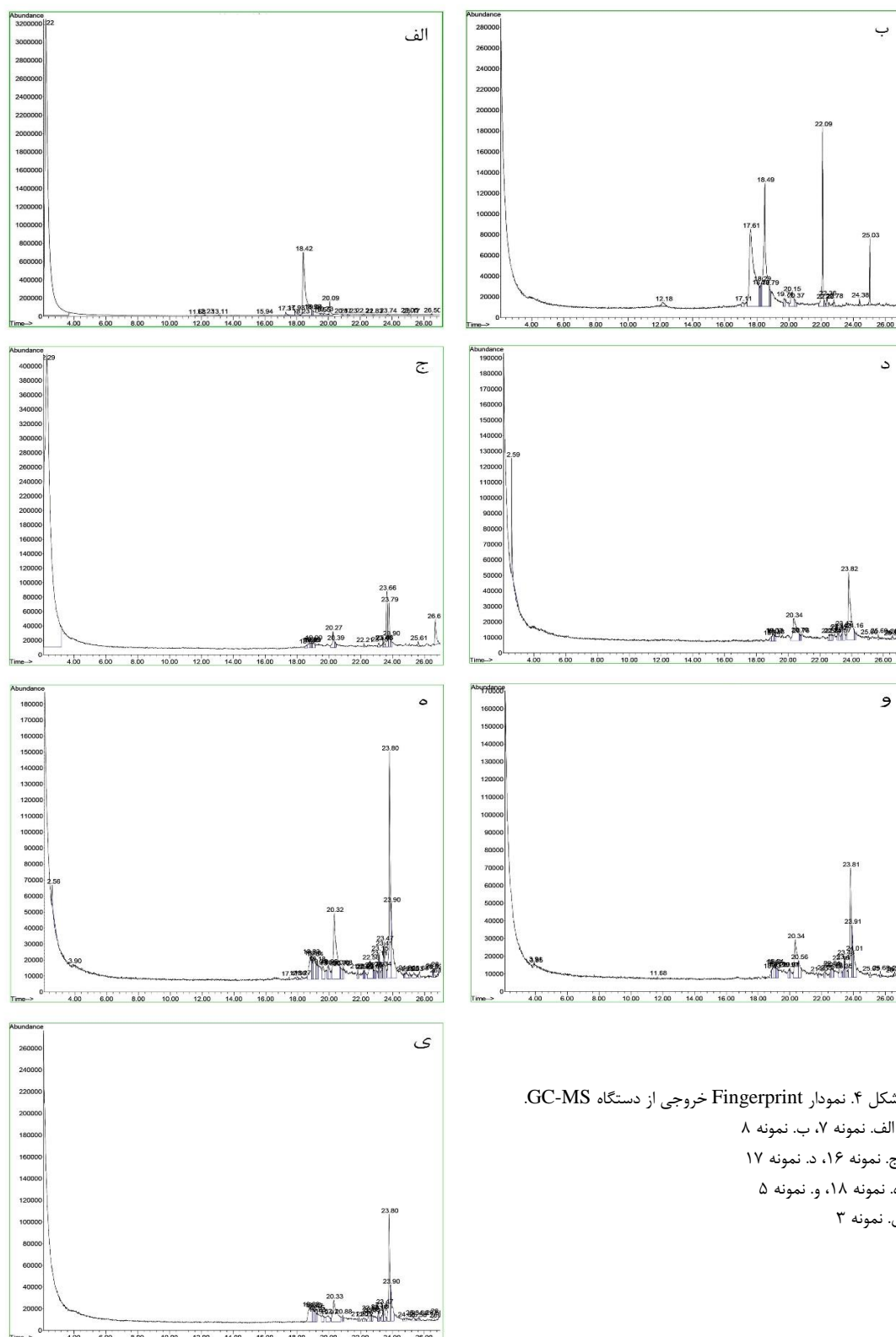
شکل ۳. موقعیت نقاط نمونه‌برداری برای آنالیز مواد هیدروکربنی و عناصر اصلی

نمونه برداری را نشان می دهند. در تحلیل نمودارها، نمودارهای دارای پیک‌های با فراوانی بالا به عنوان آلودگی مد نظر بوده و فراوانی کمتر به عنوان مقادیر پیش زمینه (Background) در نظر گرفته شده است (جدول ۱).

بحث و نتایج

بررسی آلودگی‌های هیدروکربنی در آبخوان منطقه

شکل (۴) نمودارهای Fingerprint مربوط به نتایج حاصل از ۷ نقطه



شکل ۴. نمودار Fingerprint خروجی از دستگاه GC-MS.

الف. نمونه ۷، ب. نمونه ۸

ج. نمونه ۱۶، د. نمونه ۱۷

ه. نمونه ۱۸، و. نمونه ۵

ی. نمونه ۳

جدول ۱. مشخصات پیک‌های شاخص در Fingerprint نمونه‌ها

شماره نمونه	شماره پیک	زمان ثبت (min)	نوع ماده هیدروکربنی	درصد ماده هیدروکربنی (%)
۷	۱	۲/۲۲	m-Bis(m-phenoxyphenoxy)benzene	۸۰/۷۱
	۶	۱۷/۳	Z-Citral, 2,6 Octadienal, 3,7- dimethyl	۰/۴۲
	۷	۱۷/۹۳	E-Citral, 2,6 Octadienal, 3,7- dimethyl	۰/۶۱
	۹	۱۸/۴۲	5- methyl- 2-(1- methylethyl) phenol	۱۳/۶۴
	۱۰	۱۸/۹۶	5- methyl- 2-(1- methylethyl) phenol	۰/۳۷
	۱۱	۱۹/۰۴	5- methyl- 2-(1- methylethyl) phenol	۱/۳۸
	۱۴	۲۰/۰۹	5- methyl- 2-(1- methylethyl) phenol	۱
۸	۳	۱۷/۶۱	phenol, 5- methyl- 2-(1- methylethyl)	۳۷/۳۹
	۴	۱۸/۲۱	phenol, 5- methyl- 2-(1- methylethyl)	۱/۹۴
	۵	۱۸/۲۹	1-(p-methoxybenzamido)-2-(cyclohexene-1-yl)	۲/۴۴
	۶	۱۸/۴۹	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl	۲۸/۸۷
	۷	۱۸/۷۹	2- Cyclohexen-1-one, phenol, 5- methyl- 2-(1- methylethyl)	۲/۲۱
	۹	۲۰/۱۵	2,6- Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl	۳/۶۳
	۱۱	۲۲/۰۹	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl	۱۳/۴۲
۱۶	۱۶	۲۵/۰۲	[[4-[1,2-bis[(trimethylsilyl)oxy]ethyl]	۰/۳۷
	۱	۲/۲۹	m-Bis(m-phenoxyphenoxy)benzene	۸۸/۱۶
	۷	۲۰/۲۶	5-Tetradecene	۱/۳۰
	۱۳	۲۳/۶۵	2,4-bis[(trimethylsilyl)oxy]	۳/۲۲
	۱۴	۲۳/۷۹	1-Hexadecene	۱/۷۸
	۱۷	۲۶/۶۸	Benzene, 1,1'-(1,2-cyclobutanediyl)bis	۱/۹۱
۱۷	۱۷	۲۳/۸۲	1-Hexadecene, 2-Tetradecene, 7-Hexadecene	۳۷/۵۸
	۱۴	۲۰/۳۱	Tetradecene	۱۸/۱۱
	۳۰	۲۳/۴۷	1-Pentadecene, 2-methyl-56	۳/۴۰
	۳۱	۲۳/۸	2-Tetradecene, 1-Hexadecene	۲۱/۹۷
۱۸	۳۲	۲۳/۹	7-Hexadecene	۱۱/۸۵
	۱۱	۲۰/۳۴	Tetradecene	۱۸
	۲۲	۲۳/۸۱	5-Octadecene, 1-Hexadecene	۲۴/۷۳
	۲۳	۲۳/۹۱	Hexadecene	۸/۹۵
۵	۸	۲۰/۳۳	Cyclotetradecane	۱۶/۵۳
	۱۹	۲۳/۸	Hexadecene	۲۲/۷۷
	۲۰	۲۳/۹	Hexadecene	۱۰/۹۴



که تیپ غالب آب زیرزمینی منطقه، کلروره سدیک و کلروره کلسیک می‌باشد (شکل ۵). همچنین نمودار استیف (Stiff) مربوط به یونهای اصلی نشان داد (شکل ۶) که یونهای غالب برای اکثر نمونه‌ها عمدتاً ناشی از دو یون کلر و سدیم بوده و فقط در نمونه‌های ۳، ۵، ۷، ۸ و ۹ ناشی از یونهای کلر و کلسیم است.

با توجه به نتایج به دست آمده بر اساس پیک‌های خروجی، نمونه ۸ (نمونه داخل پالایشگاه) و نمونه ۱۸ (نمونه پایین دست پالایشگاه، حوالی روستای کجاآباد) دارای پیک‌های با فراوانی بالا بوده که این امر نشان دهنده بالا بودن غلظت برخی مواد هیدروکربنی و بیانگر آلودگی در نمونه مربوطه می‌باشد.

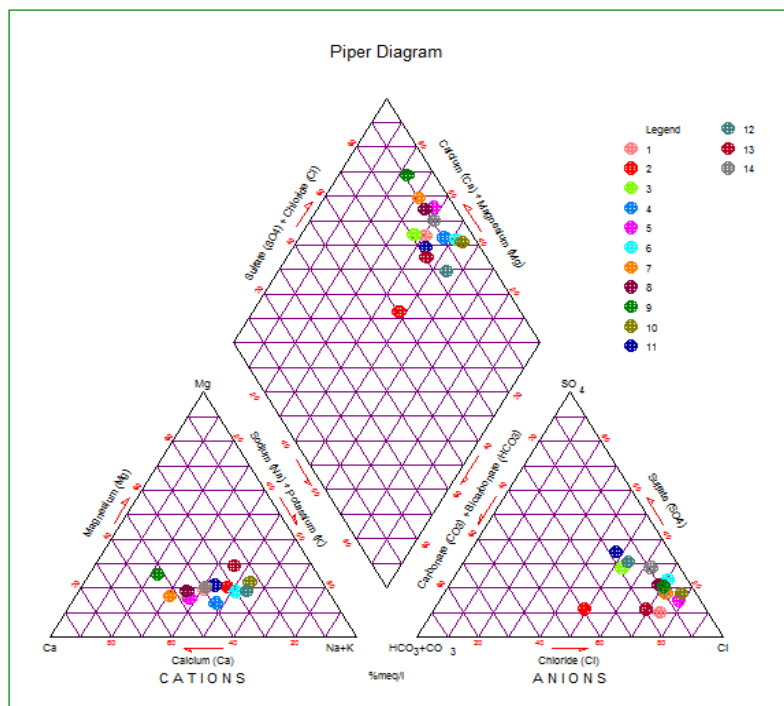
### تیپ آب زیرزمینی منطقه

انتقال نتایج آنالیز نمونه‌ها (جدول ۲) بر روی نمودار پایپر (Piper) نشان داد

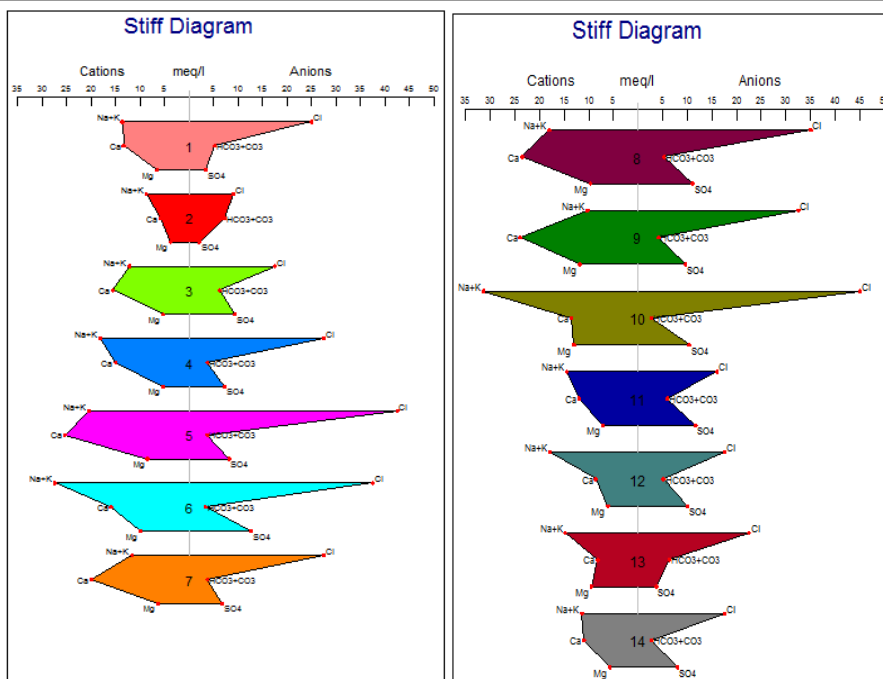
جدول ۲. مقادیر عناصر و پارامترهای اصلی برای نقاط نمونه‌برداری

شماره نمونه	EC	DO	pH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>
۱	۳۳۷۰	۶۲/۶	۸	۱۵/۹۹	۳۰۳/۶	۷۹/۲	۲۶۸	۳۲۰/۲۵	۰	۱۶۲/۲	۸۸۷/۵	۰/۰۱۳
۲	۱۸۳۸	۴۷/۶	۷/۹	۱۲/۰۹	۱۹۳/۲	۴۵/۶	۱۱۶/۸	۴۴۲/۲۵	۰	۱۰۰/۸	۳۱۹/۵	۰/۰۲۵
۳	۳۳۲۰	۵۳/۳	۸/۸	۷۶/۴۴	۲۳۴/۶	۶۴/۸	۳۱۲	۳۶۹/۰۵	۶	۴۵۱/۲	۶۲۱/۲۵	۰/۰۱۷
۴	۳۸۶۰	۵۰/۴	۸/۲	۱۴/۸۲	۴۰۹/۴	۶۴/۸	۳۰۰	۲۲۸/۷۵	۰	۳۵۰/۴	۹۷۶/۲۵	۰/۰۱۱
۵	۵۴۵۰	۶۱/۲	۷/۹	۱۸/۳۳	۴۶۰	۱۰۳/۲	۵۰۸	۲۲۸/۷۵	۰	۳۹۳/۶	۱۵۰۸/۷۵	۰/۰۰۱
۶	۵۳۵۰	۵۳/۶	۷/۹	۱۶/۷۷	۶۲۱	۱۲۰	۳۲۰	۲۰۴/۳۵	۰	۶۰۴/۸	۱۳۳۱/۲۵	۰/۰۰۸
۷	۳۸۱۰	۷۹/۲	۸/۱	۱۶/۷۷	۲۵۷/۶	۷۶/۸	۴۰۰	۲۲۸/۷۵	۰	۳۲۶/۴	۹۷۶/۲۵	۰/۰۰۵
۸	۵۱۵۰	۶۰/۵	۸/۶	۱۶/۷۷	۴۰۴/۸	۱۱۷/۶	۴۷۲	۲۸۹/۷۵	۱۵	۵۳۲/۸	۱۲۴۲/۵	ND
۹	۴۶۳۰	-	۷/۹	۱۱/۳۱	۲۳۰	۱۴۴	۴۸۰	۲۵۳/۱۵	۰	۴۶۰/۸	۱۱۵۳/۷۵	-
۱۰	۵۸۲۰	-	۸/۳	۱۴/۰۴	۷۱۳	۱۵۸/۴	۲۷۲	۱۵۲/۵	۷/۵	۴۹۹/۲	۱۵۹۷/۵	-
۱۱	۳۳۷۰	-	۷/۲	۱۷/۹۴	۳۲۲	۸۶/۴	۲۴۰	۳۶۲/۹۵	۰	۵۶۱/۶	۵۶۸	-
۱۲	۳۲۷۰	-	۷/۷	۱۵/۲۱	۴۰۲/۵	۷۴/۴	۱۷۲	۳۱۴/۱۵	۰	۴۸۰	۶۲۱/۲۵	-
۱۳	۱۵۳۷	-	۸/۴	۷/۴۱	۳۳۵/۸	۱۱۵/۲	۱۶۴	۳۶۶	۱۰/۵	۱۷۷/۶	۷۹۸/۷۵	-
۱۴	۲۸۲۰	-	۸	۱۰/۹۲	۲۵۵/۳	۶۹/۶	۲۲۰	۱۶۱/۶۵	۰	۳۸۴	۶۲۱/۲۵	-

(مقادیر عناصر اصلی و آهن بر حسب mg/l EC، بر حسب μs/cm DO و بر حسب درصد می‌باشد).

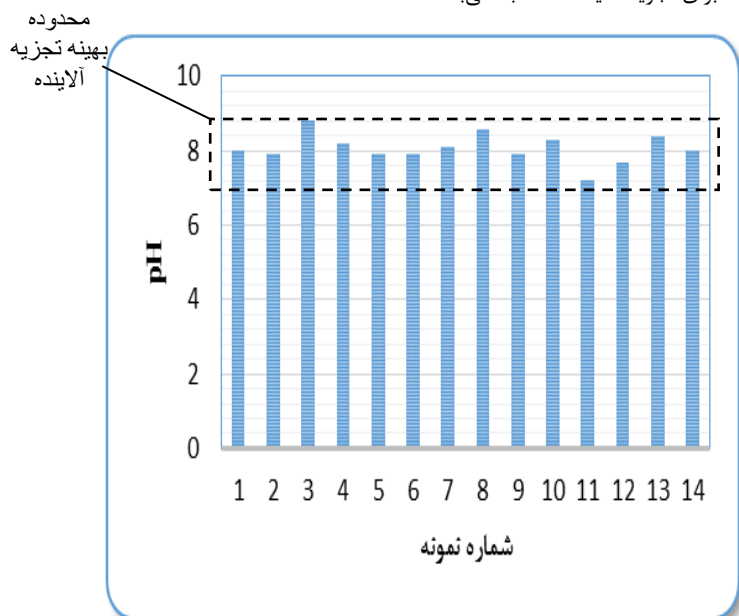


شکل ۵. نمودار پایپر نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه



شکل ۶. نمودارهای استیف نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه

هدایت الکتریکی (EC) محیط. pH مناسب برای تجزیه بهینه آلاینده، ۶/۵ تا ۸ می‌باشد (Thapa et al. 2012). بر اساس مقادیر pH اندازه‌گیری شده در منطقه، این میزان در محدوده ۷/۲ تا ۸/۸ برای تمام نقاط نمونه‌برداری متغیر می‌باشد (شکل ۷) که نشان می‌دهد اکثر نقاط جهت فعالیت باکتریایی مناسب بوده ولی در نقاط ۳ (مجاور پخش)، ۴ (پتروشیمی)، ۷ و ۸ (پالایشگاه)، ۱۰ و ۱۳ (محدوده میان سفلی) به دلیل بالا بودن مقدار pH، امکان تجزیه مواد نفتی میسر نبوده و یا سرعت انجام آن بسیار پایین خواهد بود. از طرفی با توجه به مشاهده آلودگی در نقطه ۸، این نقطه از نظر pH برای تجزیه آلاینده مناسب نمی‌باشد.



شکل ۷. pH اندازه‌گیری شده در نقاط نمونه‌برداری

### پتانسیل زیست پالایی آبخوان منطقه

عوامل اصلی مؤثر بر پتانسیل زیست پالایی منطقه شامل خصوصیات بدنه آبخوان، EC و pH آب زیرزمینی و غلظت پذیرنده‌های الکترون و غلظت مواد مغذی موجود در آبخوان می‌باشد که برای منطقه مورد مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفتند.

### خصوصیات بدنه آبخوان

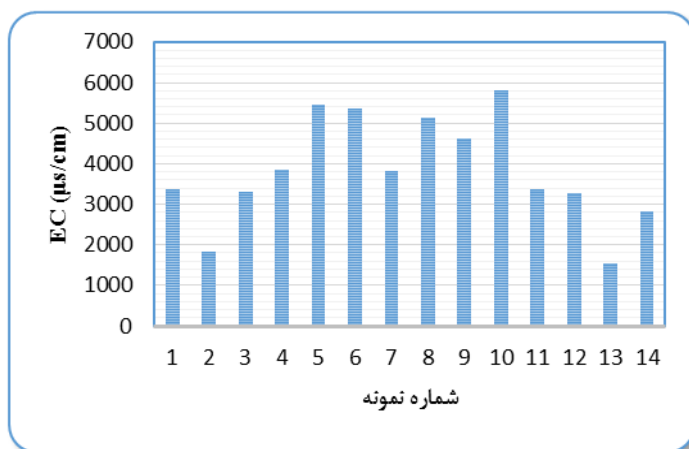
یکی از پارامترهای مهم در پتانسیل زیست پالایی آبخوان، جنس بدنه آبخوان می‌باشد. جنس بدنه آبخوان از دو نظر در حرکت و پاکسازی بیولوژیک آلاینده‌ها مؤثر است. عامل اول نفوذپذیری مواد بدنه آبخوان می‌باشد که از یک طرف در حرکت آلاینده و در نتیجه مدت زمان ماندگاری آن مؤثر می‌باشد و زمانی که باکتریها فرصت دارند تا فرآیند تجزیه را کامل کنند و از طرف دیگر نفوذپذیری آبخوان در شار اکسیژن به محیط نیز مؤثر می‌باشد که باعث می‌شود فرآیند هوازی تجزیه تسریع باید. عامل دوم محتوای رس موجود در آبرفت و یا وجود عدسی‌های رسی است که هر دو در جذب آلاینده‌ها مؤثر بوده و باعث کاهش سرعت حرکت و غلظت آن می‌شود. در منطقه مجتمع پتروپالایش تبریز زون غیراشباع منطقه شامل یک لایه سیلتی و رسی تا عمق حدود ۶/۵ متر است که بر روی یک لایه ماسه سیلتی تا ماسه رسی قرار گرفته است و این لایه‌بندی نشان‌دهنده نفوذپذیری بیشتر خاکهای ماسه‌ای زیرین نسبت به خاکهای سیلتی و رسی فوقانی می‌باشد (مهندسی مشاور زمین، ۱۳۸۶). در نتیجه لایه‌های سیلتی و رسی فوقانی به دلیل داشتن نفوذپذیری پایین می‌توانند آلاینده را در خود نگه داشته و حرکت آن را کند کنند و این امر عاملی برای شروع تجزیه زیستی توسط باکتریها می‌باشد. البته در صورتی که نیاز به انجام روشهای پاکسازی القایی نظیر Air sparging باشد، جنس بدنه و لایه‌های رسی مانعی برای تزریق اکسیژن به آبخوان خواهد بود.

### EC و pH آب زیرزمینی

از نظر شیمی آب نیز تجزیه زیستی آلاینده برای محیط‌هایی مناسب است که شرایط برای حضور باکتریها وجود داشته باشد، شرایطی مثل pH و

EC در آبهای زیرزمینی ۱۵۰۰ میکروزیمنس بر سانتیمتر می‌باشد (EPA, 1997). از طرفی به دلیل بالا بودن این مقدار در نمونه‌ها (شکل ۸)، این مورد می‌تواند باعث کاهش سرعت فرآیند تجزیه زیستی توسط باکتریها شود (Chukwuma et al., 2012).

براساس نتایج آنالیز نمونه‌های آب زیرزمینی، مقادیر هدایت الکتریکی (EC) نمونه‌ها که بیانگر میزان مواد حل شده در آب زیرزمینی است نسبتاً بالا بوده و در حد آبهای لبشور می‌باشد. مقدار این پارامتر در جهت جریان آب زیرزمینی از شرق به غرب افزایش می‌یابد. با توجه به این که مقدار استاندارد



شکل ۸. مقادیر EC اندازه‌گیری شده در نقاط نمونه‌برداری

در آب را نشان می‌دهد (نقاط ۱ تا ۸ در محدوده پالایشگاه و پتروشیمی)، این میزان در محدوده مجتمع‌ها بالا می‌باشد که بیانگر فراهم بودن اکسیژن لازم برای تجزیه آلاینده است. نقطه ۸ با آلودگی محرز به دلیل دارا بودن میزان اکسیژن محلول کافی، جهت تجزیه زیستی وضعیت مناسبی دارد.

### پذیرنده‌های الکترون (Electron Acceptors)

پذیرنده‌های الکترون به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند. پذیرنده فرآیند هوازی اکسیژن می‌باشد و حداقل اکسیژن محلول مورد نیاز برای فعالیت باکتریایی، ۱۰٪ و میزان بهینه جهت تجزیه آلاینده، ۴۰٪-۱۰٪ می‌باشد (Vidali, 2001). بر این اساس، با توجه به (شکل ۹) که میزان اکسیژن محلول

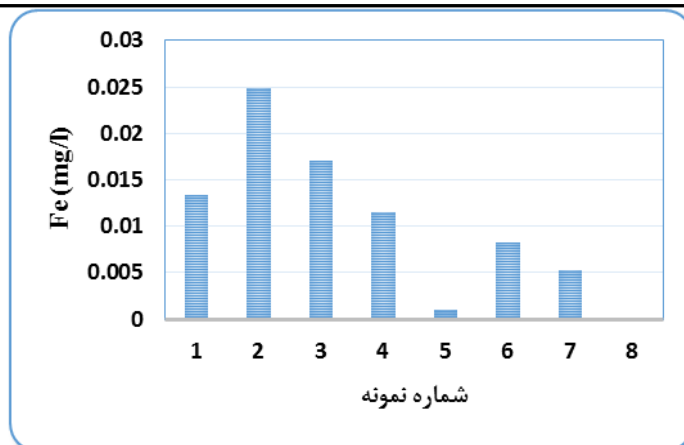


شکل ۹. اکسیژن محلول اندازه‌گیری شده در نقاط نمونه‌برداری

مناسب است. براساس نتایج آنالیز نمونه‌ها (شکل ۱۰ و جدول ۳) غیر از محدوده غرب شرکت پخش که غلظت یون آهن در آن قابل قبول می‌باشد، در سایر بخشهای آبخوان محدوده مجتمع پتروپالایش شرایط زیست پالایی بی-هوازی با استفاده از یون آهن مناسب نمی‌باشد.

در نمونه‌های آنالیز شده، از نقاط ۱ تا ۸ در محدوده پالایشگاه و پتروشیمی، میزان آهن، منگنز، سولفات و نیترات به عنوان پذیرنده‌های جایگزین اکسیژن اندازه‌گیری شدند. محتوای کل فلزات سنگین برای فعالیت باکتریایی، ۲۰۰۰ mg/l و این مقدار برای تجزیه آلاینده، ۷۰۰ mg/l می‌باشد (Vidali, 2001). از این میان وجود ۰/۲ درصد وزنی از آهن برای تجزیه





شکل ۱۰. میزان آهن در نقاط نمونه برداری

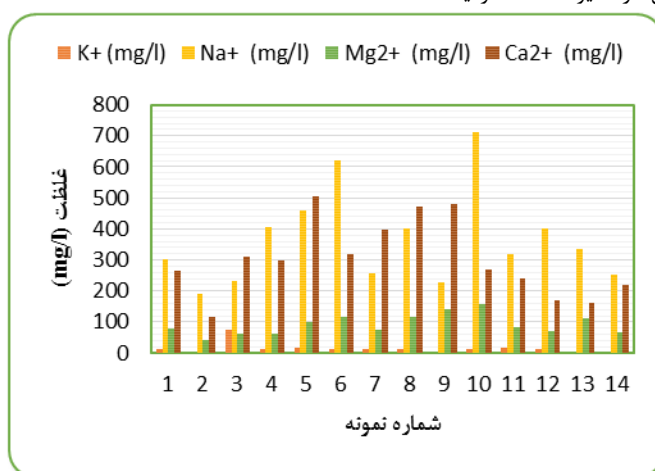
جدول ۳. مقادیر آهن به دست آمده بر اساس درصد وزنی برای نقاط نمونه برداری

شماره نمونه	درصد وزنی یون آهن در نمونه‌ها
۱	۰/۰۶۷
۲	۰/۱۳
۳	۰/۰۸۶
۴	۰/۰۵۸
۵	۰/۰۰۴۸
۶	۰/۰۴۱
۷	۰/۰۲۷
۸	ND

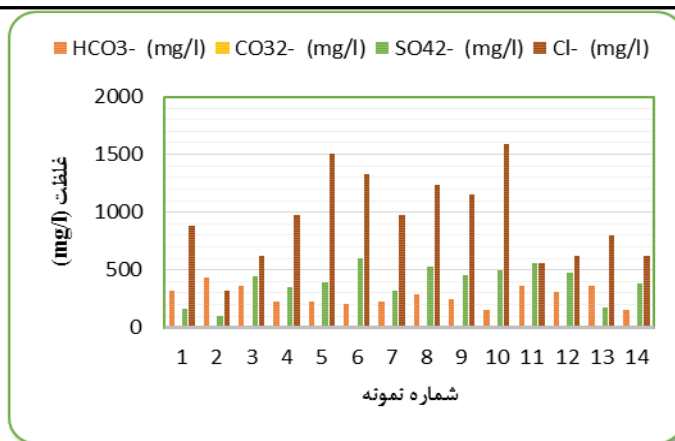
بیشتر از حد مورد نیاز هستند. همچنین میزان پتاسیم در نقاط ۳ (مجاور پخش) و ۷ (پالایشگاه) مناسب ولی نقاط دیگر دارای مقادیر نامناسب به عنوان مواد مغذی است. در نقطه ۸ که دارای آلودگی هیدروکربنی می باشد به دلیل عدم وجود نسبت های مناسبی از مواد مغذی مورد نیاز، شرایط مناسبی برای زیست پالایی طبیعی وجود ندارد. براساس میزان سولفات که مقدار مناسب آن ۲۰ mg/l می باشد (Corporation, 2004) با توجه به شکل (۱۲) و جدول (۲) برای تمامی نقاط این مقدار بیشتر از حد مورد نیاز است.

### مواد مغذی (Nutrients)

باکتریها برای رشد و فعالیت نیاز به نسبت‌های مناسبی از مواد مغذی مورد نیاز برای تجزیه زیستی دارند. براین اساس سدیم با ۱ درصد وزنی، پتاسیم با ۱ درصد وزنی، کلسیم با ۰/۵ درصد وزنی، منیزیم با ۰/۵ درصد وزنی و نیز کلر با ۰/۵ درصد وزنی می‌باشند (Vidali, 2001). بر اساس (شکل های ۱۱ و ۱۲) و مطابق (جدول ۴) میزان کلر در همه نقاط کمتر از حد مورد نیاز برای تجزیه بیولوژیک بوده و غلظت منیزیم در تمامی نقاط غیر از نقطه ۲ (غرب شرکت پخش) نامناسب است. مقادیر کلسیم و سدیم در نقطه ۱۲ (بلوار پالایشگاه) در حد مناسب بوده ولی در سایر نقاط کمتر یا



شکل ۱۱. غلظت کاتیونهای اندازه گیری شده در آب زیرزمینی منطقه



شکل ۱۲. غلظت آنیونهای اندازه‌گیری شده در آب زیرزمینی منطقه

جدول ۴. درصد وزنی برخی از عناصر اصلی در نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه (اعداد پر رنگ مقادیر بهینه برای تجزیه زیستی را نشان می‌دهند)

مقدار بهینه	شماره نمونه	Cl <sup>-</sup> (%)	Ca <sup>2+</sup> (%)	Mg <sup>2+</sup> (%)	Na <sup>+</sup> (%)	K <sup>+</sup> (%)
۰/۵ درصد وزنی	۱	۲۶/۲۲	۷/۹۲	۲/۳۴	۸/۹۷	۰/۴۸
۰/۵ درصد وزنی	۲	۴/۱۹	۱/۵۳	۰/۶۰	۲/۵۳	۰/۱۶
۰/۵ درصد وزنی	۳	۸/۵۷	۴/۳۰	۰/۹۰	۳/۲۴	۱/۰۶
۱ درصد وزنی	۴	۳۷/۱۱	۱۱/۴۱	۲/۴۷	۱۵/۵۶	۰/۵۷
۱ درصد وزنی	۵	۱۳/۵۰	۴/۵۵	۰/۹۳	۴/۱۲	۰/۱۷
۱ درصد وزنی	۶	۵۲/۹۷	۱۲/۷۳	۴/۷۸	۲۴/۷۱	۰/۶۷
۱ درصد وزنی	۷	۵۷	۲۳/۳۶	۴/۴۹	۱۵/۰۴	۰/۹۸
۱ درصد وزنی	۸	۴۷/۸۵	۱۸/۱۸	۴/۵۳	۱۵/۵۹	۰/۶۵
۱ درصد وزنی	۹	۲	۰/۸۴	۰/۲۵	۰/۴۰	۰/۰۲
۱ درصد وزنی	۱۰	۲/۰۳	۰/۳۵	۰/۲۰	۰/۹۱	۰/۰۲
۱ درصد وزنی	۱۱	۱/۶۱	۰/۶۸	۰/۲۵	۰/۹۲	۰/۰۵
۱ درصد وزنی	۱۲	۱/۷۰	۰/۴۷	۰/۲۱	۱/۱۰	۰/۰۴
۱ درصد وزنی	۱۳	۱/۹۷	۰/۴۱	۰/۲۹	۰/۸۳	۰/۰۲
۱ درصد وزنی	۱۴	۱/۸۵	۰/۶۶	۰/۲۱	۰/۷۶	۰/۰۴

بر اساس مواد مغذی مناسب نمی‌باشد و در صورت وقوع آلودگی به منظور تسریع فرآیند پاکسازی بایستی فسفات به عنوان ماده مغذی به آب و خاک محدوده مورد نظر افزوده شود.

برای تجزیه آلاینده، نسبت بهینه، نیترات به فسفات، ۱۰:۱ می‌باشد (Vidali, 2001) که با توجه به جدول (۵)، این نسبت تنها برای نمونه ۳ تقریباً برقرار بوده و در سایر نقاط میزان فسفات کمتر از حد معین است. بنابراین، به دلیل برقرار نبودن این نسبت، شرایط برای فرآیند تجزیه زیستی

جدول ۵. نسبت نیترات به فسفات در نقاط نمونه‌برداری (اعداد پر رنگ: نسبت بهینه برای تجزیه آلاینده)

شماره نمونه	N (mg/l)	P (mg/l)	N:P
۱	۴/۱	۰/۰۶۲	۰/۱۵:۱۰
۲	۱/۵	۰/۰۴۹	۰/۳۲:۱۰
۳	۸	۰/۷۷	۰/۹۶:۱۰
۴	۹	۰/۰۷۱	۰/۰۷:۱۰
۵	۳/۱	۰/۰۳۸	۰/۱۲:۱۰
۶	۱۲	۰	۰:۱۰
۷	۹/۱	۰/۰۴۱	۰/۰۴:۱۰
۸	۱۱/۲	۰/۰۴۴	۰/۰۳:۱۰

## نتیجه گیری

میزان پتاسیم در نقطه مجاور پخش و داخل پالایشگاه مناسب است. البته مواد مغذی مورد نیاز طی فرآیند پاکسازی می‌تواند از طریق آبیاری، به آبخوان منطقه تزریق گردد. میزان اکسیژن محلول در محدوده مجتمع بالا می‌باشد که بیانگر فراهم بودن اکسیژن لازم برای تجزیه هوازی آلاینده‌هاست در حالی که غلظت یون آهن برای نقاط نمونه برداری نشان دهنده نامناسب بودن آن به عنوان یک پذیرنده الکترون برای تجزیه بی‌هوازی مواد نفتی است. به دلیل برقرار نبودن نسبت نیترات به فسفات، شرایط برای فرآیند زیست پالایی از نظر مواد مغذی مناسب نمی‌باشد. براساس میزان سولفات، در تمامی نقاط به دلیل بالا بودن این مقدار، شرایط برای تجزیه آلاینده مناسب نیست. با توجه به مشاهده آلودگی در نقطه مربوط به پالایشگاه (نقطه ۸)، این نقطه از نظر اکسیژن محلول مناسب و از لحاظ pH، مواد مغذی، آهن و نیترات به فسفات و سولفات نامناسب می‌باشد. بنابراین در صورت وقوع آلودگی، آبخوان منطقه به صورت طبیعی قابلیت پاکسازی آلاینده‌ها را نخواهد داشت و نیاز به اصلاح شرایط محیطی و تأمین مواد مغذی برای انجام عملیات زیست پالایی خواهد بود.

اراضی پالایشگاه و پتروشیمی تبریز دارای یک آبخوان چند لایه بوده و آبخوان آزاد سطحی و کم عمق آن بیشتر در معرض آلودگی‌ها می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از نمونه برداری و آنالیز نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه، یک نقطه در داخل پالایشگاه و یک نقطه در پایین دست پالایشگاه (حوالی روستای کجاآباد) دارای پیک‌های با فراوانی بالای مواد نفتی بوده است که این امر نشان دهنده بالا بودن غلظت برخی مواد هیدروکربنی و احتمالاً آلودگی آب زیرزمینی در نقطه مذکور می‌باشد. تیپ غالب آب زیرزمینی منطقه، کلروره سدیک و کلروره کلسیک برای نمونه‌ها می‌باشد. طبق نمودار استیف نیز، یونهای غالب، کلر و سدیم است.

بررسی قابلیت تجزیه زیستی آلاینده توسط باکتریها در شرایط هوازی و بی‌هوازی نشان داد که مقادیر pH، نشان دهنده وجود محیطی نامناسب جهت فعالیت باکتریایی در محدوده پالایشگاه و یک نقطه در پتروشیمی بوده و در سایر نقاط این مقدار مناسب است. به دلیل بالا بودن مقدار EC در نمونه‌ها، این مورد می‌تواند باعث کاهش سرعت فرآیند تجزیه زیستی توسط باکتریها شود. میزان کلر در همه نقاط کمتر از حد مورد نیاز بوده و غلظت منیزیم، کلسیم و سدیم در تمامی نقاط غیر از غرب پالایشگاه نامناسب و

## منابع

- چیت سازان، م.، قادری، گ.، میرزایی، ی.، پای زاده، م.، ۱۳۹۱، آلودگی مرتبط با شورابه‌های نفتی و حذف بیولوژیکی آرسنیک در چشمه‌های گرو (منطقه مسجد سلیمان، استان خوزستان)، مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته، شماره ۳، جلد ۱.
- رستمی زرین آبادی، الف.، فراقی تهرانی، گ.، کرمی، غ.، ۱۳۹۳، ارزیابی خصوصیات هیدروژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی دشت رومشگان، لرستان، ایران، مجله زمین شناسی کاربردی پیشرفته، شماره ۱۳.
- مهندسین مشاور زمیران، ۱۳۸۶، گزارش نهایی مطالعات مکانیک خاک و مهندسی پی محوطه Process Area و Off-Site Area پروژه بنزین‌سازی پالایشگاه تبریز برای شرکت طراحی و مهندسی صنایع انرژی.
- مهندسین مشاور یکم، ۱۳۹۱، مطالعات نیمه تفضیلی آبهای زیرزمینی دشتهای تحت پوشش شرکت سهامی آب منطقه‌ای آذربایجان شرقی در محیط GIS، مطالعات آبهای زیرزمینی دشت تبریز، شرکت آب منطقه‌ای آذربایجان شرقی، گزارش ۱۲-۱.

- Chukwuma.S., Ikechukwu.E., Obinna.A., 2012, Comprehensive Perspectives in Bioremediation of Crude Oil Contaminated Environments, Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites, InTech, ISBN: 978-953-51-0629-6, pp:143-184.
- Corporation.P., 2004, Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents, 022/738863/28.doc.
- Fetter.C.W., 1999, Contaminant Hydrogeology Second Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
- Interim Report, 1997, Towards Setting Guideline Values for the Protection of Groundwater in Ireland, Environmental Protection Agency, Johnstown Castle Estate, County Wexford, Ireland.
- Thapa.B., Kumar.A., Ghimire.A., 2012, A Review on Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants in Soil, Journal of Science, Engineering and Technology, Vol:8, No:I, pp:164-170.
- Vaezihir.A., Zare.M., Raeisi.E., Molson.J., Barker.J., 2012, Field-Scale Modeling of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) Released from Multiple Source Zones, Bioremediation Journal, Vol:16, No:3, pp:156-176.
- Vidali.M., 2001, Bioremediation. An overview, Pure Appl. Chem., Vol:73, No:7, pp:1163-1172.