گیاه‌پالایی هیدروکربن‌های نفتی لجن فاضلاب پالایشگاه اصفهان

احمد رضا مللی[۱*]، محمد علی حاج عباسی[۲]، مجید افیونی[۲] و امیرحسین خوش‌گفتارمنش[۲]

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۹/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۱۱)

چکیده

لجن تولید شده در پالایشگاه‌ها از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشد. دفن کردن و سوزاندن لجن‌ها آثار خطرناکی بر محیط زیست و سلامت انسان می‌گذارد. بنابراین باید از روش‌هایی که سبب کاهش آثار سمی لجن حاوی مواد هیدروکربنی می‌شوند، استفاده نمود. به همین منظور در این پژوهش با استفاده از گیاهان، پالایش ترکیبات آلی لجن در خاک جهت کاهش یا حذف هیدروکربن‌های نفتی مورد آزمون قرار گرفت. لجن آبگیری شده واحد بازیافت آب پالایشگاه اصفهان ابتدا در هوا خشک شد. سپس به نسبت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی با دو خاک آهکی محمودآباد با بافت رسی (Typic Haplocalcids) و باغ‌پرندگان با بافت لوم‌سیلتی (Anthropic Torrifluvents) مخلوط شدند. به منظور آزمایش گیاه‌پالایی ۱۰۰ عدد بذر تال‌فسکیو (*Festuca arundinacea*) و اگروپایرون (*Agropyron Smithii*) هر یک جداگانه در گلدان‌های ۳ کیلوگرمی حاوی تیمارهای مختلف خاک‌های آلوده به لجن در سه تکرار به مدت ۵ ماه کشت شد. آبیاری به طور مرتب هر سه روز یک بار با اندازه‌گیری رطوبت به صورت وزنی، در حد ظرفیت مزرعه انجام شد. در پایان دوره کشت، عملکرد گیاهان و درصد کاهش کل هیدروکربن‌های نفتی ریزوسفر گیاهان تعیین شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد لجن تا سطح ۴۰ درصد میزان هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر گیاه تال‌فسکیو ۶۵ درصد کاهش یافت. در حالی‌که در ریزوسفر گیاه اگروپایرون با افزایش درصد لجن و در سطح ۳۰ درصد میزان ترکیبات نفتی ۵۵ درصد کاهش یافت. در مجموع سطح ۴۰ درصد لجن، عملکرد ریشه و اندام‌هوایی کمتری نسبت به سایر سطوح لجن در اگروپایرون و تال‌فسکیو داشت. تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر تال‌فسکیو و در سطح ۴۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ پرندگان بیشتر از سایر سطوح بود، اما عملکرد به دست آمده در این سطح بسیار پایین بوده و به دست آوردن سطح پوشش مناسبی از گیاه مشکل است. اما در کل عملکرد این گیاه در سطح ۲۰ درصد لجن مخلوط با خاک محمودآباد کاهش بسیار زیادی نسبت به شاهد نداشت و تجزیه هیدروکربن‌های نفتی نیز در این سطح نسبتا قابل قبول بود. بنابراین گیاه‌پالایی به وسیله این گیاه و در خاک محمود آباد در سطح ۲۰ درصد لجن و درخاک باغ‌پرندگان در سطح ۳۰ درصد لجن توصیه می‌شود. بیشترین مقدار تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر اگروپایرون، در سطح ۳۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان مشاهده شد. اما بیشترین عملکرد گیاه در سطح ۲۰ درصد لجن دیده شد. بنابراین گیاه‌پالایی به وسیله این گیاه در سطح ۲۰ و ۳۰ درصد لجن و ترجیحا مخلوط با خاک با بافت سبک‌تر توصیه می‌شود. این مطالعه نشان داد که ریزوسفر گیاه تال فسکیو در کاهش ترکیبات نفتی بیشترین اثر را داشته است و به نظر می‌رسد که گیاه‌پالایی در خاک‌های با بافت ریزتر می‌تواند با جذب و تثبیت ترکیبات سمی در سطوح بالاتری از ترکیبات آلاینده گیاه را در خود رشد و توسعه دهد.

واژه‌های کلیدی: گیاه‌پالایی، لجن فاضلاب پالایشگاه اصفهان، تال‌فسکیو، اگروپایرون، هیدروکربن‌های نفتی و خاک‌های آهکی

۱. به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و کارشناس گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
۲. به ترتیب اساتید و دانشیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: arm_melali@ag.iut.ac.ir

مقدمه

صنعت نفت و پتروشیمی در طول فرآیندهای پالایش مقادیر زیادی فاضلاب تولید می‌کنند. این فاضلاب‌ها ابتدا تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی شده و سپس پساب تصفیه شده برای مصارف کشاورزی و یا درخود سیستم به منظور خنک کننده سیستم‌ها استفاده می‌شوند(۱). طی فرآیند تصفیه پساب‌های آلوده، لجن‌هایی تولید می‌شود که حاوی مقادیر زیادی هیدروکربن‌های اشتقاقی شامل آلکان‌ها و پارافین‌ها، سیکلوآلکان‌های بلند و ترکیبات آروماتیک هستند (۱).

حذف فیزیکی آلاینده‌ها و شستشوی آنها به وسیله حلال‌ها از خاک، در کاهش آثار آلاینده‌ها بسیار مؤثر است، اما این روش‌ها پرهزینه می‌باشند. استفاده از بیورآکتور (Bioreactor) نیز مؤثر بوده اما برای این کار نیاز است که خاک آلوده از منطقه مورد نظر به رآکتور انتقال یابد. این فناوری نیز گران بوده و برای ریزجانداران خاک زیان‌آور است (۲۹). از روش‌های متداول کاهش آثار آلاینده‌های هیدروکربنی، زیست‌پالایی یا استفاده از جانداران برای حذف آلاینده‌های هیدروکربنی می‌باشد که به منظور کاهش آثار خطرناک این مواد استفاده می‌شود (۴ و ۲۰). در این روش خاک آلوده را با مواد اصلاح‌کننده مانند خاک غیرآلوده، مواد غذایی، کودها و غیره مخلوط کرده و سپس آنها را زیر و رو کرده یا شخم می‌زنند (Land farming). در این روش چون شرایط تجزیه مانند pH، رطوبت، میزان هوادهی و عوامل دیگر تجزیه آلاینده‌ها، در حد بهینه کنترل می‌شوند و هم‌چنین عمل هوادهی در حین انجام عملیات خاکورزی صورت می‌گیرد، فرآیندهای تجزیه، تغییر شکل و غیرمتحرک شدن آلاینده‌ها با سرعت بیشتری توسط ریزجانداران هوازی انجام می‌گیرد. زیر و رو کردن خاک محدودیت زیادی ندارد، ارزان قیمت بوده و امکان موفقیت آمیز بودن آن زیاد است (۱۶).

ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک تأثیر زیادی بر سرعت و میزان تجزیه آلاینده‌های نفتی به وسیله گیاه می‌گذارند (۱۴ و ۱۹). زیست‌پالایی ترکیبات آلی لجن نفتی به همراه زیر و رو کردن خاک در شرایط نیمه خشک توسط مارین و همکاران (۲۲) عملی و امکان‌پذیر شناخته شده است. آنها تجزیه زیستی به همراه زیر و رو کردن خاک را طی ۱۱ ماه در شرایط نیمه خشک انجام دادند. در این مدت ۸۰ درصد کل هیدروکربن‌های نفتی تجزیه و تخریب شد، به طوری که نیمی از این کاهش مربوط به ۳ ماه اول آزمایش بود.

گیاه‌پالایی یک فناوری عملی و کاربردی پالایش مکان‌های آلوده به این‌گونه آلاینده‌ها است (۹، ۱۹ و ۲۹). گیاه‌پالایی تکنیکی است که با استفاده از گیاهان و فرآیندهای گیاهی سعی در حذف، تجزیه یا تولید مواد کم خطرتر در خاک، آب، رسوبات و هوا را دارد. این تکنولوژی از نظر عدم دارا بودن برخی مشکلاتی که سایر روش‌های حذف آلاینده‌ها ایجاد می‌کنند و نیز از نظر اقتصادی بسیار کارآست. در این فناوری از گیاهان ویژه‌ای مانند درختان، درختچه‌ها و گونه‌های علفی برای پاکسازی (حذف، تجزیه یا تثبیت) مواد شیمیایی مضر و خطرناک در خاک استفاده می‌شود. به غیر از گیاهان، میکروارگانیسم‌هایی که در ریزوسفر زندگی می‌کنند نیز نقش مهمی در تجزیه مواد آلاینده‌های آلی دارند، و غالباً از این مواد به‌عنوان یک منبع کربن استفاده می‌کنند (۱۹ و ۳۴). در بسیاری از موارد حتی حضور فیزیکی گیاه می‌تواند شرایط خاک را بهبود بخشد. گیاه با افزایش استحکام خاکدانه‌ها و بهبود ساختمان خاک و هم‌چنین تغییر در هیدرولوژی خاک از طریق افزایش ظرفیت نگهداری آب و جلوگیری از فرسایش، این کار را انجام می‌دهد (۱۱، ۱۴ و ۱۹). هر چند گیاه‌پالایی آلاینده‌ها دارای مکانیزم پیچیده‌ای است، ولی در کل باعث کاهش ترکیبات آلی قابل دسترس می‌شود (۹ و ۱۸).

هاتچیسون و همکاران (۱۸) گیاه‌پالایی را به عنوان یک روش مفید برای تخریب هیدروکربن‌های نفتی لجن‌های تولید شده در صنایع نفت معرفی نمودند، به شرط این که زمان لازم برای استقرار و رشد گیاه در خاک و تجزیه بیولوژیک فراهم باشد. این پژوهشگران در آزمایش‌های گلخانه‌ای ۶ ماهه توانستند به طور متوسط ۴۹ درصدکل هیدروکربن‌های نفتی را

در خاک‌های آلوده مورد تجزیه قرار دهند. آنها بیشترین میزان تجزیه ترکیبات آلی را در ریزوسفر گیاه مرغ‌پنجه‌ای (*Cynodon dactylon*) ۸ درصد و تال‌فسکیو (*Festuca arundinacea*) ۶۲ درصد گزارش نمودند و به طور کلی تخریب کل هیدروکربن‌های نفتی در حضور گیاه ۱/۷ برابر تیمار شاهد به دست آمد.

سالانه مقادیر زیادی لجن در سیستم بازیافت پالایشگاه اصفهان تولید شده که حاوی ترکیبات آلی و معدنی سمی و خطرناک برای محیط زیست است و بنابراین پتانسیل آلوده‌کنندگی خاک را دارد. هم‌چنین با توجه به اطلاعات کم در مورد ویژگی‌های این لجن، استفاده از آن باید در شرایط خاص و کنترل شده مورد آزمون قرارگیرد. به همین منظور برای بررسی میزان کاهش یا حذف ترکیبات سمی و آلاینده لجن فاضلاب پالایشگاه اصفهان در خاک‌های آهکی، گیاه‌پالایی ترکیبات آلی لجن در دو خاک آهکی متفاوت با استفاده از گیاهان تال‌فسکیو و اگروپایرون مورد آزمون قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

الف) آماده سازی خاک

لجن آبگیری شده واحد بازیافت آب پالایشگاه اصفهان را پس از هوا خشک شدن، به نسبت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی با دو خاک از مناطق کشاورزی محمودآباد با رده‌بندی تیپیک هاپلوکلسید (Typic Haplocalcids) و باغ‌پرندگان اصفهان با رده‌بندی آنتروپیک توری‌فلوونتز (Anthropic Torrifluvents) مخلوط شدند. مخلوط خاک و لجن هر سه روز یک بار به وسیله بیلچه دستی به مدت سه هفته زیر و رو شد و آبیاری در حد ظرفیت مزرعه انجام گرفت. میانگین دمای روزانه طی این مدت ۳۲ درجه سانتی‌گراد و دوره روشنایی (نور مستقیم خورشید) به تاریکی ۱۰ به ۱۴ ساعت بود. سپس برخی ویژگی‌های این خاک‌های آلوده شده مانند pH خاک در گل اشباع با استفاده از pH متر (۲۴)، هدایت الکتریکی در عصاره۱ به ۵ به وسیله دستگاه هدایت‌سنج متر اهم (۲۴)، چگالی ظاهری با استفاده از استوانه با حجم معین (۲۴)، رطوبت ظرفیت مزرعه با استفاده از دستگاه صفحه فشاری در فشار ۰/۱ اتمسفر (۲۴)، درصد کربن آلی به روش اکسیداسیون تر واکلی بلاک (۲۴)، تنفس میکروبی با اندازه‌گیری میزان CO_2 تولید شده توسط خاک با تیتراسیون اسید و باز (۲۵) و درصد هیدروکربن‌های نفتی به روش شماره۸۱۰۰ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (۱۰) اندازه‌گیری شد. غلظت کل عناصر آهن، روی، مس، منگنز، نیکل، سرب، کادمیوم، کبالت و کروم، به روش ۳۰۵۰B سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (با هضم به وسیله اسید نیتریک ۶ مولار) اندازه‌گیری شد (۲۳). برای تعیین مقدار قابل دسترس عناصر، با استفاده از محلول ۰/۰۰۵ مولار DTPA از خاک عصاره‌گیری شد (۸). غلظت عناصر در عصاره‌های حاصل، توسط دستگاه جذب اتمی مدل پرکین المر مدل A۲۰۰ تعیین شد. کلسیم، منیزیم، پتاسیم، سدیم و فسفر به فرم قابل دسترس، کربنات کلسیم معادل (آهک) به روش تیتراسیون و گچ به روش استون در نمونه‌های خاک و لجن اندازه‌گیری شد (۸).

ب) آزمایش گیاه‌پالایی

از خاک‌های تیمار شده با لجن برای آزمایش گیاه‌پالایی با استفاده از گیاهان تال‌فسکیو و اگروپایرون در دو خاک آهکی استفاده شد. به این منظور ۱۰۰ عدد بذر تال‌فسکیو و اگروپایرون هر یک جداگانه در گلدان‌های ۳ کیلوگرمی حاوی تیمارهای مختلف خاک‌های آلوده به لجن در سه تکرار به مدت ۵ ماه کشت شد. آبیاری به طور مرتب هر سه روز یک بار با اندازه‌گیری رطوبت به صورت وزنی، در حد ظرفیت مزرعه انجام شد. در پایان دوره کشت، اندام‌هوایی گیاهان، ریشه و خاک اطراف آن (ریزوسفر) با دقت نمونه‌برداری شد. نمونه‌های خاک ریزوسفر ابتدا هوا خشک شده و سپس برای انجام آزمایش‌های هیدروکربنی استفاده شد. برای تعیین عملکرد وزن خشک ریشه و اندام هوایی، گیاهان به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

ج) تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در خاک و لجن

برای اندازه‌گیری غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs)، (Total Petroleum Hydrocarbons) و نیز برخی از ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)، (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) در خاک، عصاره‌گیری این ترکیبات با دستگاه سوکسله و استفاده از نسبت مساوی حلال‌های آلی دی‌کلرومتان و n- هگزان (روش شماره۸۱۰۰ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا) انجام شد (۱۰). به این منظور ۲۰ گرم از خاک‌های آلوده در کاغذ تیمبل قرار داده شد و ۱۲۵ میلی‌لیتر از هر حلال به فلاسک دستگاه اضافه شد. با تنظیم دستگاه در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد (دمای جوش حلال‌ها)، در هر ساعت به طور متوسط ۶ مرتبه عمل سوکسله انجام می‌گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه سوکسله قرار گرفتند و سپس عصاره داخل فلاسک با استفاده از دستگاه تبخیر کننده تغلیظ شد. با توزین عصاره به‌دست آمده نسبت به وزن اولیه خاک‌ها، مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی تعیین شد. این روش نسبت به سایر روش‌های عصاره‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک مانند اولتراسونیک و سوپرکریتیکال هزینه کمتری دارد و دقت آن نیز قابل قبول است (۳۳). برای تعیین نوع هیدروکربن‌های نفتی و ترکیبات آروماتیک عصاره نفتی لجن از دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به شناساگر FID (روش شماره ۸۳۱ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا) استفاده شد (۳۰).

د) طرح مورد استفاده و تجزیه آماری

تجزیه واریانس داده‌ها بر اساس آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین داده‌ها به روش LSD با استفاده از نرم‌افزار SAS انجام گرفت.

نتایج و بحث

۱. ویژگی‌های خاک‌ها و لجن مورد استفاده

خاک مزرعه محمود آباد خاکی رسی و خاک اطراف باغ‌پرندگان اصفهان خاکی لوم‌سیلتی است که برخی ویژگی‌های خاک‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در این خاک‌ها از حداکثر مجاز پیشنهاد شده عناصر در زمین‌های کشاورزی (۲۷) کمتر بوده و فاقد ترکیبات آلاینده آلی است.

لجن فاضلاب پالایشگاه اصفهان حاوی مقادیر بالای ماده‌آلی و نیتروژن می‌باشد (جدول ۲). بنابراین کاربرد آن در خاک می‌تواند تأثیر مطلوبی بر مقدار ماده آلی و برخی ویژگی‌های فیزیکی خاک‌های با ماده آلی پایین داشته باشد. این لجن نیز دارای مقادیر بالای فلزات سنگین از جمله آهن، روی، مس، منگنز، نیکل، سرب و کادمیوم است، بنابراین وقتی با خاک مخلوط شود بر اثر تجزیه میکروبی بخشی از کربن آن تجزیه شده و املاح معدنی باقی می‌مانند. از این‌رو با کاربرد این لجن در خاک غلظت این عناصر در محلول به شدت بالا رفته و رسوب می‌کنند. بنابراین در این شرایط خصوصاً آهن زیادی می‌تواند توسط گیاه جذب و ایجاد سمیت در گیاه کند (۴ و ۲۱).

مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی عصاره‌گیری شده با دستگاه سوکسله برابر ۲۱/۲ درصد وزنی لجن خشک است. با تجزیه هیدروکربن‌های نفتی لجن ترکیبات خطی ۱۲ تا ۱۸ کربنه به وسیله دستگاه گاز کروماتوگراف قابل تشخیص بود (شکل ۱). بیشترین میزان این ترکیبات خطی مربوط به زنجیره‌های ۱۷ و ۱۸ کربنی بوده و ترکیبات سبک‌تر به نسبت‌های خیلی کمتر مشاهده شد. مقدار اغلب ترکیبات آروماتیک در مواد غیر آلوده معمولاً در دامنه ۵۰-۵ ng/kg می‌باشد (۱۵)، ولی ترکیبات آروماتیک اندازه‌گیری شده لجن غلظت بسیار زیادی داشتند که بیشترین میزان این ترکیبات مربوط به نفتالن و فنانترین می‌باشد (جدول ۲). این ترکیبات آروماتیک و دیگر ترکیبات ناشناخته شده نفتی و غیر نفتی موجود در لجن امکان ایجاد بیماری‌های سرطان‌زا و خطرناک را دارند و می‌توانند برای موجودات زنده خاکزی و گیاهان ایجاد سمیت نماید (۲۸ و ۳۳).

بنابراین به نظر می‌رسد استفاده از این لجن به دلیل درصد ماده آلی بالا و غنی بودن از عناصر مورد نیاز گیاهان وقتی با

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد استفاده

ویژگی خاک	محمودآباد	باغ پرندگان	ویژگی خاک	محمودآباد	باغ پرندگان
pH	۷/۸	۷/۶	رطوبت ظرفیت مزرعه(درصد)	۳۲	۲۶/۷
EC_e (dS/m)	۳/۲	۱/۳	مقدار قابل عصاره‌گیری فلزات سنگین با اسید (mg/kg)		
$EC_{1:5}$ (dS/m)	۱/۵	۰/۸	آهن	۱۲۰۹۰	۸۱۰۰
کلسیم (g/kg)	۵۵/۸	۵۱/۸	روی	۵۵۸	۵۲۲
منیزیوم(g/kg)	۱/۸	۱/۸	مس	۵۳/۵	۴۷/۶
پتاسیم (g/kg)	۰/۴۷	۰/۳۱	منگنز	۷۲۰	۵۲۷
سدیم (g/kg)	۰/۹۵	۰/۳۶	نیکل	۱۲۲	۹۴
گچ (g/kg)	۱۸/۵	۱۴/۴	سرب	۳/۷	۱/۷
آهک (g/kg)	۳۴۷	۲۹۲	کادمیوم	ND□	۰/۲
فسفر (mg/kg)	۸۷	۲۷	کبالت	۲۲/۲	۱۷/۸
ماده آلی (g/kg)	۲۰	۲۴	کروم	۵۶/۴	۴۰/۲
نیتروژن کل (g/kg)	۱/۰۶	۱/۵۴	مقدار قابل عصاره‌گیری فلزات سنگین با DTPA (mg/kg)		
کل کربن آلی (g/kg)	۱۱/۷	۱۳/۹	آهن	۴۵/۳	۱۷/۹
C/N	۱۲/۷	۱۰/۵	روی	۳/۰	۵/۵
بافت	رسی	لوم‌سیلتی	مس	۳/۳	۴/۷
رس (٪)	۴۹/۲	۵/۲	منگنز	۲۵۸	۱۱۱
سیلت (٪)	۳۸/۸	۵۸/۸	نیکل	۰/۲	۰/۱۵
شن (٪)	۱۲	۳۶	سرب	۱/۴	۰/۷
درصد رطوبت اشباع	۴۹/۲	۳۴/۳	کادمیوم	ND	ND
			کبالت	۲/۵	۱/۵
			کروم	۰/۲	۰/۱

ND : نشان‌دهنده غلظت کمتر ازحد تشخیص دستگاه جذب اتمی است.

خاک مخلوط شود باعث افزایش رشد گیاه شده و از طرف دیگر به دلیل وجود ترکیبات سمی و خطرناک آلاینده‌های نفتی تأثیر نامطلوبی بر رشد گیاهان گذاشته و اثرات سمی و خطرناکی را در محیط زیست به همراه داشته باشد. پس استفاده از گیاهان مقاوم به ترکیبات نفتی می‌تواند روشی مناسب و کارا و در عین حال ارزان برای کاهش یا تجزیه ترکیبات آلی سمی لجن در خاک باشد (۳، ۱۷ و ۱۸).

۲. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده خاک‌ها در پایان دوره زیر و رو کردن خاک

افزودن لجن به خاک باعث افزایش EC خاک شده که می‌تواند باعث کاهش رشد گیاه گردد. ولی از طرف دیگر افزودن لجن از طریق کاهش چگالی ظاهری خاک و افزایش ظرفیت نگهداشت آب می‌تواند تأثیر مطلوبی بر رشد گیاه داشته باشد (جدول ۳). با کاربرد لجن میزان کل هیدروکربن‌های نفتی(TPHs) خاک نیز

جدول ۲. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده لجن خشک بازیافت آب پالایشگاه اصفهان

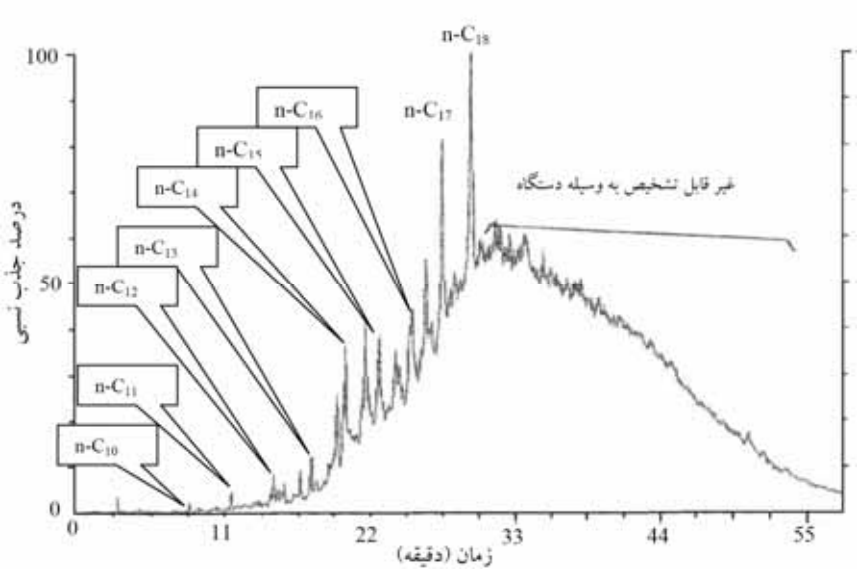
ویژگی اندازه‌گیری شده	لجن خشک	ویژگی اندازه‌گیری شده	لجن خشک
pH	۷/۴	C/N	۱۷/۷
$EC_{1:5}$ (dS/m)	۱۱	کل هیدروکربن‌های نفتی(g/kg) *	۲۱۲
کلسیم (g/kg)	۳۳/۰	مقدار قابل عصاره‌گیری عناصر سنگین با اسید (mg/kg)	
منیزیوم (g/kg)	۲/۵	آهن	۲۴۴۹۰
پتاسیم (g/kg)	۲/۳	روی	۲۹۸۷
سدیم (g/kg)	۰/۹	مس	۱۳۵۲
گچ (g/kg)	۶۲/۱	منگنز	۴۹۴
آهک (g/kg)	۳۰	نیکل	۲۳۰
فسفر (mg/kg)	۱۷۲	سرب	۲۱۵
ماده آلی (g/kg)	۲۷۲	کادمیوم	۱۱/۶
کل کربن آلی (g/kg)	۱۵۷	کبالت	۱۴/۱
نیتروژن کل (g/kg)	۳۴/۴	کروم	۹۳/۶
برخی ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای*(mg/kg)		مقدار قابل عصاره‌گیری عناصر سنگین با DTPA (mg/kg)	
نفتالین	۳۹۰	آهن	۱۲۵۱
فنانترین	۳۶۰	روی	۵/۷
آنتراسن	۱۵/۱	مس	۰/۳
فلورآنتن	۶۱/۰	منگنز	۳۱/۸
پیرن	۶۴/۳	نیکل	۲/۵
بنزو k فلورانتن	۱/۳	سرب	۱۰/۲
بنزو α پیرن	۱/۶	کادمیوم	۰/۱
بنزو ghi پرلین	۱۴/۴	کبالت	۱/۲
		کروم	۰/۲

*: ترکیبات آروماتیک با دستگاه گاز کروماتوگراف و مقدار کل هیدرکربن‌های نفتی به صورت وزنی با دستگاه سوکسله اندازه‌گیری شده است.

افزایش یافت، ولی این افزایش درخاک باغ‌پرندگان بیشتر بوده است. جذب سطحی مولکول‌های آلی به وسیله ذرات رس بیش از ذرات سیلت و شن است. در نتیجه قابلیت دسترسی زیستی یا مقدار قابل عصاره‌گیری ترکیبات نفتی در خاک رسی، کمتر است (۷، ۱۲ و ۱۴).

۳. تنفس میکروبی

در هر دو خاک افزایش لجن تا سطح ۳۰ درصد سبب افزایش معنی‌داری بر میزان تنفس میکروبی در پایان دوره زیر و رو کردن خاک شده است. درحالی‌که مقدار تنفس میکروبی بین سطوح ۳۰ و ۴۰ درصد لجن افزوده به خاک تغییر معنی‌داری نکرد (جدول ۳). بیشترین میزان تنفس میکروبی در لجن



شکل ۱. تجزیه هیدروکربن‌های نفتی لجن مورد استفاده به وسیله دستگاه گاز کروماتوگراف

جدول ۳. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در خاک‌های تیمار شده با لجن در پایان دوره زیر و رو کردن خاک*

خاک	درصد لجن	pH	EC 1:5 (dS/m)	چگالی ظاهری (g/cm^3)	درصد رطوبت ظرفیت مزرعه†	درصد کربن آلی	TPHs† (درصد)	تنفس میکروبی mg C-CO_2/kg day
باغ‌پرندگان	۰	۷/۶	۰/۹۲	۱/۴	۲۶/۷	۱/۳۹	۰/۰	۲۲/۱^{f}*
	۱۰	۷/۴	۲/۹	۰/۸۷	۳۰/۱	۲/۵	۲/۳	۷۴/۹^{e}
	۲۰	۸/۲	۳/۹	۰/۷۷	۳۴/۲	۴/۲	۴/۹	۸۳/۱^{de}
	۳۰	۷/۰	۴/۹	۰/۶۷	۳۵/۶	۵/۷	۷/۱	۱۱۲/۰^{c}
	۴۰	۶/۹	۵/۷	۰/۶۴	۳۸/۷	۷/۳	۹/۱	۱۰۷/۰^{c}
محمودآباد	۰	۷/۸	۱/۴	۱/۳۰	۳۲/۰	۱/۲	۰/۰	۲۸/۷^{f}
	۱۰	۷/۶	۳/۰	۱/۰۵	۳۵/۰	۲/۳	۱/۹	۸۳/۸^{d}
	۲۰	۷/۲	۴/۷	۰/۸۴	۳۸/۰	۳/۹	۳/۷	۱۲۷/۰^{b}
	۳۰	۷/۴	۶/۶	۰/۶۶	۴۵/۴	۵/۴	۵/۹	۱۶۰/۰^{a}
	۴۰	۷/۰	۵/۷	۰/۵۹	۴۷/۷	۶/۹	۸/۱	۱۵۳/۰^{a}

†: TPHs نشان‌دهنده کل هیدروکربن‌های نفتی است و رطوبت ظرفیت مزرعه در فشار ۰/۱ اتمسفر اندازه‌گیری شده است.
*: میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک، در سطح ۵٪ آزمون LSD فاقد تفاوت معنی‌دار هستند.

بازیافت آب پالایشگاه و برابر ۲۴۰ میلی‌گرم‌کربن (به شکل دی‌اکسیدکربن) بر کیلوگرم لجن در روز به‌دست آمد. چون لجن حاوی درصد زیاد مواد آلی است، بنابراین افزودن آن به خاک فعالیت میکروبی را افزایش داده است. افزودن لجن به خاک باعث تحریک جامعه میکروبی خاک شده و فعالیت برخی ریزجانداران را کاهش و برخی دیگر را افزایش می‌دهد (۲۲). افزایش فعالیت ریزجانداران احتمالاً به دلیل نقش لجن به‌عنوان سوبسترا برای جامعه میکروبی و فعالیت زیاد ریزجانداران بومی

لجن می‌باشد. البته لازم به ذکر است که دلیل دوم باید مورد آزمون قرار گیرد.

در کلیه سطوح لجن افزوده شده به خاک مقدار تنفس میکروبی در خاک محمودآباد بیشتر از خاک باغ پرندگان بدست آمد (جدول۳). به نظر می‌رسد افزودن لجن در خاک محمود آباد باعث شده که ترکیبات سمی لجن در منافذ ریز و سطوح رس‌ها جذب شده و از دسترس زیستی خارج شوند (۷ و ۱۴)، بنابراین آثار سمی ترکیبات لجن نفتی بر روی ریزجانداران بومی خاک کاهش یافته و باعث افزایش تنفس میکروبی شده است.

۴. آزمایش گیاه‌پالایی

۴-۱ عملکرد وزن خشک گیاهان مورد مطالعه

بیشترین عملکرد اندام‌هوایی اگروپایرون در خاک محمود آباد در تیمار ۱۰ درصد لجن و در خاک باغ‌پرندگان در تیمار شاهد به‌دست آمد (جدول ۴). با افزایش لجن مصرفی از ۲۰ درصد بیشتر، عملکرد ریشه و اندام‌هوایی در هر دو خاک به طور معنی‌داری کاهش یافت. در مجموع اضافه نمودن لجن تا سطح ۲۰ درصد مخلوط با خاک محمود آباد، باعث افزایش عملکرد اگروپایرون شد و پس از آن عملکرد کاهش یافت. ولی عملکرد اگروپایرون بین شاهد و سطوح ۱۰ و ۲۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان تفاوت معنی‌داری نداشت و با کاربرد بیشتر لجن، عملکرد کاهش یافت. بنابراین سطح ۲۰ درصد لجن را می‌توان به عنوان بالاترین سطحی از لجن انتخاب نمود که تأثیر معنی‌داری در کاهش عملکرد اگروپایرون ندارد.

با کاربرد لجن در هر دو خاک، مقدار عملکرد تال‌فسکیو کاهش یافت، به طوری‌که کمترین مقدار عملکرد در سطح ۴۰ درصد لجن به‌دست آمد. عملکرد اندام‌هوایی این گیاه در تیمار شاهد و ۱۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان نسبت به خاک محمود آباد بیشتر بود، هرچند این تفاوت معنی‌دار نبود. اما در سطوح ۲۰ درصد لجن و بیشتر، عملکرد در خاک محمود آباد بیشتر از خاک باغ‌پرندگان به دست آمد (جدول ۴). بنابراین سطوح ۲۰ درصد لجن مخلوط با خاک محمود آباد و ۱۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان را می‌توان به عنوان بالاترین سطحی از لجن انتخاب نمود که تأثیر معنی‌داری در کاهش عملکرد اندام‌هوایی تال‌فسکیو ندارد.

از پارامترهای بسیار مهم برای انتخاب گیاه مناسب جهت گیاه‌پالایی ترکیبات نفتی نوع و مقدار ترشحات ریشه‌ای گیاه است. به علاوه مقدار ریشه تولید شده نسبت به اندام هوایی در سیستم‌های ریشه‌ای فیبری و گسترده، تولید ریزوسفر گسترده‌تری نموده و درصد بیشتری از ترکیبات نفتی در معرض گیاه‌پالایی قرار می‌گیرند (۵ و ۱۴). در این پژوهش، در گیاه اگروپایرون بیشترین عملکرد ریشه و هم‌چنین بیشترین نسبت ریشه به اندام هوایی (۰/۲۹۴ در خاک محمودآباد و ۰/۲۷۴ در خاک باغ‌پرندگان) دیده شد و این نسبت در گیاه تال‌فسکیو ۰/۲۸۱ در خاک محمودآباد و ۰/۲۶۴ در خاک باغ‌پرندگان مشاهده شد. بنابراین با توجه به بالا بودن نسبت ریشه به اندام هوایی و هم‌چنین به دلیل وجود ریشه‌های فیبری و گسترده و ترشحات ریشه‌ای در ریزوسفر این گیاهان (۲، ۶ و ۱۹)، این گیاهان با تولید عملکرد بالا می‌توانند میزان تجزیه ترکیبات آلاینده نفتی را با تولید ریزوسفر گسترده و فعال شدت بخشند.

۴-۲ گیاه‌پالایی هیدروکربن‌های نفتی لجن

عصاره‌گیری ترکیبات نفتی خاک ریزوسفر تال‌فسکیو و اگروپایرون و خاک شاهد در پایان دوره آزمایش نشان داد که کاهش یا تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در خاک‌ها متفاوت است (جدول ۵). به طور کلی کمترین میزان تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در تیمار شاهد (بدون گیاه) به دست آمد و در این تیمار میزان تجزیه در خاک محمودآباد (۱۷/۲ درصد) کمتر از خاک باغ‌پرندگان (۳۲/۵۵ درصد) مشاهده شد. بنابراین خاک و گیاه در کلیه تیمارها اثر معنی‌داری بر تجزیه هیدروکربن‌های نفتی گذاشته است (جدول ۶). به نظر می‌رسد این امر به دلیل برخی خصوصیات فیزیکی خاک‌ها مانند بافت درشت‌تر و تهویه بهتر خاک باغ‌پرندگان و درنتیجه افزایش تجزیه هوازی بیشتر باشد.

جدول ۴. عملکرد اندام‌هوایی و ریشه گیاهان مورد مطالعه در سطوح مختلف آلودگی

خاک	درصد لجن	عملکرد اندام‌هوایی (gr/pot)		عملکرد ریشه (gr/pot)	
		تال‌فسکیو	اگروپایرون	تال‌فسکیو	اگروپایرون
محمود آباد	۰	۷/۰^{a}*	۵/۹^{c}	۲/۵^{a}	۲/۸^{b}
	۱۰	۷/۰^{a}	۱۶/۰^{a}	۱/۹^{b}	۴/۴^{a}
	۲۰	۶/۷^{ab}	۱۳/۸^{a}	۱/۷^{b}	۴/۲^{a}
	۳۰	۵/۳^{b}	۱۱/۳^{ab}	۱/۴^{b}	۳/۱^{b}
	۴۰	۲/۱^{c}	۹/۷^{b}	۰/۴^{c}	۲/۶^{b}
باغ‌پرندگان	۰	۸/۳^{a}	۱۵/۹^{a}	۲/۷^{a}	۴/۶^{a}
	۱۰	۷/۹^{a}	۱۳/۷^{a}	۱/۶^{b}	۳/۵^{ab}
	۲۰	۵/۷^{b}	۱۵/۲^{a}	۱/۳^{b}	۴/۵^{a}
	۳۰	۲/۱^{c}	۹/۲^{ab}	۰/۷^{c}	۲/۴^{b}
	۴۰	۲/۰^{c}	۸/۴^{ab}	۰/۵^{c}	۲/۴^{b}

*: میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک، در سطح ۵٪ آزمون LSD فاقد تفاوت معنی‌دار هستند.

جدول ۵ . تجزیه واریانس اثر خاک‌ها، سطوح آلودگی و گیاه بر درصد کاهش کل هیدروکربن‌های نفتی

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
گیاه	۲	۲۳۴۴/۲۱**
خاک	۱	۱۵۵۶/۶۶**
آلودگی	۳	۱۲۳۶/۷۲**
آلودگی × خاک	۳	۲۲۰/۹۲**
گیاه × خاک	۲	۲۵۱/۹۷**
گیاه × آلودگی	۶	۳۴۲/۹۲**
گیاه × خاک × آلودگی	۶	۳۳۱/۸۷**
خطا	۴۸	۲۵/۸۹

**: در سطح احتمال ۱٪ معنی‌دار است.

جدول ۶. مقایسه آثار اصلی و متقابل خاک و گیاه بر درصد کاهش کل هیدروکربن‌های نفتی لجن در ریزوسفر گیاهان

ریزوسفر	خاک محمود آباد	خاک باغ پرندگان	میانگین
شاهد	۱۷/۲*^{d}	۳۲/۵۵^{c}	۲۴/۸۷^{C}
تال‌فسکیو	۴۱/۲۲^{b}	۵۳/۵۷^{a}	۴۷/۴^{A}
اگروپایرون	۳۴/۰۵^{c}	۵۰/۱^{a}	۴۲/۰۷^{B}
میانگین	۳۰/۸۲^{A}	۴۵/۴^{B}	

*: میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک، در سطح ۵٪ آزمون LSD فاقد تفاوت معنی‌دار هستند.

هم‌چنین گیاهان با ترشحات ریشه‌ای و بهبود شرایط تجزیه هوازی در خاک باعث افزایش تجزیه این ترکیبات آلاینده در ریزوسفر شده‌اند. به علاوه احتمالاً به دلیل جذب سطحی ترکیبات نفتی توسط رس و در نتیجه کاهش قابلیت دسترسی زیستی ترکیبات نفتی در خاک محمودآباد، ترکیبات لجن در این خاک کمتر در معرض تجزیه ریزجانداران قرار گرفته است (۷ و ۱۴). در ضمن میزان تجزیه در ریزوسفر گیاه تال‌فسکیو بیشتر از ریزوسفر اگروپایرون دیده شد که به نظر می‌رسد این امر می‌تواند به دلیل مقاوم بودن تال‌فسکیو به ترکیبات آلاینده نفتی و هم‌چنین میزان و نوع ترشحات ریشه‌ای و میزان سطح مؤثر ریشه این گیاه باشد (۲ و ۱۴).

با افزایش درصد لجن تا سطح ۴۰ درصد میزان تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر تال‌فسکیو و در خاک باغ‌پرندگان افزایش یافت. در حالی‌که در ریزوسفر گیاه اگروپایرون تا سطح ۳۰ درصد لجن مخلوط با هر دو خاک میزان تجزیه ترکیبات نفتی افزایش و پس از آن شروع به کاهش نمود (شکل ۲). به نظر می‌رسد افزایش بیش از حد لجن در خاک (بیش از ۳۰ درصد) سمیت زیادی برای گیاه و ریزجانداران ایجاد می‌کند و باعث کاهش اثر ریزجانداران برای تجزیه هیدروکربن‌های نفتی می‌شود.

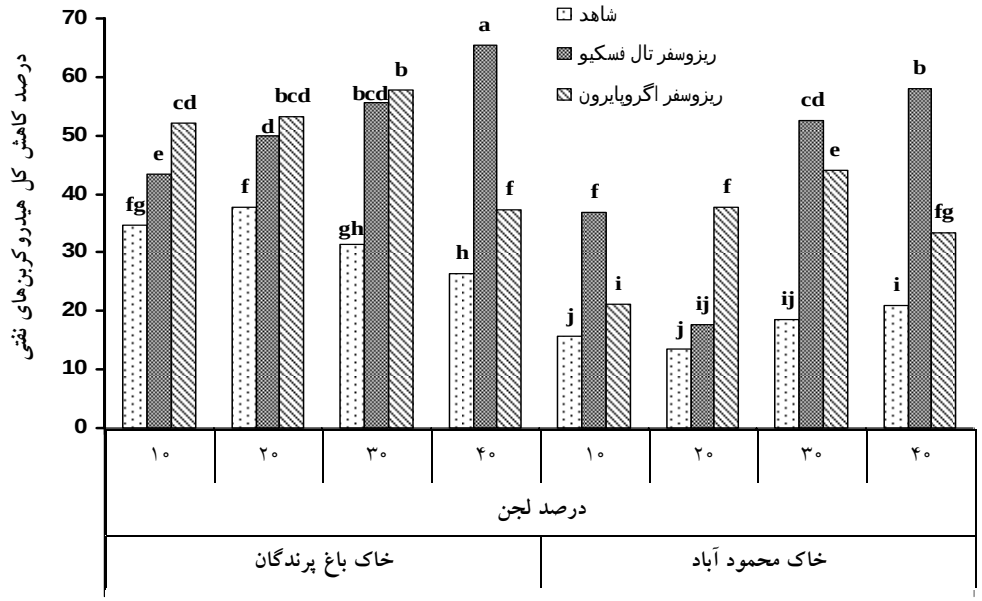
بیشترین مقدار کاهش هیدروکربن‌های نفتی لجن مربوط به ریزوسفر تال‌فسکیو در سطح ۴۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان مشاهده شد، به طوری‌که حدود ۶۵ درصد کل هیدروکربن‌های نفتی در این تیمار تجزیه شد. پس از آن بیشترین مقدار تجزیه در ریزوسفر ۳۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان در هر دو گیاه و ریزوسفر ۴۰ درصد لجن مخلوط با خاک محمودآباد و در گیاه تال‌فسکیو مشاهده شد و حدود ۵۳ تا ۵۸ درصد از ترکیبات نفتی تجزیه شد (شکل ۲).

مطالعات نشان داده است که ریشه گیاه تال‌فسکیو می‌تواند باعث کاهش سمیت لجن و افزایش تجزیه هیدروکربن‌های نفتی شود (۱۴، ۱۸ و ۳۲)، در حالی‌که ریزوسفر گیاه اگروپایرون بر معدنی شدن ترکیبات نفتی اثر کمتری دارد ولی در کل باعث افزایش جمعیت میکروبی در خاک می‌شود (۱۳). هرچند که کاهش درصد هیدروکربن‌های نفتی در خاک باغ‌پرندگان برای دو گیاه معنی‌دار نبود (جدول ۶)، ولی به نظر می‌رسد که گیاه تال‌فسکیو علاوه بر افزایش جمعیت میکروبی در ریزوسفر، با ترشحات ریشه‌ای نیز باعث کاهش هیدروکربن‌های نفتی در خاک آلوده می‌شود (۲ و ۲۶)، در حالی که احتمالا اثر ریزوسفر گیاه اگروپایرون کمرنگ‌تر است.

نتیجه‌گیری

در مجموع سطح ۴۰ درصد لجن، عملکرد ریشه و اندام‌هوایی کمتری نسبت به سایر سطوح لجن در اگروپایرون و تال‌فسکیو داشت، ولی تجزیه هیدروکربن‌ها در ریزوسفر تال‌فسکیو بیشتر بود. این امر احتمالاً به دلیل وجود سوبسترای بیشتر (لجن) برای ریزجانداران در ریزوسفر و افزایش فعالیت جمعیت میکروبی نسبت به سطوح کمتر لجن می‌باشد (۲۶ و ۳۱). تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر تال‌فسکیو و در سطح ۴۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان بیشتر از سایر سطوح بود، اما عملکرد به دست آمده در این سطح بسیار پایین بوده و به دست آوردن سطح پوشش مناسبی از گیاه مشکل است. اما عملکرد این گیاه در سطح ۲۰ درصد لجن مخلوط با خاک محمودآباد کاهش بسیار زیادی نسبت به شاهد نداشت و تجزیه هیدروکربن‌های نفتی نیز در این سطح نسبتاً قابل قبول بود. بنابراین گیاه‌پالایی به وسیله این گیاه و در خاک محمود آباد در سطح ۲۰ درصد لجن و در خاک باغ‌پرندگان در سطح ۳۰ درصد لجن (درصورتی‌که از شستشوی ترکیبات نفتی به خارج از عمق ریشه با آبیاری کنترل شده جلوگیری شود) توصیه می‌شود.

بیشترین مقدار تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در ریزوسفر اگروپایرون، در سطح ۳۰ درصد لجن مخلوط با خاک باغ‌پرندگان دیده شد. اما بیشترین عملکرد گیاه در سطح ۲۰ درصد لجن مشاهده شد. بنابراین گیاه‌پالایی به وسیله این گیاه در سطح ۲۰ و ۳۰ درصد لجن و ترجیحا مخلوط با خاک



شکل ۲. درصد کاهش کل هیدروکربن‌های نفتی در خاک شاهد و ریزوسفر تال‌فسکیو و اگروپایرون در سطوح مختلف لجن

باغ پرندگان بافت سبک‌تر (در صورتی که شستشوی ترکیبات نفتی از خاک سطحی به خارج از عمق ریشه کنترل شود) توصیه می‌شود.

می‌توان نتیجه گرفت که در خاک‌های با بافت ریزتر در غلظت بالاتر ترکیبات آلاینده (به دلیل جذب و تثبیت ترکیبات سمی بیشتر) گیاه‌پالایی موفقی داشت، در حالی‌که در خاک‌های با بافت درشت‌تر به دلیل تهویه بهتر موجبات رشد و توسعه گیاه و ریزجانداران شده و موقعیت را برای تجزیه هوازی ترکیبات آلی فراهم می‌کنند ولی در سطح پایین‌تری از ترکیبات آلاینده باعث بروز سمیت ریزجانداران می‌شود (۷ و ۱۴).

بنابراین به نظر می‌رسد که کشت گیاه در خاک‌های با بافت ریز سرعت تجزیه ترکیبات آلاینده آلی را کندتر از خاک‌های با بافت درشت‌تر کرده و ممکن است آثار دراز مدت زیست محیطی در خاک‌های با بافت ریزتر بیشتر دیده شود. از طرف دیگر در خاک‌های با بافت ریزتر حرکت آلاینده‌ها کندتر از خاک‌های با بافت درشت‌تر است و بنابراین استفاده از خاک‌های با بافت ریزتر به منظور گیاه‌پالایی آلاینده‌ها و یا اصلاح خاک‌های آلوده در مناطق با بارندگی بیشتر و یا در مکان‌هایی که امکان آب گرفتگی وجود دارد را می‌توان توصیه نمود.

منابع مورد استفاده

۱. کوچک‌زاد، م. ت. ۱۳۸۴. *صنعت نفت و محیط زیست*. انتشارات شرکت پالایش و پخش شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران.

2. Abedi-Koupai, J., R. Ezzatian, M. Vossoughi-Shavari and S. Yaghmaei. 2007. The effects of microbial population on phytoremediation of petroleum contaminated soils using Tall fescue. Agric. Biol. 2: 242-246.
3. Adriano, D. 1999. Phytoremediation research programs, DOE Scientific and Technical Information, USA.
4. Alexander, M. 1999. Biodegradation and Bioremediation. Academic Press INC., San Diego, USA.
5. Bachmann, G. and H. Kinzel. 1992. Physiological and ecological aspects of the interactions between plant roots and rhizosphere soil. Soil Biol. Biochem. 24: 543-552.

6. Banks, M. K., R. S. Govindaraju, A. P. Schwab, P. Kulakow and J. Finn. 2000. Phytoremediaiton of Hydrocarbon Contaminated Soil. CRC Press, Boca Raton.
7. Brady, N. C. and R. R. Weil. 1996. The Nature and Properties of Soils. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
8. Burt, R. 2004. Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey investigations report No. 42, Version 4.0. Natural Resources Conservation Service.700 p.
9. Cluis, C. 2004. Phytoremediation as a new option for soil decontamination. Bio. Teachnol. 2: 61-67.
10. Christopher, S., P. Hein, J. Marsden and A.S. Shurleff. 1988 Evaluation of methods 3540 (soxhlet) and 3550 (Sonication) for evaluation of appendix IX analyses from solid samples. S-CUBED, Report for EPA contract 68-03-33-75, work assignment No.03, Document No. SSS-R-88-9436.
11. Cunningham, S. D., T. A. Anderson, A. P. Schwab and F. C. Hsu. 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. Adv. Agron. 56: 55-114.
12. Edwards, N. T., B. M. Ross-Todd and E. G. Garver. 1982. Uptake and metabolism of 14C anthracene by soybean (*Glycine max*). Environ. Exper. Bot. 22: 349-357.
13. Ferro, A. M., R. C. Sims and B. Bugbe. 1994. Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. J. Environ. Qual. 23: 272-279.
14. Frick, C. M., R. E. Farrell and J. J. Germida. 1999. Assessment of phytoremediation as an in-situ technique for cleaning oil-contaminated sites. Dept. of Soil Science, Univ. of Saskatchewan, Canada.
15. Godson, R. E. E., K. C. Mynepalli and O. Godwin. 2009. A comparative assessment of soil pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons in two Niger Delta communities, Nigeria. Afr. J. Pure and Appl. Chem. 3(3):31-41.
16. Harmsen, J. 1991. Possibilities and limitations of landfarming for cleaning contaminated soils. PP. 255–272. *In*: Hinchee, R. E and R. F. Ollen-buttel. (Eds.), on site Bioreclamation.
17. Huang, X., Y. El-Alawi, M. Donna, B. Penrose, R. Glick and M. Bruce. 2005. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. Micro. Chem. 81: 139–147.
18. Hutchinson, S. L., M. K. Banks and A. P. Schwab. 2001. Phytoremediation of Aged Petroleum Sludge: Effect of Inorganic Fertilizer. J. Environ. Qual. 30: 395–403.
19. Jerald, L. and S. Schnoor. 1997. Phytoremediation. The University of Iowa, Department of Civil and Environmental Engineering and Center for Global and Regional Environmental Research.
20. Leahy, J. G. and R. R. Colwell. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbial. Rev. 54: 305–315.
21. Lindsay, W. L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. New York, USA.
22. Marin، J. A., T. Hernandez and C. Garcia. 2005. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity. Environ. Res. 98: 185–195.
23. Method 3050B. EPA. 1996. Acid digestion of sediment, sludge and soils.
24. Klute, A., et al. 1986. Methods of soil analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods. 2nd ed., SSSA book series: 5. American Society of Agronomy Inc., Soil Society of Agronomy Inc., 1188 p.
25. Nichols, T. D., D. C. Wolf, H. B. Rogers, C. A. Beyrouty and C. M. Reynolds. 1997. Rhizosphere microbial populations in contaminated soils. Water Air Soil Pollut. 95: 165-178.
26. Nicoll, M. C. and A. S. Baweja. 1995. Bioremediation of Petroleum contaminated Soils: An Innovative, Environmental Friendly Technology, Canada.
27. Pais, I. J. and B. Jr. Jones. 1997. The Hand Book of Trace Elements. Lucie Press., Florida, USA.
28. Qui, X., S. I. Shah, E. W. Kendall, D. L. Sorenson, R. C. Sims and M. C. Engelke. 1994. Grass-enhanced bioremediation for clay soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons. Chem. 15: 142-157.
29. Rock, S. 1997. Phytoremediation. PP. 93-112. *In*: Freeman, H. (Ed.), Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. 2nd ed., McGraw Hill Inc., New York.
30. U. S. EPA. 1984. Interalaboratory Comparison Stunt: Methods for volatile and semi–volatile compounds, Environmental monitoring systems laboratory. Office of Research and Development, Las Vegas, NV, EPA. 600/4- 84- 027.
31. Vasudevan, N. and P. Rajabian. 2001. Bioremediation of oil sludge-contaminated soil. J. Environ. Qual. 26: 409-411.
32. Wei, O., B. Hong Liu, V. Murygina, Y. Yu, Z. Xiu and S. Kalyuzhnyi. 2005. Comparison of bio-augmentation and composting for remediation of oily sludge: A field-scale study in China. Proc. Biochem. 40: 3763–3768.
33. http://www.epa.gov
34. http://www.nps. ars.usda.gov/programs/cppvs.htm.