



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

بررسی پتانسیل خاک آلوده به نفت در تغییر شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی

محسن انصاری^۱، مهدی فرزادکیا^{۲*}

- ۱- مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: غلظت بالای هیدروکربن‌های نفتی همراه با برخی پارامترهای دیگر نظیر آروماتیک‌ها، پارافین‌ها، نفتن‌ها، فلزات سنگین، باعث شده است تا لجن‌های نفتی توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در لیست مواد خطرناک با منبع مشخص قرار گیرد. لذا هدف از این پژوهش، جداسازی کنسرسیون میکروبی از خاک آلوده به نفت و بررسی شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی است.

روش بررسی: رطوبت، pH، کربن آلی کل، نیتروژن کل، فسفر کل، آنالیز عنصری و میزان و نوع TPH نمونه لجن نفتی شناسایی شدند. کنسرسیون میکروبی از خاک آلوده نفتی اطراف پالایشگاه نفت و کود مرغی، مورد جداسازی قرار گرفت. در نهایت شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج مطالعه نشان داد، میزان کربن آلی و نیتروژن در نمونه‌های لجن نفتی به ترتیب ۳۲/۶۵ درصد و ۰/۲۱ درصد بود. همچنین، عناصر آهن، کلسیم و پتاسیم به ترتیب با ۵۸۶۲، ۲۹۲۱ و ۵۲۴ mg/kg، بیشترین جزء عنصری را در لجن نفتی تشکیل دادند. براساس آنالیز SARA، بیشترین ترکیبات TPH در نمونه‌های لجن نفتی شامل ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتن‌ها با میزان درصد به ترتیب ۷۰/۴۵ درصد، ۱۵/۲ درصد، ۱۰/۹ درصد و ۳/۴۵ درصد بودند. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی، می‌توان نتیجه گیری کرد که کنسرسیون جداسازی شده می‌تواند به عنوان یک ابزار مناسب برای تصفیه لجن نفتی کف مخازن نگهداری نفت خام پیشنهاد گردد.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۷
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

واژگان کلیدی: لجن نفتی، خاک، میکروارگانیزم، تجزیه زیستی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

farzadkia.m@iums.ac.ir

Please cite this article as: Ansari M, Farzadkia M. Investigation of the potential of oil-contaminated soil in changing the biodegradability indices of oil sludge. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):289-306.

مقدمه

تولید گسترده موتورهای سوخت دیزلی و بنزینی و نیاز آنها به نفت خام و محصولات جانبی آن، موجب رشد قابل توجه صنعت نفت، پتروشیمی و صنایع جانبی آن و به تبع ورود آلاینده‌ها به محیط زیست شده است (۱). سالانه مقادیر بسیار زیادی لجن نفتی در صنعت نفت و در سطح دنیا تولید می‌شود که عمده این لجن، ناشی از مخازن نگهداری نفت خام است. ذرات جامد موجود در نفت خامی که استخراج می‌شود، در مخازن نفتی ذخیره می‌شوند و به همراه آسفالت، واکس، آب و امولسیون‌های نفتی، مواد چسبناک و لزجی را در کف مخازن پدید می‌آورند که به آن لجن نفتی می‌گویند (۲). لجن‌های نفتی همواره مشکل ساز بوده و باعث ایجاد معضلاتی از جمله کاهش ظرفیت مخازن، خوردگی، انسداد اتصالات مخازن، به تله افتادن نفت خام در میان رسوبات می‌شوند. این امر موجب شده تا تاسیسات نفتی در دوره‌های مناسب، نسبت به پاکسازی مخازن و خارج ساختن لجن‌های مذکور اقدام نمایند (۳). لجن مخازن پاکسازی شده به همراه بقیه مواد نفتی آلوده که از بخش‌های مختلف جمع آوری می‌شوند، معمولاً در یک محل جمع آوری شده تا در فرصت مناسب نسبت به تصفیه یا بازیافت مواد قابل مصرف آن اقدام و مواد قابل دفع آن نیز به محیط زیست تخلیه گردند (۴). هر چند کیفیت لجن‌های نفتی تولید شده در پالایشگاه‌های مختلف بسته به نفت خام مصرفی، فرایندهای تصفیه، محصولات تولیدی و جنس مخازن نگهداری متفاوت است، اما بطور کلی لجن‌های نفتی ترکیبی از نفت خام، آب نمک، سیلت، ماسه، رس، خاک، فلزات معدنی و فلزات سنگین، پارافین و آسفالت‌ها و ذرات ریز جدا شده از جداره مخازن هستند. غلظت بالای هیدروکربن‌های نفتی همراه با برخی پارامترهای دیگر نظیر هیدروکربن‌ها، آروماتیک‌ها، پارافین‌ها، نفتن‌ها، فلزات سنگین، باعث شده است تا لجن‌های نفتی حاصل از فعالیت پالایشگاه‌ها توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده در لیست مواد خطرناک با منبع مشخص (سری K)، قرار داده شوند (۴). هیدروکربن‌های نفتی (Total Petroleum Hydrocarbons) مهمترین آلاینده موجود در لجن نفتی است که بطور عمده شامل چهار دسته: هیدروکربن‌های اشباع شده، هیدروکربن‌های آروماتیک،

قیر (آسفالت) و هیدروکربن‌های حاوی نیتروژن و اکسیژن و سولفور هستند. نسبت این ترکیبات از یک نفت خام به نفت خام دیگر دارای تغییراتی است که این موضوع بر کیفیت لجن نفتی، قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی و اثرات سمی آن بر انسان‌ها و حیوانات تاثیر گذار خواهد بود (۵). آنچه مسلم است، آن است که هیدروکربن‌های نفتی برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده و محیط زیست بسیار خطرناک هستند زیرا بیشتر این ترکیبات سرطان‌زا و جهش‌زا بوده، پتانسیل تجمع بیولوژیکی داشته و زمان حذف آنها در طبیعت بسیار طولانی است (۶). امروزه در تصفیه و یا پاکسازی خاک آلوده به ترکیبات نفتی تکنولوژی‌هایی نظیر جامدسازی (۷)، اکسایش شیمیایی (۸)، استخراج (۹)، شستشوی خاک (۱۰) و سوزاندن (۱۱) مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی دیگر، مطالعات نشان داده‌اند که برخی از روش‌ها نظیر سوزاندن می‌توانند بشدت منجر به آلودگی‌های ثانویه مانند آلودگی هوای منطقه گردد (۱۲). بطور کلی، این روش‌ها دارای معایبی مانند ناکارآمدی فرایند، غیراقتصادی، ایجاد آلودگی ثانویه، غیرسازگار با محیط زیست، نیاز به پیش تصفیه و تصفیه تکمیلی و ابزار دقیق همراه با نیروی کار ماهر هستند (۱۳).

یکی از روش‌های حال حاضر تصفیه، روش‌های مبتنی بر تجزیه زیستی آلاینده‌های هیدروکربنی است. تحریک بیولوژیکی و افزایش میکروبی دو شکل اساسی از فرایند تصفیه زیستی بشمار می‌آیند. تحریک بیولوژیکی شامل فرایند افزودن نوترینت‌ها و اکسیژن به محیط و افزایش میکروبی شامل فرایند تلقیح یک یا چند گونه میکروارگانیزم خاص تغلیظ شده (با قابلیت تجزیه مولکول‌های سمی هدف) به محیط آلوده است (۱۴). افزودن خاک آلوده به لجن نفتی مناسب می‌تواند در شرایطی که میکروب کافی در سایت آلوده وجود نداشته و یا در صورت فقر جمعیت میکروبی بومی در منطقه آلوده، به عنوان یک گزینه مناسب در تصفیه آلاینده مورد نظر قرار گیرد (۱۵).

اگرچه گزارش‌های زیادی در مورد تصفیه زیستی هیدروکربن در دسترس است (۲۱-۱۶)، اما صنایع نفت همچنان در تلاش هستند تا لجن نفتی را به شیوه‌ای کارآمد با استفاده از فرایندهای زیست پالایی موجود دفع کنند. این می‌تواند به دلیل تولید مقدار کمتری از مولکول‌های زیستی در طول فرایند تخریب

استفاده شد. بدین ترتیب که میزان ۲ g نمونه خشک در بوته چینی ریخته و در کوره با دمای 550°C به مدت ۴ h قرار گرفت. پس از خاکستر شدن کامل، نمونه از کوره خارج، سرد و توزین شد (۲۴). درصد خاکستر و ماده آلی به ترتیب از معادله ۲ و ۳ محاسبه شد.

$$\text{خاکستر درصد باقیمانده} = \frac{W_0 - W_s}{a} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{خاکستر درصد باقیمانده} - 100 = \text{درصد ماده آلی} \quad (3)$$

در نهایت محاسبه میزان کربن آلی کل با استفاده از میزان ماده آلی بدست آمده و مطابق معادله ۴ صورت گرفت (۲۵).

$$\text{درصد ماده آلی} = \frac{\text{درصد ماده آلی}}{1.724} = \text{درصد کربن کل} \quad (4)$$

اندازه گیری میزان نیتروژن کل با روش کجدال انجام گرفت. برای این منظور، مقدار ۵ g از نمونه لجن نفتی وزن شد و در یک فلاسک کجدال ریخته شد. ۱۵ g کاتالیزور تجاری با نمونه مخلوط و ۲۰ mg اسید سولفوریک ۹۷ درصد به آن اضافه شد. این فلاسک در حرارت 380°C به مدت ۱ h قرار گرفت و پس از آنکه نمونه شفاف شد، این بدان معنا بود که ازت به حالت معدنی درآمده است. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق سرد شدند. بالن درون دستگاه کجدال قرار گرفت و انتهای لوله تقطیر نیز درون اندیکاتور قرار گرفت. دستگاه تا زمانی که ۱۰۰ تا ۱۵۰ mm از حجم محلول تقطیر شود، روشن ماند. پس از آن اندیکاتور جدا شد و به وسیله اسید سولفوریک ۱ N، تیتراژ تا رنگ اندیکاتور از سبز به قرمز تغییر کند. حجم اسید سولفوریک مصرفی اندازه گیری شد و بوسیله آن درصد ازت کل محاسبه شد (۲۶). اندازه گیری میزان فسفر کل لجن نفتی با روش رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. ابتدا عصاره گیری به روش خاکستر خشک انجام شد. بدین ترتیب که ۱ g نمونه خشک شده درون بوته چینی و در کوره با دمای 550°C به مدت ۴ h قرار گرفت. پس از خارج کردن نمونه از کوره و سرد شدن آن، در ۱۰ mL اسید کلریدریک ۳ N حل شد. سپس روی

باشد و مدت زمان طولانی (۴۰ تا ۲۴۰ روز) که برای تجزیه هیدروکربن‌های موجود در لجن طول می‌کشد. علاوه بر این گزارش‌های بسیار کمی در مورد تصفیه زیستی هیدروکربن‌های موجود در لجن نفت موجود است (۲۲).

از این‌رو، نیاز به یک فرایند جایگزین برای تصفیه زیستی لجن نفت به روشی کارآمد و در مدت زمان کوتاه همواره وجود دارد. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی پتانسیل خاک آلوده به نفت در تغییر شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های لجن نفتی

نمونه‌های واقعی لجن نفتی پس از تخلیه این لجن‌ها از کف مخزن نفت خام یکی از پالایشگاه‌های استان تهران برداشته شد و در شرایط خنک (دمای 4°C) به آزمایشگاه منتقل گردید. نمونه‌های لجن نفتی جمع‌آوری شده پس از انتقال به آزمایشگاه الک شدند تا ذرات بزرگ و نامطلوب جداسازی گردند. جهت همگن سازی نمونه‌های لجن نفتی قبل از آنالیزهای لازم ابتدا این نمونه‌ها در یک مخزن هموژنایزر آماده سازی گردید.

شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لجن نفتی

برای اندازه گیری میزان رطوبت لجن نفتی، مقداری از نمونه (W_0) به مدت ۲۴ h در آون در دمای 80°C تا 90°C قرار گرفت و بعد از سرد شدن تا دمای اتاق دوباره توزین شد (W_s). درصد رطوبت از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{W_0 - W_s}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

جهت اندازه گیری میزان pH لجن نفتی، براساس مطالعه González و همکاران (۲۰۱۱) اقدام شد (۲۳)، براساس مطالعه، حدود ۱۰ g از لجن نفتی خشک شده با ۱۰۰ mL آب مقطر ۲ بار تقطیر مخلوط شد و سپس به مدت ۲۴ h برای رسیدن به تعادل در محیط قرار داده شد. پس از آن، با استفاده از دستگاه pH متر دیجیتال این مخلوط مورد اندازه گیری قرار گرفت. برای محاسبه میزان کربن آلی کل، ابتدا میزان ماده آلی محاسبه شد. برای این کار، از روش کاهش در اثر سوختن

غلظت‌های TPH نیز بصورت معادله ۵ محاسبه شدند:

$$Cs = (Cc \times Vs \times D) / Ws \quad (5)$$

Cs = غلظت TPH در نمونه بر حسب mg/kg

Cc = غلظت TPH در حلال بر حسب mg/L

Vs = حجم حلال نهایی بر حسب L

D = فاکتور رقت به غلظت

Ws = وزن نمونه بر حسب kg

جهت اندازه‌گیری آهن، آلومینیوم، مس، پتاسیم، نیکل، وانادیوم، روی، سدیم و کلسیم در نمونه‌های لجن نفتی، از روشی که توسط Duyck و همکاران (۲۰۰۲) برای تعیین عناصر کمیاب در نفت و محصولات آن بر پایه کاربرد طیف سنجی جرمی پلازما (ICP-MS) پس از انحلال نمونه در تولوئن و نبولاسیون اولتراسونیک متعاقب آن، استفاده شد (۲۸).

— جداسازی کنسرسیون مناسب میکروبی

جهت تهیه کنسرسیون مناسب میکروبی، خاک آلوده به نفت از اطراف پالایشگاه جنوب تهران جداسازی و در شرایط استاندارد و بصورت دمای پایین به آزمایشگاه منتقل گردید. به منظور یافتن گونه‌های دارای کارایی بالا در حذف ترکیبات نفتی، یک نمونه خاک نفتی از محیط اطراف پالایشگاه و یک نمونه کود مرغی (یکی از مرغداری‌های جنوب تهران) تهیه شد. سپس ۱۰۰ g از هر یک از نمونه‌های خاک نفتی و کود مرغی در ۵۰۰ mL از محیط کشت مایع مینیمال در pH برابر با ۷/۸ (۲۹) (جدول ۱) ریخته و با سرعت دورانی ۱۵۰ RPM به مدت ۱۰ h توسط انکوباتور شیکر در دمای ۳۵ °C قرار گرفتند.

هیتر و در زیر هود گرما داده شد تا بخار سفید رنگ از آن خارج شود. در آخر محلول از روی کاغذ صافی عبور داده و به حجم ۵۰ mL رسانده شد (۲۷).

جهت اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی TPH، از روش استاندارد Gravimetric Method (SARA Method) استفاده شد. در این روش ابتدا مقدار مشخصی از نمونه لجن نفتی (۵۰ mL) وزن گردید و در ارلن اول تخلیه شد و بعد میزان ۱۰۰ mL حلال به نسبت ۱:۱ آن هگزان و دی کلرومتان به آن اضافه و وزن مجموع محاسبه گردید. بعد از تقطیر در قیف دکانتور ۵ mg کلرور سدیم و همچنین اسید سولفوریک ۱۸ N افزوده شد. پس از آن به مدت ۲ min محتویات قیف مخلوط شد تا حلال تمام ترکیبات نفتی را در خود حل نماید. سپس قیف بدون حرکت بر روی پایه قرار گرفت تا دو فاز در قیف تشکیل گردد. پس از خروج آب و محاسبه وزن این قسمت، بخش فوقانی که حاوی حلال است برای اطمینان از تخلیه کامل آب از تیوسولفات سدیم عبور داده شد. نمونه استحصالی بعد از کسر وزن حلال به صورت روغن و گریس کل (TOG) گزارش شد. TOG تمام هیدروکربن‌های قطبی و غیر قطبی را شامل می‌شود، برای محاسبه TPH که هیدروکربن‌های غیر قطبی را در بر می‌گیرد، نمونه فوق از ستون سیلیکاژل عبور داده شد و میزان TPH محاسبه گردید. تمام نمونه‌ها شامل نمونه‌های واقعی حاصل از راکتور، نمونه‌های کنترل و نمونه‌های شاهد در یک سری به ترتیب آنالیز شدند. غلظت نمونه‌ها با مقایسه غلظت نمونه (سطح پیک زیرمنحنی) با منحنی‌های استاندارد تهیه شده در قبل مقایسه و نتیجه بر حسب mg/L گزارش شد. در نهایت،

جدول ۱- ترکیب محیط کشت مایع مینیمال

مقدار	نام ترکیب
۰/۸ g	Crude oil
۰/۰۲۳ g	K ₂ HPO ₄
۰/۰۱۸ g	KH ₂ PO ₄
۰/۳۰۸ g	NH ₄ CL
۹۸۵ mL	Tap water

تهران به آزمایشگاه منتقل شد و از یک توری پارچه‌ای با قطر منافذ ۲ mm عبور داده شد تا مواد معلق درشت حذف شوند. لجن فعال به مدت ۲ h در حالت سکون قرار داده شد تا جامدات لجن از سوپرناتانت فوقانی جدا شود. سپس ۱۰ L از لجن فعال ته نشین شده (MLSS = ۱۳ g/L) به همراه سوپرناتانت مربوط به خاک‌های نفتی و کود مرغی بعلاوه ۲ L از نوترینت‌های مورد نیاز (محیط کشت مینیمال) در راکتور خودهی تخلیه شدند. راکتور خودهی در واقع یک مخزن ۲۰ L بود که به یک همزن مکانیکی قابل تنظیم با سرعت اختلاط ۴۰ RPM مجهز بود.

– بررسی شاخص‌های تجزیه پذیری لجن نفتی

در این مطالعه، جهت بررسی شاخص‌های تجزیه کنندگی کنسرسیون میکروبی جدا شده، فاکتورهایی از قبیل تاثیر زمان بر حذف TPH، تاثیر غلظت‌های مختلف TPH بر حذف TPH، نرخ تجزیه بیولوژیکی TPH، سرعت ویژه مصرف TPH مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها

نتایج بدست آمده از آزمایشات تعیین میزان مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه لجن نفتی مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ نمایش داده شده است.

در این محیط کشت تنها منبع کربن آلی در دسترس برای میکروارگانیسم‌ها نفت خام بود. پس از ۳۰ min ته نشینی، ۱۶۷ mL از سوپرناتانت به هر یک از نمونه‌های فوق به عنوان بذر میکروبی به راکتور خودهی اضافه شد. برای جداسازی و تکثیر گونه‌های تجزیه‌های نفت خام، توسط لوپ استریل یک نمونه از مابقی سوپرناتانت نمونه‌های فوق برداشته شده و بر روی پلیت‌های حاوی محیط کشت مینیمال آگار (حاوی ترکیبات موجود در جدول ۱ علاوه بر ۱۵ g آگار) کشت داده شد. پلیت‌ها در دمای ۲۵ °C به مدت ۴ روز انکوبه شدند. سپس از ناحیه ۴ هر یک از پلیت‌ها یک کلونی برداشته و به پلیت جدید منتقل گردید و این کار تا به دست آوردن تک کلنی خالص چند بار دیگر تکرار شد. سپس کلنی به دست آمده در زیر هود میکروبی و تحت شرایط استریل بر روی محیط نوترینت آگار کشت داده شد.

– آماده سازی و خودهی میکروب‌های موجود در لجن فاضلاب برای تامین جمعیت باکتریایی مناسب جهت تصفیه زیستی هیدروکربن‌های نفتی، علاوه بر باکتری‌های تجزیه کننده نفت خام که از خاک‌های نفتی و کود مرغی جدا شده بودند از باکتری‌های موجود در لجن فاضلاب نیز استفاده شد. برای این منظور مقداری از لجن برگشتی تصفیه خانه فاضلاب جنوب

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی لجن نفتی

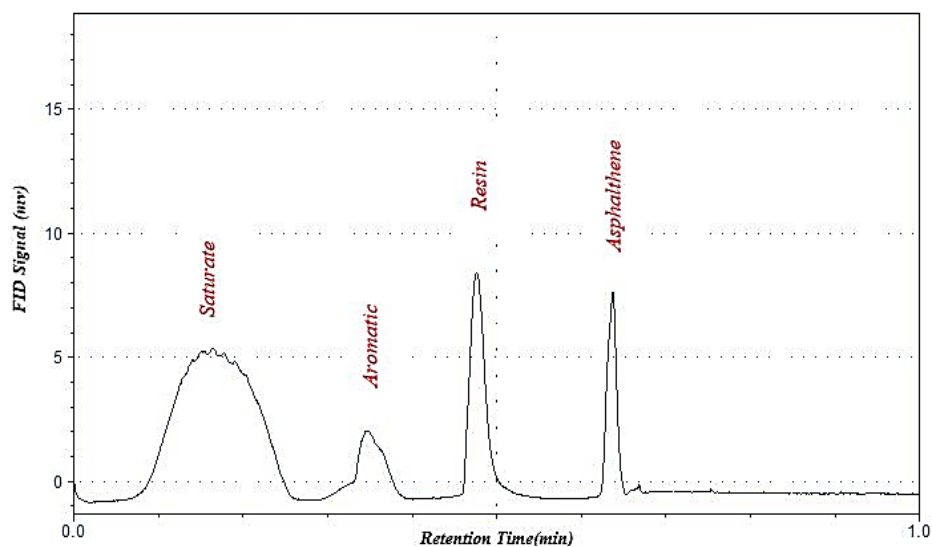
پارامتر	واحد	میانگین	انحراف معیار
رطوبت	درصد	۲۱/۵	۱/۷۵
pH	-	۶/۹۴	۰/۴۵
کربن آلی	درصد	۳۲/۶۵	۱/۹۸
نیتروژن	درصد	۰/۲۱	۰/۰۱
فسفر	درصد	۰/۰۸	۰/۰۰۲
هیدروکربن کل	درصد	۲۷/۳	۱/۸۴
جامدات	درصد	۷/۸	۰/۳۲
روغن و گریس کل (TOG)	درصد	۲/۵	۰/۱۱
چگالی	kg/m ³	۱۰۰۳	-

۳ نشان داده شده است. براساس یافته‌های جدول ۳، کلسیم با میانگین وزنی $2921/31 \text{ mg/kg}$ وزن لجن بیشترین عنصر و وانادیوم با $19/5 \text{ mg/kg}$ وزن لجن، کمترین جز عنصری لجن نفتی این مطالعه بود.

همانطور که در جدول ۲ ملاحظه می‌گردد نمونه لجن نفتی مورد استفاده حاوی TOG بالایی که متشکل از مجموع هیدروکربن‌های قطبی و غیر قطبی است تشکیل شده است. نتایج آنالیز عنصری نمونه لجن نفتی مورد پژوهش در جدول

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری لجن نفتی

پارامتر	میانگین (mg/kg)
آهن	$586/37 \pm 2$
آلومینیوم	$924/11 \pm 33$
مس	$155/7 \pm 11$
پتاسیم	$524/11 \pm 66$
نیکل	$21/03 \pm 0/8$
وانادیوم	$19/57 \pm 5$
روی	$19/133 \pm 6$
سدیم	$77/8 \pm 6$
کلسیم	$2921/31 \pm 66$



شکل ۱- انواع ترکیبات TPH در نمونه لجن نفتی

پیچیده موجب کندی در فرایندهای تصفیه زیستی می‌گردند. حداکثر TPH سنجش شده در نمونه‌های لجن نفتی در این تحقیق زیر 300 mg/g و در اکثر نمونه‌ها برابر 280 mg/g بدست آمد. همچنین، میزان ترکیبات TPH در نمونه لجن نفتی بر حسب درصد، در جدول ۴ نشان داده شده است.

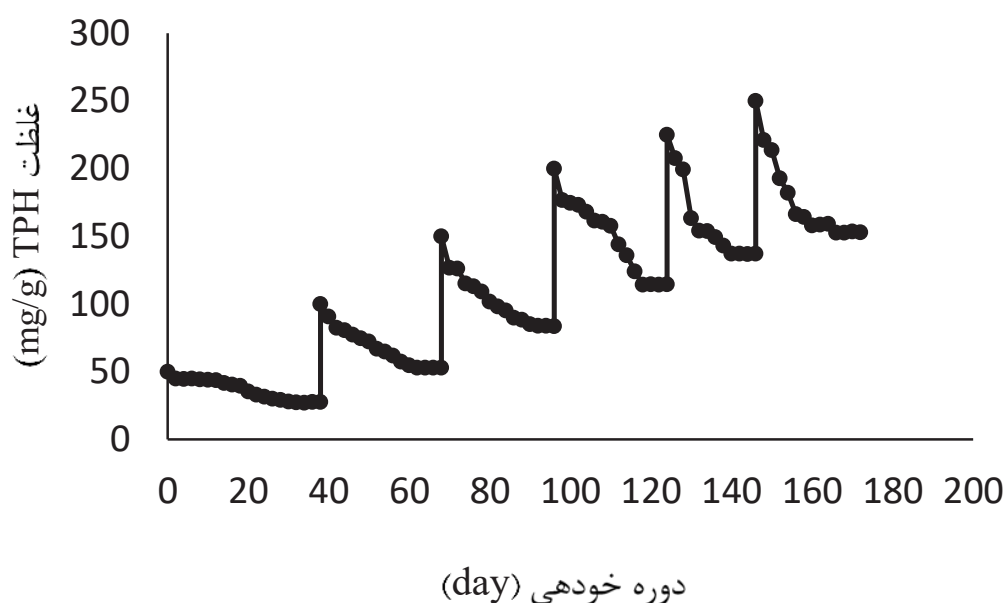
انواع ترکیبات موجود در لجن نفتی این مطالعه، در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نمونه لجن نفتی در این مطالعه حاوی فرکشن‌های سنگین (آسفالتن‌ها و رزین‌ها) بود. حضور فرکشن‌های سنگین به علت قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین با توجه به ساختار

جدول ۴- میزان ترکیبات TPH در نمونه لجن نفتی

نوع ترکیبات	آروماتیک‌ها	رزین‌ها	آسفالتن‌ها	ترکیبات اشباع
مقدار (درصد)	۱۵/۲	۱۰/۹	۳/۴۵	۷۰/۴۵

تقسیم کرد. نمودار ۱، تغییرات TPH در طول دوره خودهی در جریان ناپیوسته را نمایش می‌دهد. براساس این نمودار، کل دوره خودهی ۱۷۲ روز طول کشید. در طول دوره خودهی به تدریج غلظت TPH افزایش یافت.

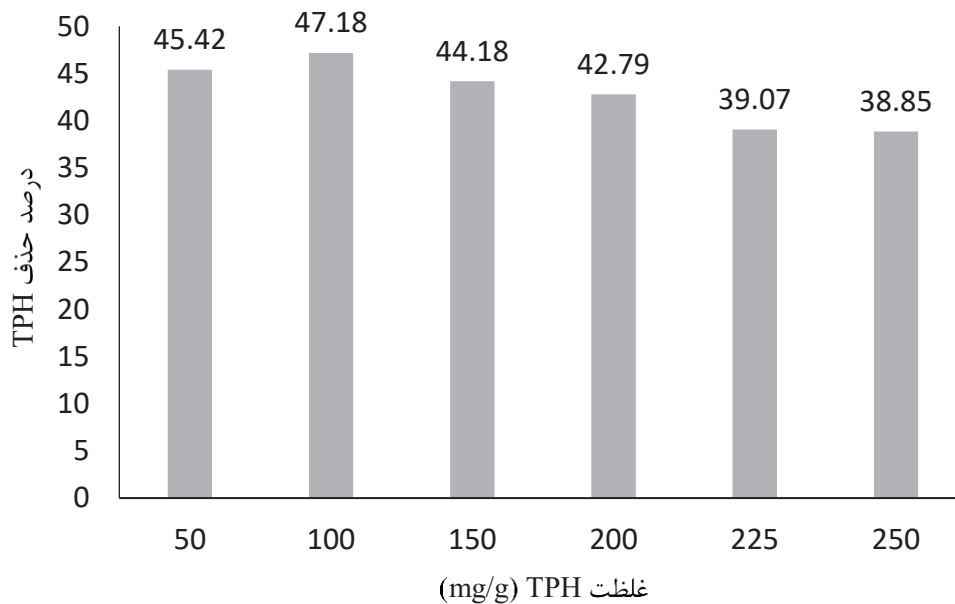
در سطح مولکولی، TPH به عنوان یک ترکیب آلی پیچیده در نظر گرفته می‌شود زیرا از گروه‌های مولکولی مختلفی تشکیل شده است. بسته به قطبیت و اندازه، آنها را می‌توان به اشباع (saturate)، معطر (aromatic)، رزین (resin) و آسفالتن (asphaltene) (SARA)



نمودار ۱- پروفایل تغییرات TPH در طول دوره خودهی

غلظت‌های کمتر از ۲۰۰ mg/g میانگین حذف TPH بالای ۴۰ درصد است. میانگین راندمان در غلظت TPH از ۵۰ به ۱۰۰ mg/g سیر افزایشی داشته و بعد از این افزایش غلظت روند نزولی داشته است.

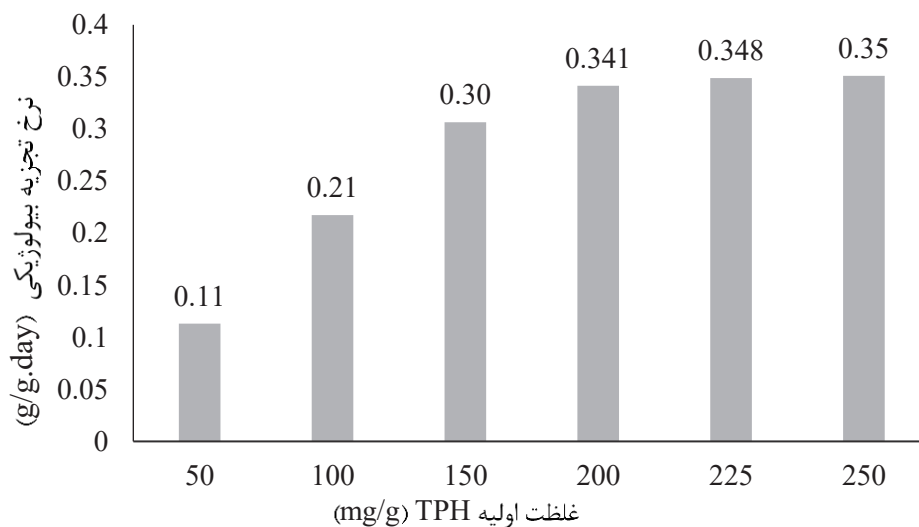
نمودار ۲ میانگین حداکثر راندمان در شرایط پایدار (تغییرات راندمان حداقل) در کاهش TPH با غلظت‌های مختلف از ۵۰ تا ۲۵۰ mg/g با تواتر نمونه برداری هر ۲ روز یک بار را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار ۲ ملاحظه می‌شود، در



نمودار ۲- میانگین حذف TPH در غلظت‌های مختلف

سطح TPH در محیط، نرخ تجزیه بیولوژیکی نیز افزایش یافت.

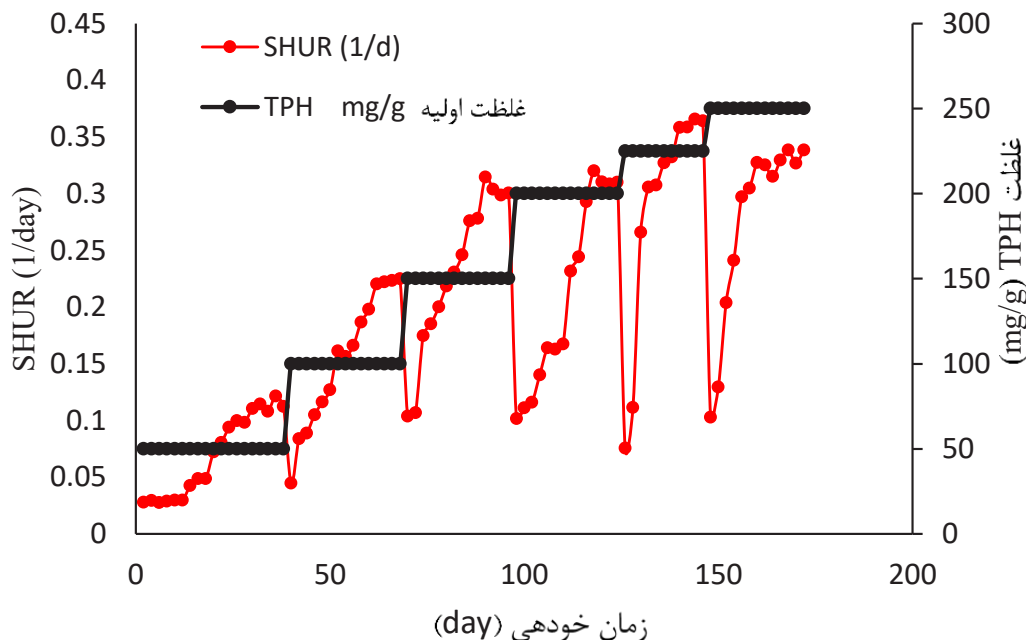
نمودار ۳ نرخ تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن‌های نفتی طی دوره خودهی را نمایش می‌دهد. براساس نمودار ۳، با افزایش



نمودار ۳- نرخ تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن‌های نفتی در دوره خودهی

(SHUR) بود. این شاخص در نمودار ۴ نمایش داده شده است.

شاخص دیگر، شاخص سرعت ویژه مصرف هیدروکربن‌های نفتی



نمودار ۴- سرعت ویژه مصرف هیدروکربن‌های نفتی در دوره خودهی در غلظت‌های مختلف

با ۵۸۶۲، ۲۹۲۱ و ۵۲۴ mg/kg بود که بیشترین جزء عنصری را در لجن نفتی این مطالعه تشکیل می‌دادند. در کنار حضور عمده هیدروکربن‌ها، ترکیبات غیر هیدروکربنی نیز در مقادیر متفاوت نیز وجود دارند که ممکن است به دلیل تخلیه بدون تصفیه لجن در محیط مشکلات عمده‌ای را ایجاد نمایند. همچنین در تصفیه زیستی لجن نفتی نیز اختلال ایجاد نمایند. این ترکیبات نظیر ترکیبات آلی، اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار و همچنین ترکیبات آلی فلزی هستند که دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌ها را در بر می‌گیرند. اکثر فلزات سنگین دارای تاثیر تجمعی بوده و خطرناک هستند غلظت فلزات در رسوبات نفتی حاصل از پالایشگاه‌های پتروشیمی بطور کلی ۷-۸۰ mg/kg برای روی (Zn)، ۳۲ تا ۱۲۰ mg/kg برای مس (Cu)، ۱۷ تا ۲۵ mg/kg برای نیکل (Ni) بیان

بحث

این مطالعه با هدف بررسی پتانسیل خاک آلوده به نفت در تغییر شاخص‌های تجزیه پذیری زیستی لجن نفتی انجام شده است. نتایج بدست آمده از آزمایشات تعیین میزان مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه لجن نفتی مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ نمایش داده شده است. براساس این نتایج، میزان کربن آلی و نیتروژن در نمونه‌های لجن در مطالعه حاضر به ترتیب برابر با ۳۲/۶۵ و ۰/۲۱ درصد بود. در مطالعه Huang و همکاران (۲۰۱۵)، مقادیر میزان کربن و نیتروژن لجن نفتی به ترتیب ۵۲/۱ و ۰/۳ گزارش شده است (۳۰). همچنین، نتایج آنالیز عنصری نمونه لجن نفتی مورد پژوهش در جدول ۳ نشان داده شده است. براساس نتایج این جدول، میانگین وزنی عناصر آهن، کلسیم و پتاسیم به ترتیب

شده است. این احتمال وجود دارد که غلظت بسیار بالایی از فلزات سنگین را بتوان در رسوبات نفتی مشاهده کرد. به عنوان مثال غلظت فلزات در رسوبات نفتی پالایشگاه‌ها در مطالعات اخیر 1299 mg/kg برای روی، 60200 mg/kg برای آهن، 500 mg/kg برای مس و 480 mg/kg برای نیکل گزارش شده است (۳۱، ۳۲). همانطور که در جدول ۳ بیان شده است در این پژوهش میزان کلسیم و آهن بالای 1000 mg/kg ، میزان آلومینیوم، مس و پتاسیم بین ۱۰۰ تا 1000 mg/kg و نیکل، وانادیوم، روی و سدیم کمتر از 100 mg/kg محاسبه گردید. در فرکشن‌های سنگین‌تر محصولات نفتی همچون رزین‌ها و ترکیبات آسفالتن‌اتم‌های فلزی همچون نیکل و وانادیوم پیدا می‌شوند که میزان آنها کمتر از 100 mg/kg است. وجود مواد سمی با غلظت بالا و دفع نامناسب رسوبات نفتی به زمین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی که خاک دریافت کننده را مختل کرده و منجر به تغییرات ساختاری در خاک می‌شوند (۳۳). رسوبات نفتی خاک را آلوده کرده و ممکن است موجب تغذیه ناکافی آن شده و مانع از رویش دانه‌ها شده و رشد محدود گیاهانی که با خاک تماس دارند را موجب می‌شود (۳۴). همچنین، میانگین وزنی فلزات سنگین سمی کادمیوم و کروم در نمونه لجن، کمتر از حد تشخیص دستگاه ($0/0001 \text{ mg/g}$) تشخیص داده شدند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که لجن نفتی مورد مطالعه، به دلیل غلظت کم فلزات سنگین سمی، ممانعت کمتری را در فرایند رشد و متابولیت سلولی کنسرسیون میکروبی داشته است. این نتیجه با مرور نتایج مطالعات گذشته که نشان داده است که فلزات سنگین در سطوح مضر با تجزیه اسیدهای آمینه که از ساخت پیوندهای متصل به فلزات سنگین و گروه‌های سولفیدریل بوجود می‌آیند مانعی برای فرایندهای متابولیکی میکروارگانیسم بشمار می‌آید (۳۵)، مورد تایید قرار می‌گیرد. همچنین، وجود غلظت بالایی از کاتیون‌های آهن و کلسیم و پتاسیم از دیگر جنبه‌های تسهیل‌گر در رشد و متابولیت سلولی میکروارگانیسم‌هاست. چرا که در مطالعات *in vitro* این نکته نشان داده شده است که تحریک زیستی مصرف

هیدروکربن‌های نفتی توسط کشت‌های خالص میکروارگانیسم‌های هالوفیلیک از طریق اصلاح محیط با کاتیون‌های کلسیم و آهن (۳۶) و ویتامین‌های خالص مورد تایید قرار گرفته است (۳۷). علاوه بر این، Al-Mailem و همکاران (۲۰۱۷) نشان دادند که حضور کاتیون‌های غیرسمی در رشد باکتری‌های تجزیه کننده ترکیبات نفتی بسیار موثر است و علاوه بر آن، آهن سه ظرفیتی و دو ظرفیتی کلسیم و منیزیم در تحریک رشد میکروبی و حذف ترکیبات نفتی از کاتیون‌های یک ظرفیتی موثرتر هستند (۳۸). اهمیت حضور عناصر ریزمغذی ضروری (آهن، منگنز، روی و مس) و مواد مغذی و حضور حداقلی عناصر سمی در خاک‌ها و لجن‌های نفتی، نکته دیگری است که در تعیین پتانسیل کاربرد آنها در کشاورزی می‌توان به آن پرداخت. در مطالعه Liu و همکاران (۲۰۰۹)، آنالیز عناصر فلزی در لجن روغن پس از استخراج کلروفرم بر روی نمونه‌های لجن نفتی انجام گرفت. براساس نتایج این مطالعه، کلسیم و آهن و آلومینیوم به ترتیب به میزان $8/75$ ، $5/16$ و $3/75$ درصد وزنی، به عنوان بیشترین عناصر فلزی موجود در لجن نفتی شناخته شدند. از طرفی دیگر، فلزات سمی کادمیوم، آرسنیک و کروم به ترتیب به میزان $0/0004$ ، $0/008$ و $0/015$ درصد وزنی، دارای کمترین توزیع عنصری در نمونه‌های لجن نفتی بودند (۳۹). مقادیر فلزات سنگین (Zn، Ni، Co، Cu، Cr، Cd، As) و همکاران (۲۰۰۹) با استاندارد لجن نفتی در مطالعه Liu و همکاران (۲۰۰۹) با استاندارد ثانویه کیفیت محیط زیست چین برای خاک‌ها (GB15618) مطابقت داشت. بنابراین اگر لجن نفتی به طور موثری مورد تصفیه قرار گیرد، می‌تواند از مواد معدنی موجود در آن با خیال راحت‌تری برای کشاورزی استفاده کرد. در مطالعه‌ای دیگر، Bellahcene و همکاران (۲۰۲۰) نشان دادند که لجن نفتی شامل سهم مهمی از کلسیم و برخی فلزات سنگین مانند Fe و Pb است که این عناصر جزو عناصر اصلی لجن نفتی بشمار می‌روند (۴۰). Jasmine و همکاران (۲۰۱۵) با تجزیه و تحلیل ICP-AES وجود فلزات سنگین مختلفی را در لجن نفتی نشان دادند. براساس نتایج آنالیز عنصری مطالعه آنها، آهن و کلسیم غالب‌ترین عناصر با غلظت بیش از

میزان بالای آروماتیک‌های سبک، اما در هیدروکربن‌هایی با میزان بالای آروماتیک‌های سنگین و قطبی و آسفالتین‌ها، این نرخ بشدت پایین بود (۴۷). هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک معمولاً مسئول حدود ۷۵ درصد از PHCs در لجن‌های نفتی هستند (۴۸). مرسوم‌ترین ترکیبات آنها از جمله آلکان‌ها، سیکلوآلکان‌ها، بنزن‌ها، تولوئن، زیلن‌ها، نفتالن، فنول و انواع هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (مانند مشتقات متیل شده فلئوئورین، فناترن، آنتراسن، کریسن، بنزوفلورئون و پیرین) هستند (۴۹). هیدروکربن‌های آسفالتیک (رزین‌ها و آسفالتین‌ها) شامل ترکیبی از مولکول‌های حلقوی آروماتیک به تعداد زیاد همراه با عناصر S، N و O که در مجموع بسیار سنگین بوده و غیراشباع هستند و فرمول عمومی مشخصی ندارند. یکی از اهداف اصلی در صنعت پالایش نفت، حذف ترکیبات آسفالتی و یا تبدیل آنها به مواد سبک‌تر است، چرا که حاوی هترو اتم‌هایی نظیر گوگرد و نیتروژن هستند که موجب مشکلاتی نظیر آلودگی، مسمومیت و خوردگی را موجب می‌شوند (۵۰، ۵۱). دسته دوم غالب از ترکیبات در مطالعه حاضر، ترکیبات آروماتیک‌ها بود. این ترکیبات نیز به سهولت تجزیه می‌گردند و آروماتیک‌های با وزن مولکولی کم نیز تبخیر می‌شوند. هر قدر وزن مولکولی و پیچیدگی ترکیبات آروماتیک افزایش یابد، میزان تجزیه آنها کمتر می‌شود. بنابراین سرعت تجزیه پلی آروماتیک‌ها کمتر از مونوآروماتیک‌ها است. آروماتیک‌هایی با ۵ حلقه یا بیشتر به راحتی مورد حمله میکروب‌ها قرار نمی‌گیرند و ممکن است به مدت طولانی در محیط باقی بمانند (۵۲، ۵۳). بنابراین با توجه به نتایج مطالعه حاضر می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های لجن به دلیل دارای بودن ترکیبات عمده اشباع و آروماتیک، می‌تواند برای تجزیه زیستی و استفاده در بیوراکتور مناسب باشد. نمودار ۱ تغییرات TPH در طول دوره خودهی در جریان ناپیوسته را نمایش می‌دهد. در مرحله خودهی، باکتری‌ها به صورت کومتابولیک و یا متابولیسم وابسته به رشد در تماس با این ترکیبات قرار گرفته تا بتوانند آنزیم‌های لازم برای تجزیه این ترکیبات را به دست آورند (۵۴). برخی از محققین معتقدند توانایی تولید آنزیم و میزان

۱۰۰۰ mg/kg بودند. غلظت منیزیم نیز نسبتاً زیاد بود (۶۲۲ mg/kg). عناصر Bi, As, Zn, Cu, Mn, Pb در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ mg/kg بودند، در حالی که Ni, Co, Cr, Cd و کمتر از ۲۰ mg/kg بود (۴۱). انواع و میزان ترکیبات TPH سنجش شده در نمونه‌های لجن نفتی در این تحقیق در شکل ۱ و جدول ۴ نشان داده شده است. براساس آنالیز SARA، بیشترین ترکیبات TPH در نمونه‌های لجن نفتی شامل ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها با میزان به ترتیب ۷۰/۴۵، ۱۵/۲، ۱۰/۹ و ۳/۴۵ درصد، بودند. همانطور که نتایج نشان داد، نمونه لجن نفتی این مطالعه، حاوی فرکشن‌های سنگین (آسفالتین‌ها و رزین‌ها) بود. مطالعات دیگر نشان داده‌اند که میزان ترکیبات اشباع درصد بیشتری از سایر ترکیبات را شامل می‌شود. مطالعات مشابهی محدوده میزان آلکان‌ها، آروماتیک‌ها، آسفالتین‌ها و رزین‌ها را به ترتیب ۴۰-۵۲ درصد، ۳۱-۲۸ درصد؛ ۸-۱۰ درصد و ۷-۲۲ درصد گزارش نموده‌اند (۴۲، ۴۳). مطالعه Zhang و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد که تخریب زیستی اشباع و آروماتیک، مهمترین مرحله در فرایند حذف TPH ترکیبات نفتی است (۴۴). حضور این فرکشن‌های سنگین به علت قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین با توجه به ساختار پیچیده، موجب کندی در فرایندهای تصفیه زیستی می‌گردند (۴۵). مقادیر ترکیبات اشباع و آروماتیک‌ها در مطالعه حاضر مشابه بود با مقادیر بدست آمده در مطالعه Varjani و همکاران (۲۰۲۰) (به ترتیب ۷۷/۹ درصد و ۱۶/۵ درصد) (۴۵)، ولی بیشتر از مقادیر اندازه گیری شده در مطالعه Bellahcene و همکاران (۲۰۲۰) (به ترتیب ۵۲ درصد و ۲۶ درصد) (۴۰)، EL-Hefnawy و همکاران (۲۰۲۰) (به ترتیب ۲۰/۱۸ درصد و ۳۰/۸۵ درصد) (۴۶)، Zhang و همکاران (۲۰۱۷) (به ترتیب ۵۵ درصد و ۱۷ درصد) (۴۴)، بود. Hu و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند که خصوصیات هیدروکربن‌های نفتی همچنین می‌تواند بر کارایی تخریب زیستی تأثیر بگذارد. آنها گزارش نموده‌اند که نرخ تخریب زیستی لجن نفتی در نسبت‌های بالای ترکیبات اشباع به آلکان، بسیار بالا است و بدنال آن در هیدروکربن‌هایی با

برداری در بیوراکتورها بوده‌اند. در مطالعه‌ای که Aghapour و همکاران (۲۰۱۵) در حذف هیدروکربن‌های نفتی از نفتاب انجام دادند نتایج نشان داد که نرخ تجزیه بیولوژیکی با افزایش زمان خودهی در راکتورهای بیولوژیکی و افزایش غلظت TPH روند افزایشی دارد در این مطالعه برای غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ mg/L به ترتیب روند افزایشی ۰/۲۶، ۰/۳۶، ۰/۶۱ و ۰/۹۹ TPH به ازای هر گرم بیومس در روز محاسبه گردید (۵۸). که این روند در مطالعه حاضر نیز مشاهده شد در غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰ mg/g ترتیب این شاخص برابر با ۰/۱۱، ۰/۲۱، ۰/۳۰، ۰/۳۴۱، ۰/۳۴۸ و ۰/۳۵ بود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، حذف TPH از لجن نفتی با استفاده از فرایند تجزیه زیستی در بیوراکتور هوازی مورد مطالعه قرار گرفت. بعد از تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه لجن نفتی شامل میزان رطوبت، pH، کربن آلی کل، نیتروژن کل، فسفر کل، آنالیز عنصری، میزان TPH و نوع ترکیبات TPH نمونه‌های لجن واقعی نیز شناسایی شدند. در بخش بعد، کنسرسیوم میکروبی از خاک آلوده نفتی اطراف پالایشگاه نفت و کود مرغی، مورد جداسازی قرار گرفت. برای تامین جمعیت باکتریایی بیوراکتورها، علاوه بر باکتری‌های تجزیه کننده نفت خام که از خاک‌های نفتی و کود مرغی جدا شده بودند از باکتری‌های موجود در لجن فاضلاب نیز استفاده شد. سپس بیوراکتورهای مطالعه جهت مرحله خودهی میکروبی مورد طراحی و ساخت قرار گرفتند. در مرحله خودهی میکروبی، تاثیر زمان، غلظت اولیه، نرخ تجزیه بیولوژیکی TPH و سرعت ویژه مصرف TPH مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مطالعه نشان داد که غلظت پایین فلزات سنگین و سمی و بالا بودن عناصر مهمی مانند آهن در لجن نفتی این مطالعه، به عنوان فاکتورهای تسهیل‌گر فرایند تجزیه زیستی، می‌تواند تجزیه پذیر بودن لجن‌های نفتی مخازن نفت خام و توانایی کنسرسیوم میکروبی در حذف TPH را آشکار نماید. در نهایت، افزایش نرخ تجزیه TPH با افزایش غلظت

تولید این آنزیم‌های القایی توسط میکروارگانیسم‌ها با افزایش غلظت ترکیبات مقاوم بیشتر می‌شود (۵۵). در مطالعه حاضر، خودهی با غلظت نسبتاً زیادی از ۵۰ تا ۲۵۰ mg/g انجام شد. ۳۸ روز طول کشید تا باکتری‌ها بتوانند TPH ورودی با غلظت ۵۰ mg/g را با راندمان ۴۵/۴۲ درصد تجزیه نمایند و غلظت TPH را به زیر ۲۷/۴ mg/g برسانند. بعد از پایداری در این غلظت (حالت پایدار معمولاً به شرایطی اطلاق می‌گردد که تغییرات راندمان در طول یک هفته به کمتر از ۳ درصد برسد). سپس خودهی با افزایش غلظت TPH ورودی ادامه پیدا کرد تا اینکه باکتری‌ها توانستند غلظت ۲۵۰ mg/g را با راندمان ۳۸/۸۵ درصد به زیر ۱۵۲/۸ mg/g کاهش دهند. با افزایش غلظت TPH کارایی فرایند ابتدا به طور ناگهانی کاهش یافته و سپس به صورت آرام افزایش یافته و پس از چند روز به حالت پایدار رسیده است. کاهش ناگهانی ایجاد شده در راندمان حذف TPH به دلیل اثر بازدارندگی ترکیبات نفتی بر متابولیسم میکروبی موجود در راکتور است (۵۶). البته بطوری‌که قبلاً اشاره شد توانایی میکروارگانیسم‌ها نیز با افزایش غلظت ترکیبات در محیط اطراف آنها افزایش می‌یابد. بنابراین بعد از مدتی دوباره میکروارگانیسم‌ها با غلظت بالاتر خو گرفته و عمل تجزیه را انجام می‌دهند. علت انتخاب غلظت بالا در دوره خودهی، انجام یک غربالگری ابتدایی بود تا باکتری‌هایی که توان تولید آنزیم‌های القایی مورد نیاز برای تجزیه هیدروکربن‌های نفتی موجود در لجن نفتی را دارند باقی بمانند و سایر باکتری‌ها از بین رفته و از سیستم خارج شوند. در این مطالعه مرحله خودهی ۱۷۲ روز طول کشید. نمودار ۳ نرخ تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن‌های نفتی طی دوره خودهی را نمایش می‌دهد. نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت TPH ورودی نرخ تجزیه بیولوژیکی TPH نیز افزایش یافت. علت این امر می‌تواند افزایش رشد و تولید مثل میکروبی‌های خودهی شده با هیدروکربن‌های نفتی باشد (۵۷). افزایش نرخ تجزیه TPH با افزایش غلظت TPH ورودی (۵ برابر افزایش غلظت) به وضوح تایید می‌کند که جمعیت میکروبی به خوبی با هیدروکربن‌های نفتی خودهی شده بودند و بذری مناسبی برای تجزیه TPH در شرایط بهره

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. این طرح دارای گواهی اخلاق با کد IR.IUMS.REC 1396.32112 است.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر از طرح تحقیقاتی با شماره ۳۲۱۱۲-۲۷-۰۳-۹۶ مصوب دانشگاه علوم پزشکی ایران استخراج شده است. بدینوسیله، نویسندگان این مقاله از حمایت‌ها و پشتیبانی‌های معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی ایران و کلیه عزیزانی که در اجرای این طرح همکاری داشته‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

TPH ورودی (۵ برابر افزایش غلظت) به وضوح تایید کرد که جمعیت میکروبی به خوبی با هیدروکربن‌های نفتی خودهی شده بودند و بذر مناسبی برای تجزیه TPH در شرایط بهره برداری تهیه شده بود. با توجه به محدودیت‌های مطالعه حاضر در عدم شناسایی کنسرسیوم میکروبی جداسازی شده از خاک آلوده نفتی و نیز عدم بررسی فعالیت دهیدروژناز میکروارگانیسم‌ها می‌توان به پژوهشگران پیشنهاد نمود که در مطالعات آتی با در نظر گرفتن این محدودیت‌ها نتایج بدست آمده را با نتایج این مطالعه تطبیق دهند. در پایان، با توجه به یافته‌های این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت ترکیب خاک آلوده نفتی و لجن فاضلاب شهری می‌تواند به عنوان یک تکنیک مناسب برای تصفیه لجن نفتی کف مخازن نگهداری نفت خام پیشنهاد گردد.

References

1. Ossai IC, Ahmed A, Hassan A, Hamid FS. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environmental Technology and Innovation*. 2020; 17:100526.
2. Zamanpour MK, Kaliappan RS, Rockne KJ. Gas ebullition from petroleum hydrocarbons in aquatic sediments: A review. *Journal of Environmental Management*. 2020;271:110997.
3. Varjani S, Pandey A, Upasani VN. Petroleum sludge polluted soil remediation: Integrated approach involving novel bacterial consortium and nutrient application. *Science of The Total Environment*. 2020; 763:142934.
4. Imam A, Suman SK, Ghosh D, Kanaujia PK. Analytical approaches used in monitoring the bioremediation of hydrocarbons in petroleum-contaminated soil and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*. 2019;118:50–64.
5. Rasit N, Idris A, Harun R, Wan Ab Karim Ghani WA. Effects of lipid inhibition on biogas production of anaerobic digestion from oily effluents and sludges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;45:351–8.
6. Zhang T, Liu Y, Zhong S, Zhang L. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts. *Chemosphere*. 2020;246:125726.
7. Johnson OA, Affam AC. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*. 2019;24(2):191–201.
8. Islam B. Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *International Journal of Chemical Sciences*. 2015;13(4):1584–602.
9. Taiwo EA, Otolorin JA. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction. *Petroleum Science and Technology*. 2009;27(8):836–44.
10. Befkadu AA, Chen Q. Surfactant-Enhanced Soil

- Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. *Pedosphere*. 2018;28(3):383–410.
11. Gong Z, Wang Z, Wang Z. Study on migration characteristics of heavy metals during oil sludge incineration. *Petroleum Science and Technology*. 2018;36(6):469–74.
 12. Sankaran S, Pandey S, Sumathy K. Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1998;33(5): 829-845.
 13. Suganthi SH, Murshid S, Sriram S, Ramani K. Enhanced biodegradation of hydrocarbons in petroleum tank bottom oil sludge and characterization of biocatalysts and biosurfactants. *Journal of Environmental Management*. 2018;220:87–95.
 14. Singh SN, Tripathi RD. *Environmental Bioremediation Technologies*. 1rd ed. Berlin: Springer; 2007.
 15. Reddy MV, Devi MP, Chandrasekhar K, Goud RK, Mohan SV. Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: microbial community analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;197:80–7.
 16. Koolivand A, Abtahi H, Parhamfar M, Saeedi R, Coulon F, Kumar V, et al. The effect of petroleum hydrocarbons concentration on competition between oil-degrading bacteria and indigenous compost microorganisms in petroleum sludge bioremediation. *Environmental Technology & Innovation*. 2022;26:102319.
 17. Christopher JM, Sridharan R, Somasundaram S, Ganesan S. Bioremediation of aromatic hydrocarbons contaminated soil from industrial site using surface modified amino acid enhanced biosurfactant. *Environmental Pollution*. 2021;289:117917.
 18. Feng L, Jiang X, Huang Y, Wen D, Fu T, Fu R. Petroleum hydrocarbon-contaminated soil bioremediation assisted by isolated bacterial consortium and sophorolipid. *Environmental Pollution*. 2021;273:116476.
 19. Wang Y, Wu S, Wang H, Dong Y, Li X, Wang S, et al. Optimization of conditions for a surfactant-producing strain and application to petroleum hydrocarbon-contaminated soil bioremediation. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2022;213:112428.
 20. Sun S, Su Y, Chen S, Cui W, Zhao C, Liu Q. Bioremediation of oil-contaminated soil: Exploring the potential of endogenous hydrocarbon degrader *Enterobacter* sp. SAVR S-1. *Applied Soil Ecology*. 2022;173:104387.
 21. Haque S, Srivastava N, Pal DB, Alkhanani MF, Almalki AH, Areeshi MY, et al. Functional microbiome strategies for the bioremediation of petroleum-hydrocarbon and heavy metal contaminated soils: A review. *Science of The Total Environment*. 2022;833:155222.
 22. Cerqueira VS, Hollenbach EB, Maboni F, Vainstein MH, Camargo FAO, Peralba M do CR, et al. Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures. *Bioresource Technology*. 2011;102(23):11003–10.
 23. González N, Simarro R, Molina MC, Bautista LF, Delgado L, Villa JA. Effect of surfactants on PAH biodegradation by a bacterial consortium and on the dynamics of the bacterial community during the process. *Bioresource Technology*. 2011;102(20):9438–46.
 24. Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*. 2001;25(1):101–10.
 25. Jerez S, Ventura M, Molina R, Pariente MI, Martínez F, Melero JA. Comprehensive characterization of an oily sludge from a petrol

- refinery: A step forward for its valorization within the circular economy strategy. *Journal of Environmental Management*. 2021;285:112124.
26. Wilson ML, Cortus S, Brimmer R, Floren J, Gunderson L, Hicks Kristin, Hoerner T, Lessl J, Meinen RJ, Miller RO, Mowrer J, Porter J, Spargo JT, Thayer B, Vocasek F. *Recommended Methods of Manure Analysis*. 2nd ed. Minnesota: University of Minnesota Libraries Publishing; 2022.
27. Arafa A, Farag S, Mahdaly MA, Badr MM. Biodegradation of petroleum industry oily sludge by bacterial consortium and its application in land farming. *Pakistan Journal of Biotechnology*. 2016;13(1):1–11.
28. Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira CL, Szatmari P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002;57(12):1979–90.
29. Wang Y, Zhang X, Pan Y, Chen Y. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(29):18681–4.
30. Huang Q, Wang J, Qiu K, Pan Z, Wang S, Chi Y, et al. Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(46):16077–85.
31. Da Rocha ORS, Dantas RF, Duarte MMB, Duarte MML, Da Silva VL. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157(1):80–5.
32. Roldán-Carrillo T, Castorena-Cortés G, Zapata-Peñasco I, Reyes-Avila J, Olguín-Lora P. Aerobic biodegradation of sludge with high hydrocarbon content generated by a Mexican natural gas processing facility. *Journal of Environmental Management*. 2012;95:S93–8.
33. Robertson SJ, McGill WB, Massicotte HB, Rutherford PM. Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. *Biological Reviews*. 2007;82(2):213–40.
34. Al-Mutairi N, Bufarsan A, Al-Rukaibi F. Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels. *Chemosphere*. 2008;74(1):142–8.
35. Singh B, Singh S, Kumar P. In-depth analyses of kinetics, thermodynamics and solid reaction mechanism for pyrolysis of hazardous petroleum sludge based on isoconversional models for its energy potential. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021;146:85–94.
36. Al-Mailem DM, Eliyas M, Radwan SS. Bioremediation of oily hypersaline soil and water via potassium and magnesium amendment. *Canadian Journal of Microbiology*. 2013;59(12):837–44.
37. Al-Mailem DM, Eliyas M, Radwan S. Enhanced bioremediation of oil-polluted, hypersaline, coastal areas in Kuwait via vitamin-fertilization. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014;21(5):3386–94.
38. Al-Mailem DM, Al-Deieg M, Eliyas M, Radwan SS. Biostimulation of indigenous microorganisms for bioremediation of oily hypersaline microcosms from the Arabian Gulf Kuwaiti coasts. *Journal of Environmental Management*. 2017;193:576–83.
39. Liu J, Jiang X, Zhou L, Han X, Cui Z. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):1208–15.
40. Bellahcene A, Hachemi M, Largeau J-F, Tarabet L, Burnens G, Khiari K, et al. Experimental Investigation on Petroleum Sludge Valorization into Fuel via Pyrolysis Process. *Waste and Biomass Valorization*. 2020; 12:2131–2143.
41. Jasmine J, Mukherji S. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading

- strains and reconstituted consortia. *Journal of Environmental Management*. 2015;149:118–25.
42. Mishra S, Jyot J, Kuhad RC, Lal B. In situ bioremediation potential of an oily sludge-degrading bacterial consortium. *Current Microbiology*. 2001;43(5):328–35.
43. Van Hamme JD, Odumeru JA, Ward OP. Community dynamics of a mixed-bacterial culture growing on petroleum hydrocarbons in batch culture. *Canadian Journal of Microbiology*. 2000;46(5):441–50.
44. Zhang Y, Zhao Q, Jiang J, Wang K, Wei L, Ding J, et al. Acceleration of organic removal and electricity generation from dewatered oily sludge in a bioelectrochemical system by rhamnolipid addition. *Bioresource Technology*. 2017;243:820–7.
45. Varjani S, Upasani VN, Pandey A. Bioremediation of oily sludge polluted soil employing a novel strain of *Pseudomonas aeruginosa* and phytotoxicity of petroleum hydrocarbons for seed germination. *Science of The Total Environment*. 2020;737:139766.
46. EL-Hefnawy ME, Atta AM, El-Newehy M, Ismail AI. Synthesis and characterization of imidazolium asphaltene poly (ionic liquid) and application in asphaltene aggregation inhibition of heavy crude oil. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):14682–94.
47. Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;261:470–90.
48. Ward O, Singh A, Van Hamme J. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2003;30(5):260–70.
49. Kriipsalu M, Marques M, Maastik A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2008;10(1):79–86.
50. Rondón M, Bouriat P, Lachaise J, Salager J-L. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. *Energy & Fuels*. 2006;20(4):1600–4.
51. Tavassoli T, Mousavi SM, Shojaosadati SA, Salehizadeh H. Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples. *Fuel*. 2012;93:142–8.
52. Kadri T, Rouissi T, Kaur Brar S, Cledon M, Sarma S, Verma M. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2017;51:52–74.
53. Kronenberg M, Trably E, Bernet N, Patureau D. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse. *Environmental Pollution*. 2017;231:509–23.
54. Jördening H-J, Winter J. *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*. 1rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2004.
55. Moreno-Andrade I, Buitrón G. Variation of the microbial activity during the acclimation phase of a SBR system degrading 4-chlorophenol. *Water Science and Technology*. 2004;50(10):251–8.
56. Marchand C, St-Arnaud M, Hogland W, Bell TH, Hijri M. Petroleum biodegradation capacity of bacteria and fungi isolated from petroleum-contaminated soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2017;116:48–57.
57. Farzadkia M, Ghorbanian M, Biglari H, Gholami M, Mehrizi EA. Application of the central composite design to optimization of petroleum hydrocarbons removal from oilfield water using advanced oxidation process. *Archives of Environmental Protection*. 2018; 44(4):22-30.
58. Aghapour Ali A, Moussavi SG, Yaghmaeian K. Application of ozone for the removal of catechol

from aquatic environment. Journal of Urmia University of Medical Sciences. 2015;26(7):561–70. (in Persian)



Investigation of the potential of oil-contaminated soil in changing the biodegradability indices of oil sludge

Mohsen Ansari¹, Mehdi Farzadkia^{1,2,*}

1- Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 06 April 2022
Revised: 02 July 2022
Accepted: 06 July 2022
Published: 12 September 2022

Keywords: Petroleum sludge, Soil, Microorganism, Biodegradation

ABSTRACT

Background and Objective: The high concentration of petroleum hydrocarbons, along with some other parameters such as aromatics, paraffin, naphthene, and heavy metals, has led to the sludge of oil sludge listed as hazardous materials with a specific source by the US Environmental Protection Agency. Therefore, the purpose of this study is to investigate the potential of oil-contaminated soil in changing the biodegradability indices of oil sludge.

Materials and Methods: Moisture, pH, total organic carbon, total nitrogen, total phosphorus, elemental analysis, and amount and type of TPH of oil sludge samples were identified. The microbial consortium was isolated from contaminated oil soil around the oil refinery and poultry manure. Finally, biodegradability indices of oil sludge were examined.

Results: The results showed that the amount of organic carbon and nitrogen in oil sludge samples were 32.65 and 0.21%, respectively. Also, iron, calcium, and potassium with 5862, 2921, and 524 mg/kg, respectively, were the most elemental components in petroleum sludge. According to the SARA analysis, the highest TPH compounds in oil sludge samples included saturated compounds, aromatics, resins, and asphaltene with 70.45%, 15.2%, 10.9%, and 3.45%, respectively.

Conclusion: According to the results of biodegradability indicators of oil sludge, it can be concluded that the isolated consortium can be proposed as a suitable tool for the treatment of petroleum sludge at the bottom of crude oil storage tanks.

*Corresponding Author:

farzadkia.m@iums.ac.ir

Please cite this article as: Ansari M, Farzadkia M. Investigation of the potential of oil-contaminated soil in changing the biodegradability indices of oil sludge. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(2):289-306.

