

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گیلان

دانشکده بهداشت

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

بررسی کارآیی فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی (bioremediation) در حذف
فنانترین از خاکهای آلوده

اساتید راهنما:

سرکار خانم دکتر روشنگ رضائی کلانتری

جناب آقای دکتر مهدی فرزادکیا

اساتید مشاور:

جناب آقای دکتر احمد جنیدی جعفری

جناب آقای دکتر رامین نبی زاده

وزارت بهداشت و درمان گیلان
تاسیس ۱۳۸۸

۱۳۸۸/۱۲/۲

فاطمه رشیداشمق

تابستان ۱۳۸۸

۱۳۱۰۳۳

پیشکش شب زنده داریهای مادر و فداکاری های پدر

در نگاهتان همه مهربانی هاست؛

قاصدانی که زندگی را قبر می دهند و در سکوتتان همه صداها؛

فریادی که بودن را تجربه می کند.

تقدیم به آیینه های تمام نمای زندگی ام،

به ذلال پای فوبی ها،

به دمولود بهشتی،

به آنان که غمهای زندگییشان را برای خود نگاه داشتند

و من تنها شریک شادیهایشان بودم؛

به مادر فداکارم؛

و پدر بزرگوارم؛

و همچنین برادران عزیزم

باشد که مستحق این همه فوبی باشم.

تقدیر و تشکر:

سپاس خدای را که موهبت دانش، بندگان را مورد لطف و عنایت خویش قرار داد.

اکنون که با لطف و عنایت حضرت حق انجام این پایان نامه به پایان رسید، لازم می دانم از زحمات بی دریغ و راهنمایی های مدبرانه معاون پژوهشی دانشکده بهداشت، سرکار خانم دکتر روشک رضایی کلاتری که راهنمایی و هدایت این پایان نامه را به عهده داشتند، تشکر ویژه داشته باشم.

همچنین از جناب آقای دکتر مهدی فرزادکیا معاون محترم آموزشی دانشکده بهداشت و دیگر راهنمای این پایان نامه که سخاوتمندانه تجارب و معلومات خود را در اختیار اینجانب گذاشتند تشکر و قدردانی نمایم.

از زحمات و راهنمایی های مشاورین محترم این پایان نامه، جناب آقای دکتر احمد جنیدی جعفری، عضو محترم گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت و نیز استاد گرانقدر جناب آقای دکتر رامین نبی زاده، عضو محترم گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران که بدون بهره گیری از راهنمایی ها و مشاوره های آنان انجام این پایان نامه ممکن نبود، تشکر و قدردانی نمایم.

در ادامه خرسندم مراتب تشکر و قدردانی خود را از زحمات سرکار خانم دکتر غلامی، مدیر محترم گروه مهندسی بهداشت محیط، جناب آقای دکتر عامری، سرکار خانم مهندس جوادی و سرکار خانم مهندس افشاری اساتید محترم گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران ابراز کنم.

همچنین لازم می دانم که از همکاری جناب آقای فرامرز مسجدیان، مربی بخش آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی ایران، سرکار خانم دکتر فلورا شایق، مسئول محترم گروه فناوری و نوآوری پژوهشگاه صنعت نفت، جناب آقای مهندس علی اسرافیلی مسئول محترم آزمایشگاه تجزیه دستگاهی، جناب آقای مهندس علی پور مسلم مسئول محترم آزمایشگاه شیمی، خانم مهندس رویا میرزائی مسئول محترم آزمایشگاه میکروبیولوژی و جناب آقای شاپری و دیگر عزیزان که اوقات خود را مصروف کمک و یاری به این جانب کردند تشکر و قدردانی کنم.

از همکلاسی های عزیزم آقایان مهندس دهقان، دالوند، رستمی، ده پهلوان تشکر و قدردانی نمایم.

از دوستان عزیز و گرانقدرم خانم ها مهندس نوری، ارغیانی، روانی پور، بهمنی که همواره حمایت ها و پشتیبانی های ایشان انجام این پایان نامه تشکر و قدردانی ویژه نمایم.

در پایان از پرسنل محترم کتابخانه، آموزش و کامپیوتر تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده

زمینه و هدف: توسعه روز افزون فعالیت های صنعتی از یک سو و عدم رعایت الزامات زیست محیطی از سوی دیگر سبب شده تا چند دهه اخیر مقادیر زیادی از آلاینده ها وارد محیط زیست شده و تهدید جدی برای سلامت انسان، محیط زیست به وجود آورند. هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای دسته ای از ترکیبات با خاصیت سرطانزایی و جهش زایی بوده و به دلیل خاصیت آب گریزی بالا و حلالیت کم در آب، در خاک و رسوبات تجمع یافته و باعث آلودگی می گردند. روش های موجود و مرسوم برای آلودگی زدایی از خاک هر یک دارای مشکلات و محدودیت های خاص خود می باشند. روش های زیستی، راهکارهای آسان، دائمی، ارزان و موثر را برای پالایش و آلودگی زدایی از محل های آلوده فراهم می کنند، ولی به علت قابلیت دسترسی بیولوژیکی پایین این ترکیبات و مقاومت در مقابل تجزیه زیستی، سرعت فرایند بسیار کند است. لذا با استفاده از فرایند فنتون می تواند به این محدودیت ها غلبه کند. بنابراین کاربرد تلفیقی فرایند فنتون و روش زیست سالم سازی می تواند مزیت زیادی نسبت به استفاده هرکدام از آنها به تنهایی داشته باشد.

روش بررسی: این تحقیق در چهار فاز انجام شد. در فاز اول از خاک آلوده به ترکیبات نفتی باکتری های مستعد تجزیه فنانتترین جداسازی و شناسایی شدند. در فاز دوم قابلیت این باکتریها در تجزیه زیستی فنانتترین در دو غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم در محیط دوغابی بررسی گردید. در فاز سوم برای تاثیر فرایند اکسیداسیون فنتون ابتدا سطح بهینه فنتون تعیین شد. در این مرحله غلظت پراکسید هیدروژن در محدوده ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد و غلظت سولفات آهن ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی مولار و زمان تماس ۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت انتخاب گردید و در نهایت محلول فنتون در دو سطح بهینه (پراکسید هیدروژن ۲ درصد و غلظت سولفات آهن ۱۰ میلی مولار) و سطح پایین (پراکسید هیدروژن ۰/۱ درصد و غلظت سولفات آهن ۱ میلی مولار) برای فاز چهارم مورد استفاده قرار گرفت. در فاز چهارم محلول فنتون در دو سطح بهینه و سطح پایین و مخلوط باکتریایی برای تاثیر فرایند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و فرایند زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک های آلوده در دو غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: در فاز اول باکتری های خالص جداسازی شده شامل اسینتوباکتر پومانی، کپنوسیتوفاگا اوکاریا، باسیلوس لیچنی فرمیس، باسیلوس sp و استافیلوکوکوس گزیلوزس بودند. در فاز دوم بیشترین راندمان حذف فنانتترین در غلظت ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم مربوط به اسینتوباکتر پومانی (۹۹/۴ درصد) و در غلظت ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم مربوط به استافیلوکوکوس گزیلوزس (۹۹/۵ درصد) به ترتیب در طول ۳۳ و ۶۰ روز تجزیه زیستی بدست آمد. در فاز سوم در

شرایط بهینه پراکسید هیدروژن ۲٪ و غلظت آهن ۱۰ میلی مولار و زمان ۴۸ ساعت بیشترین راندمان حذف فنانتترین در غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب ۷۲/۹ و ۶۱/۴ درصد بدست آمد. برای فاز چهارم بیشترین راندمان حذف فنانتترین در غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب ۹۹/۹ و ۶۵/۷ درصد مربوط به سطح بهینه فنتون در مدت ۲۰ روز تجزیه بدست آمد.

نتیجه گیری: بررسی نتایج نشان داد که همه جنس های شناسایی شده جزء باکتری های تجزیه کننده ترکیبات نفتی بوده و قادرند بین ۸۰ تا بیش از ۹۹ درصد آلاینده موردنظر را تجزیه نمایند اما از طرفی استفاده از فرایند زیستی یک فرایند زمان بر می باشد. در مورد فرایند فنتون نتایج نشان داد که کارایی این فرایند در استفاده از غلظت های بیشتر بالاست ولی استفاده از مقادیر زیاد ممکن است برای میکروارگانیسم ها سمی بوده و همچنین از لحاظ اقتصادی به صرفه نباشد. فرایند تلفیقی نسبت به هر دو فرایند به تنهایی از کارایی بالاتری برخوردار بوده و درکل، نتایج مطلوب حاصل از این تحقیق نشان می دهد که استفاده از این روش برای آلودگی زدایی از مکان های آلوده مناسب تر بوده و با استفاده از امکانات موجود می توان میکروارگانیسم های بومی را جداسازی کرده و بدون نیاز به وارد کردن گونه هایی خالص سازی شده میکروارگانیسم ها از سایر کشورها، از آنها برای تصفیه مکان های آلوده به هیدروکربن های نفتی استفاده کرد.

کلید واژه ها: PAHs ، فنانتترین، شیمی فنتون، فرایند زیست سالم سازی

فهرست مطالب

فهرست	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱ - مقدمه	۲
۲-۱ - اهمیت موضوع.....	۳
۳-۱ - اهداف و فرضیات.....	۵
۱-۳-۱ - اهداف کلی طرح.....	۵
۲-۳-۱ - اهداف ویژه.....	۵
۴-۱ - سئوالات و فرضیات.....	۵
فصل دوم: کلیات.....	۷
۱-۲ - ساختمان خاک و اجزاء تشکیل دهنده آن.....	۸
۱-۱-۲ - مواد آلی خاک.....	۸
۲-۱-۲ - آب خاک	۸
۳-۱-۲ - هوای خاک.....	۹
۴-۱-۲ - موجودات زنده خاک.....	۹
۱-۴-۱-۲ - باکتری ها.....	۹
۲-۴-۱-۲ - قارچ ها.....	۱۰
۳-۴-۱-۲ - اکتینومیست ها.....	۱۰
۴-۴-۱-۲ - جلبک ها.....	۱۱
۵-۴-۱-۲ - پروتوزئرها.....	۱۱
۲-۲ - خواص و اهمیت زیست محیطی ترکیبات PAH.....	۱۱
۱-۲-۲ - خواص ترکیبات PAH و ویژگی های مولکولی آنها.....	۱۱
۲-۲-۲ - منشا ترکیبات PAH.....	۱۵
۳-۲-۲ - سمیت ترکیبات PAHs.....	۱۶

- ۱۷.....۴-۲-۲- اهمیت زیست محیطی ترکیبات PAHs
- ۱۷.....۵-۲-۲- تجزیه ترکیبات PAHs
- ۱۷.....۱-۵-۲-۲- تجزیه بیولوژیکی ترکیبات PAHs
- ۱۸.....۱-۱-۵-۲-۲- مسیر تجزیه میکربی
- ۲۰.....۲-۵-۲-۲- تجزیه شیمیایی ترکیبات PAHs
- ۲۰.....۶-۲-۲- خواص قاتنترین
- ۲۳.....۳-۲- فرایندهای اصلاح خاک های آلوده به ترکیبات نفتی
- ۲۳.....۱-۳-۲- زیست سالم سازی
- ۲۵.....۲-۳-۲- عوامل اساسی در زیست سالم سازی
- ۲۵.....۱-۲-۳-۲- میکروارگانیسم ها
- ۲۶.....۳-۳-۲- مزایا و معایب زیست سالم سازی
- ۲۷.....۴-۲- اکسیداسیون شیمیایی
- ۲۸.....۱-۴-۲- فرآیند های تصفیه شیمیایی معمولی یا متداول
- ۲۸.....۱-۱-۴-۲- هیدروژن پراکسید
- ۲۹.....۲-۱-۴-۲- اکسیژن
- ۲۹.....۳-۱-۴-۲- ازن
- ۲۹.....۴-۱-۴-۲- پرمنگنات پتاسیم
- ۳۰.....۲-۴-۲- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته
- ۳۲.....۱-۲-۴-۲- فرایند فنتون
- ۳۵.....۱-۲-۴-۲- واکنش های فنتون
- ۳۵.....۲-۱-۲-۴-۲- عوامل موثر بر واکنش فنتون
- ۳۵.....۱-۲-۱-۲-۴-۲- pH
- ۳۵.....۲-۲-۱-۲-۴-۲- غلظت یون فرو و پراکسید هیدروژن
- ۳۹.....۳-۲-۱-۲-۴-۲- تاثیر ساختار ترکیبات آلی موجود
- ۴۱.....۴-۲-۱-۲-۴-۲- دما

۴۱	۵-مروری بر مطالعات گذشته.....
۴۶	فصل سوم: مراحل انجام پژوهش.....
۴۷	۱-۳-مقدمه.....
۴۷	۲-۳-روش کار.....
۴۷	۱-۲-۳-جداسازی و غنی سازی میکروارگانسیم هایی که توانایی تجزیه فنانتین را دارند.....
۴۹	۲-۲-۳-بررسی توانایی تجزیه زیستی فنانتین توسط باکتری های جدا شده.....
۵۱	۳-۲-۳-تعیین تاثیراکسیداسیون فنتون بر حذف فنانتین.....
۵۲	۱-۳-۲-۳-بهینه سازی اثر غلظت پراکسید هیدروژن در حذف فنانتین.....
۵۳	۲-۳-۲-۳-بهینه سازی اثر غلظت آهن.....
۵۳	۳-۳-۲-۳-بهینه سازی اثر زمان تماس.....
۵۴	۴-۲-۳-تعیین تاثیرفرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و فرآیند زیست سالم سازی بر حذف فنانتین.....
۵۴	۳-۳-مواد شیمیایی.....
۵۷	۴-۳-روش های انجام آزمایشات.....
۵۷	۱-۴-۳-آزمایشات میکروبی.....
۵۷	۱-۱-۴-۳-تلقیح باکتریایی به منظور خالص سازی.....
۵۷	۲-۱-۴-۳-آزمایش شمارش میکروبی به روش MPN.....
۵۸	۳-۱-۴-۳-تعیین مشخصات و نوع باکتری های خالص.....
۵۸	۲-۴-۳-آزمایشات شیمیایی.....
۵۸	۲-۲-۴-۳-استخراج فنانتین از خاک.....
۵۸	۳-۲-۴-۳-روش سنجش فنانتین.....
۵۸	۳-۳-۲-۴-۳-تعیین غلظت فنانتین با GC.....
۶۱	فصل چهارم: یافته های پژوهش.....
۶۱	۱-۴-نتایج حاصل از جداسازی و شناسایی میکروارگانسیم های تجزیه کننده فنانتین.....
۶۳	۲-۴-نتایج حاصل از فرآیند زیست سالم سازی در حذف فنانتین از خاک های آلوده.....
۸۰	۳-۴-نتایج حاصل از اکسیداسیون فنتون در حذف فنانتین از خاک های آلوده.....

۴-۴- نتایج حاصل از فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک های آلوده ۸۳
فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری ۸۶
۱-۵- جداسازی و شناسایی میکروارگانیسم های تجزیه کننده فنانتترین ۸۷
۲-۵- بررسی فرآیند زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک های آلوده ۸۷
۳-۵- بررسی اکسیداسیون فنتون در حذف فنانتترین از خاک های آلوده ۹۰
۴-۵- بررسی فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک های آلوده ۹۱
نتیجه گیری نهایی ۹۴
پیشنهادات ۹۵
مراجع ۹۶
ضمیمه الف ۱۰۱
ضمیمه ب ۱۱۵
ضمیمه ج ۱۱۸

فهرست جداول

صفحه	فهرست
۱۴.....	جدول (۱-۲) خواص ۱۶ PAHs طبقه بندی شده توسط USEPA.....
۳۰.....	جدول (۲-۲) پتانسیل اکسیداسیون ترکیبات مختلف.....
۵۱.....	جدول (۱-۳) مشخصات آزمایش ها شامل نمونه ها و شاهد ها به منظور بررسی توانایی تجزیه فناترین توسط باکتری ها.....
۵۲.....	جدول (۲-۳) مشخصات آزمایش تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن به منظور بررسی فرآیند فنتون در حذف فناترین.....
۵۳.....	جدول (۳-۳) مشخصات آزمایش تاثیر غلظت آهن به منظور بررسی فرآیند فنتون در حذف فناترین.....
۵۳.....	جدول (۴-۳) مشخصات آزمایش تاثیر زمان تماس به منظور بررسی فرآیند فنتون در حذف فناترین.....
۵۵.....	جدول (۵-۳) مشخصات آزمایش ها شامل نمونه ها و شاهد ها به منظور بررسی توانایی تجزیه فناترین توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی.....
۵۶.....	جدول (۶-۳) مشخصات محیط کشت غنی سازی.....
۵۶.....	جدول (۷-۳) مشخصات محلول عناصر کم مقدار.....
۶۱.....	جدول (۱-۴) نام و مشخصات باکتری های شناسایی شده در تجزیه فناترین.....
۶۴.....	جدول (۲-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط باکتری های خالص و مخلوط باکتریایی.....
۶۵.....	جدول (۳-۴) معادله منحنی تجزیه فناترین با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....
۶۵.....	جدول (۴-۴) معادله منحنی تجزیه فناترین با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....
۸۰.....	جدول (۵-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط اکسیداسیون فنتون (تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن).....
۸۰.....	جدول (۶-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط اکسیداسیون فنتون (تاثیر غلظت آهن).....
۸۱.....	جدول (۷-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط اکسیداسیون فنتون (تاثیر زمان واکنش).....
۸۳.....	جدول (۸-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی.....
۸۳.....	جدول (۹-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط فرآیند زیست سالم سازی به تنهایی.....
۸۳.....	جدول (۱۰-۴) نتایج حذف فناترین در خاک توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون به تنهایی.....

فهرست اشکال و نمودارها

فهرست	صفحه
شکل ۱-۲ ساختار مولکولی تعدادی از ترکیبات PHAs	۱۳
شکل ۲-۲ مسیر کلی برای تجزیه میکروبی ترکیبات PHAs	۱۹
شکل ۳-۲ شکل تجزیه فنانتزین با نواحی bay و k	۲۲
شکل ۱-۴ شکل ظاهری باکتری های خالص: الف) اسینتوباکتر پومانی ب) کپنوسیتوفاگا اوکاریا، ج) باسیلوس لیچنی فرمیس، د) باسیلوس	۶۱
شکل (۲-۴) ۳. کپنوسیتوفاگا اوکاریا(زرد) ۴. باسیلوس لیچنی فرمیس(سفید)، ۵. باسیلوس SP و ۶. استافیلوکوکوس گزیلوزس	۶۲
نمودار ۱-۲ غلظت یون Fe^{+2} در زمانهای مختلف در حضور و عدم حضور مواد آلی ($[Fe_{+2}]_0 / [H_2O_2]_0 \geq 2$)	۳۶
نمودار ۲-۲ غلظت H_2O_2 در حضور و عدم حضور مواد آلی (t-butanol) در نسبت $[Fe_{+2}]_0 / [H_2O_2]_0 = 1$	۳۸
نمودار ۳-۲ غلظت H_2O_2 در حضور و عدم حضور مواد آلی در نسبت $[Fe_{+2}]_0 / [H_2O_2]_0 \leq 1$	۳۸
نمودار ۴-۲ تاثیر نوع ترکیب آلی در میزان تجزیه TOC ناشی از phenol, ۴-chlorophenol, hydroquinone, chloroaniline	۴۰
نمودار ۵-۲ تاثیر نوع ترکیب آلی در میزان تجزیه TOC ناشی از cyclohexanol, cyclohexanone, ۴-nitroaniline and ۳-nitroaniline	۴۰
نمودار ۱-۳ مراحل جداسازی و غنی سازی میکروارگانسیم های تجزیه کننده هیدروکربن ها	۴۹
نمودار ۱-۴ تغییرات جمعیت باکتری ها با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۶
نمودار ۲-۴ تغییرات جمعیت باکتری ها با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۶
نمودار ۳-۴ روند کاهش غلظت فنانتزین با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۷
نمودار ۴-۴ روند کاهش فنانتزین با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۷
نمودار ۵-۴ چگونگی رشد باکتری و حذف فنانتزین توسط اسینتوباکتریومانی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۸
نمودار ۶-۴ چگونگی رشد باکتری و حذف فنانتزین توسط کپنوسیتوفاگا اوکاریا با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم	۶۸

- نمودار ۴-۷ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط باسیلوس لیچنی فرمیس با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۶۹
- نمودار ۴-۸ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط باسیلوس SP با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۶۹
- نمودار ۴-۹ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط استافیلوکوکوس گزیلوزس با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۰
- نمودار ۴-۱۰ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط مخلوط باکتریایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۰
- نمودار ۴-۱۱ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط اسینتوباکترپومانی با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۱
- نمودار ۴-۱۲ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط کپنوسیتوفاگا اوکاریا با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۱
- نمودار ۴-۱۳ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط باسیلوس لیچنی فرمیس با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۲
- نمودار ۴-۱۴ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط باسیلوس SP با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۲
- نمودار ۴-۱۵ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط استافیلوکوکوس گزیلوزس با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۳
- نمودار ۴-۱۶ چگونگی رشد باکتری و حذف فناترین توسط مخلوط باکتریایی با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۳
- نمودار ۴-۱۷ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط اسینتوباکترپومانی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۴
- نمودار ۴-۱۸ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط کپنوسیتوفاگا اوکاریا با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۴
- نمودار ۴-۱۹ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط باسیلوس لیچنی فرمیس با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۵
- نمودار ۴-۲۰ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط باسیلوس SP با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۵
- نمودار ۴-۲۱ معادله فناترین توسط استافیلوکوکوس گزیلوزس با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۶
- نمودار ۴-۲۲ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط مخلوط باکتریایی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۶
- نمودار ۴-۲۳ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط اسینتوباکترپومانی با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۷
- نمودار ۴-۲۴ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط کپنوسیتوفاگا اوکاریا با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۷
- نمودار ۴-۲۵ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط باسیلوس لیچنی فرمیس با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۸
- نمودار ۴-۲۶ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط باسیلوس SP با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۸
- نمودار ۴-۲۷ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط استافیلوکوکوس گزیلوزس با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۹
- نمودار ۴-۲۸ معادله منحنی خط تجزیه فناترین توسط مخلوط باکتریایی با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم.....۷۹
- نمودار ۴-۲۹ اثر غلظت H_2O_2 روی حذف فناترین با غلظت اولیه ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم.....۸۱

- نمودار ۴-۳۰ اثر غلظت آهن روی حذف فنانتترین باغلظت اولیه ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم ۸۲
- نمودار ۴-۳۱ اثر زمان تماس روی حذف فنانتترین باغلظت اولیه ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم ۸۲
- نمودار ۴-۳۲ روند کاهش غلظت فنانتترین در فرایند تلفیقی در مدت ۲۰ روز تجزیه با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم ۸۴
- نمودار ۴-۳۳ روند کاهش غلظت فنانتترین در فرایند تلفیقی در مدت ۲۰ روز تجزیه با غلظت اولیه ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم ۸۴
- نمودار ۴-۳۴ مقایسه درصد حذف فنانتترین توسط سه فرایند اکسیداسیون فنتون به تنهایی، فرایند زیست سالم سازی به تنهایی و فرایند تلفیقی در مدت ۲۰ روز تجزیه در دو غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم ۸۵

فصل اول

مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست از مسائل مهمی است که جوامع بشری با آن روبرو هستند. رشد روز افزون فعالیت های صنعتی از یک سو و عدم رعایت الزامات زیست محیطی از سوی دیگر سبب شده تا در چند دهه اخیر مقادیر زیادی از آلاینده ها وارد محیط زیست شوند. تجمع این ترکیبات شیمیائی در محیط زیست تهدیدی جدی برای سلامت انسان،

محیط زیست، موجودات و اکوسیستم های زنده است (Mirsal Ibrahim, ۲۰۰۴).

هیدروکربن های نفتی دسته ای از آلاینده های خطرناک محیط هستند که بر اساس فعالیت های مختلف در محیط زیست تجمع می یابند و از این رو به عنوان یکی از آلاینده های محیط زیست محسوب می گردند (Juhasz and Nadiu, ۲۰۰۰, Tang et al., ۲۰۰۵). یکی از اجزای ترکیبات نفتی، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای^۱ هستند. این ترکیبات از احتراق ناقص مواد آلی، سوختن زغال سنگ، سوخت های فسیلی، پالایشگاههای نفت و گاز و نشت ترکیبات نفتی در محیط زیست به وجود می آیند (۲۰۰۵, Bamforth and Singleton, ۲۰۰۲, Samant et al., ۲۰۰۵, Tang et al., ۲۰۰۵). از جمله و برخی از آنها در پزشکی، ساختن رنگ، پلاستیک و حشره کش ها مورد استفاده قرار می گیرند (ATSDR, ۱۹۹۶). از جمله مشکلاتی که هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای برای پستانداران و موجودات آبی ایجاد می کنند، می توان به سمیت زیاد، سرطانزائی و جهش زائی اشاره کرد (Smith et al., ۱۹۹۷, Xue-Jing Zheng et al., ۲۰۰۷, ATSDR, ۱۹۹۶). بر این اساس آژانس حفاظت محیط زیست ایالت متحده امریکا (USEPA) ۱۶ آلاینده را به عنوان آلاینده های دارای تقدم بالامعرفی کرده است (Xue-Jing Zheng et al., ۲۰۰۷, Smith et al., ۱۹۹۷, Jonsson et al., ۲۰۰۷).

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای تمایل شدیدی به پیوند شدن با مواد آلی در خاک دارند که این به علت خاصیت هیدروفوبیکی بالا و حلالیت کم آنها در آب می باشد بنابراین در خاک و رسوبات تجمع می یابند. به طوری که ممکن است خاک به عنوان محل ذخیره این ترکیبات ذکر شوند. این ترکیبات با چسبیدن به ذرات خاک، به سمت آب های زیرزمینی حرکت کرده و باعث آلودگی آنها نیز می گردند (Xue-Jing Zheng et al., ۲۰۰۷, Ferrarese et al., ۲۰۰۷, ATSDR, ۱۹۹۶). لذا بازیافت، تصفیه و دفع این مواد شیمیایی سمی اهمیت زیادی دارد.

برای حذف چنین آلاینده هایی می توان از روشهای مختلف فیزیکی، شیمیائی، تخریب حرارتی و بیولوژیکی استفاده نمود. جذب، فیلتراسیون و یا استفاده از ممبران ها (غشاءها) از روش های متداول تصفیه فیزیکی هستند. متداول ترین روش های

^۱ - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

تصفیه شیمیایی اکسیداسیون با استفاده از ازن، اکسیدتیتانیوم و اشعه ماوراءبنفش است. روشهای موجود و مرسوم برای آلودگی زدائی از خاکها و سایت‌های آلوده هریک دارای مشکلات و محدودیت‌های خاص خود می‌باشند. در بسیاری از مواقع روشهای زیستی؛ راهکارهای آسان، دائمی، ارزان، موثر را برای پالایش و آلودگی زدائی از محلهای آلوده فراهم می‌آورند. در این روشها از میکروارگانیسم برای تجزیه آلاینده استفاده می‌شود و این فرآیند در شرایط زیست محیطی متنوع و برای تعداد قابل توجهی از آلاینده‌ها قابل استفاده است (Mirsal Ibrahim, ۲۰۰۴). از پارامترهای محدود کننده این روش میتوان به شرایط نامطلوب اکسیداسیون و احیاء در خاک، کمبود نوترینت‌ها یا سوسترها و یا حتی عدم وجود میکروارگانیسم‌های تجزیه کننده اشاره کرد. به علت قابلیت دسترسی بیولوژیکی (Bioavailability) کم ترکیبات PAH و مقاومت این ترکیبات در مقابل تجزیه زیستی سرعت فرآیند بسیار کند است. اکسیداسیون شیمیایی می‌تواند به این محدودیت‌های حاصل از اکسیداسیون غلبه کند. چون این روشها گزینه سریعی را پیشنهاد می‌کنند که به نوع و غلظت آلاینده زیاد حساس نیستند. از اکسیدکننده‌های شیمیایی متداول می‌توان به ازن (O_3)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، فنتون ($H_2O_2 + Fe^{2+}$)، پرمنگنات و پرسولفات اشاره کرد. در بین این روشها استفاده از تکنولوژی فنتون از سایر فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی ساده تر و کم هزینه تر می‌باشد (Ferrarese et al, ۲۰۰۷).

شیمی فنتون (تولید رادیکالهای هیدروکسیل از طریق شکافت همولیتیکی پراکسید هیدروژن توسط یون Fe^{2+}) برای حذف خاکهای آلوده توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است و نشان داده شده که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده از طریق واکنش فنتون قادر است مواد آلی مقاوم را حذف نماید (Bogan et al., ۲۰۰۳).

استفاده از روش تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی می‌تواند مزیت زیادی نسبت به استفاده از هر کدام از آنها به تنهایی داشته باشد. با توجه به نفت خیز بودن کشور ایران و مشکلات عدیده ای که از بابت آلودگی‌های نفتی گریبانگیر کشور است ضرورت تحقیق در این زمینه پر واضح است.

۱-۲- اهمیت موضوع

سال‌های متمادی از استخراج و بهره برداری از نفت و مشتقات آن در نقاط مختلف جهان می‌گذرد. در طول این سال‌ها مواد نفتی در نتیجه عملیات اکتشاف، انتقال و پالایش به محیط زیست وارد شده‌اند، اما در دو دهه پایانی قرن بیستم توجه بیشتری به آلودگی‌های نفتی مبدول شده است.

یکی از شایع ترین آلاینده های نفتی، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای می باشد که باعث آلودگی هوا، خاک، آب های سطحی و زیرزمینی و محیط های دریایی شده است (Bumpus et al., ۱۹۸۹).

مطالعات نشان داده است که سالانه حدود ۰/۱ درصد از کل محصولات نفت خام وارد اقیانوس ها می شود و آلودگی ناشی از هیدروکربن های نفتی در اثر رواناب های آلوده و محصولات جانبی فرآیند احتراق بخش عمده ای از محیط زیست را تحت تاثیر قرار می دهند. هیدروکربن های فرار تبخیر شده و برخی از آنها توسط نور خورشید تجزیه^۱ می شوند، ولی ترکیبات با حلالیت و فراریت ضعیف مانند ترکیبات PAH در رسوبات و خاک باقی می ماند (Rebercca et al., ۲۰۰۲).

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در خاک می توانند در اثر ورود به مزارع کشاورزی وارد چرخه غذایی شده و در بافت های چربی حیوانات و انسان ذخیره شوند و از این طریق می توانند خطرات بالقوه خود، از قبیل سمیت، جهش زایی و یا سرطان زایی را نشان دهند. در این میان فنانتین^۲ به عنوان یک ترکیب سه حلقه ای از ترکیبات PAHs، دارای اثرات خفیف آلرژیک و حساسیت زا بوده و تحت شرایط خاص برای سیستم های باکتریایی جهش زا می باشد (Samanta et al., ۱۹۹۹).

بنابراین نظارت برغلظت آن در محیط های خاک، آب و هوا بیش از پیش ضروری بوده و تصفیه و حذف آن از محیط زیست به منظور حفظ سلامت انسان ها و سایر موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار است. لذا با توجه به محدودیت منابع تولید از جمله خاک، بایستی در حد بهینه از آنها استفاده نمود و از آلوده شدن خاکهای موجود که زندگی بشر و محیط زیست را تهدید می کند جلوگیری کرد و خاکهای آلوده را در حد امکان بهبود بخشید. بدین ترتیب یکی از مهمترین چالش هایی که در برابر سازمانهای محیط زیست در اقصی نقاط دنیا قرار دارد مبارزه با آلودگی منابع خاک از یک طرف و احیاء و پاکسازی مکانهای آلوده از طرف دیگر است. مطالعه حاضر با توجه به انتشار وسیع آلاینده های نفتی در مراکز مختلف اکتشاف، استخراج، پالایش، ذخیره و حمل و نقل در کشور ایران از یک سو و اهمیت زیست محیطی این گونه ترکیبات (هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای) از طرف دیگر انجام گرفت.

^۱. Photooxidation

^۲. Phenanthrene

۳-۱- اهداف و فرضیات (OBJECTIVES & HYPOTHESES):

الف- اهداف کلی طرح (GENERAL OBJECTIVES):

تعیین کارآئی فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی (bioremediation) در حذف فنانتترین از خاکهای آلوده.

ب- اهداف ویژه (SPECIFIC OBJECTIVES):

۱. تعیین تاثیر استفاده از فنتون در حذف فنانتترین از خاکهای آلوده به تنهایی.
۲. تعیین تاثیر استفاده از فرآیند زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاکهای آلوده به تنهایی.
۳. تعیین تاثیر استفاده از فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاکهای آلوده.
۴. مقایسه استفاده از فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی با هریک از فرآیندهای مذکور به تنهایی در حذف فنانتترین از خاک

۴-۱- سئوالات و فرضیات (HYPOTHESES/RESEAPCH QUESTIONS):

۱. آیا استفاده از فنتون در حذف فنانتترین از خاک موثر است؟
۲. آیا استفاده از فرآیند زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک موثر است؟
۳. آیا استفاده از فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی در حذف فنانتترین از خاک موثر است؟
۴. کدام فرآیند در حذف فنانتترین از خاک موثرترند؟ استفاده از فنتون به تنهایی، استفاده از فرآیند زیست سالم سازی به تنهایی یا استفاده از فرآیند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و زیست سالم سازی؟

۵-۱- تعریف واژه ها:

- PAHS: (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) هیدروکربن های آروماتیک چند حلقوی.
- فنانتترین: ترکیب سه حلقه ای از هیدروکربن های آروماتیک چند حلقوی.

- شیمی فنتون: تولید رادیکالهای هیدروکسیل از طریق شکستن همولیتیکی پراکسید هیدروژن توسط یون آهن دو ظرفیتی
- زیست سالم سازی (Bioremediation): استفاده از موجودات ریزذره بینی (میکروارگانیسم ها) در فرآیندهای زیستی آلاینده ها (عموما آلاینده های خطرناک) به منظور زیست سالم سازی محیط (آب، خاک و هوا)