

# بررسی عملکرد فیلتر مستغرق باهواده در حذف آتزازین از محیط‌های آبی

زهرا درخشان<sup>۱</sup>، محمدعلی بقاءپور<sup>۲\*</sup>، سیمین ناصری<sup>۳</sup>، محمد فرامرزیان<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد  
۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز  
۳- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران  
۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط

baghapour@sums.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۹/۱۱]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۸/۱۵]

**چکیده-** با کمبود زمین‌های زراعی و از بین رفتن محصولات به وسیله آفات استفاده از آفت‌کش‌هایی مانند آتزازین افزایش یافته است. این علف‌کش به دلیل فشار بخار کم، نیمه عمر بالا و تحرک زیاد منجر به آلودگی اکوسیستم‌های گوناگون شده است. روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری برای حذف این علف‌کش از محیط‌های آبی و خاکی پیشنهاد شده، اما این روش‌ها دارای هزینه‌های بسیار و همراه با تولید محصولات جانبی سمی دیگری است. روش‌های بیولوژیکی به دلیل داشتن سیستم آنزیمی قادر به معدنی‌سازی کامل و استفاده از این علف‌کش به عنوان منبع کربن، نیتروژن و انرژی می‌باشند و از طرفی فیلترهای مستغرق باهواده به سبب ماهیت روش تصفیه‌شان کمک شایان توجهی در پایین آوردن هزینه‌ها نموده‌اند. به همین دلیل در مطالعه‌ی حاضر توانایی فیلتر بیولوژیکی مستغرق باهواده برای تجزیه آتزازین از محیط‌های آبی در ۴ سطح غلظت و ۳ سطح زمان ماند هیدرولیکی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که بیشینه راندمان حذف آتزازین و میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول به ترتیب برابر ۹۷/۹ و ۹۸/۳ درصد بود. همچنین نتایج حاکی از این مطلب بودند که مدل استور-کینکن بر بارگذاری این بیوفیلتر با آتزازین برازش بسیار خوبی دارد ( $R^2 < 0.99$ ). می‌توان دریافت که فیلتر مستغرق باهواده کارایی بسیار خوبی در حذف مواد آلی و مواد سمی پایدار از خود نشان می‌دهد و تجزیه آتزازین در فرآیند کومتابولیسم بسیار موفقیت آمیز بوده و اینگونه استنباط شد که جمعیت میکروبی هوازی در تصفیه محیط‌های آبی آلوده به آتزازین مؤثر است.

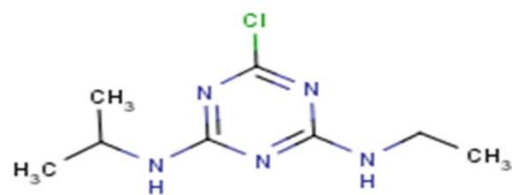
**واژگان کلیدی:** آتزازین، علف‌کش، تجزیه زیستی، فیلتر مستغرق باهواده، فیلتر بیولوژیکی، محیط آبی.

## ۱- مقدمه

آتزازین که یکی از اجزاء تریازین است به عنوان یک سم احتمالاً سرطانزای انسانی (گروه B۲) معرفی شده است [۳، ۴]. آتزازین به دلیل تجزیه زیستی کند و پتانسیل بالا برای آلوده کردن آب‌های سطحی و زیرزمینی به عنوان یک آلاینده زیست محیطی مطرح است [۵]. براساس آمار موجود در حفظ نباتات ایران مصرف این علف‌کش در سال ۱۳۸۶ در حدود ۲۵۰ تن بوده و میانگین مصرف آن ۱ تا ۵ کیلوگرم در هکتار بوده است

با افزایش جمعیت در سال‌های گذشته و در پی آن کمبود زمین‌های زراعی و از بین رفتن عمده محصولات کشاورزی بوسیله آفات استفاده از آفت‌کش‌هایی مانند آتزازین به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. سم آتزازین (۲- کلرور - ۴- اتیل آمینو - ۶- ایزوپروپیل آمینو - ۱، ۳، ۵ تریازین) یکی از پرکاربردترین علف‌کش‌های مورد استفاده در دنیا است [۱، ۲].

[۶، ۷]. مصرف آب حاوی آترازین با مقادیر بالاتر از بیشینه سطح مجاز (MCL) در کوتاه مدت باعث ایجاد احتقان قلب، احتقان ریه، آسیب به کلیه‌ها، اسپاسم عضلات، کاهش وزن، فلجی و رخوت اعضاء، مشکل در تنفس و آسیب به غدد فوق کلیوی می‌شود [۸] و مصرف دراز مدت آب حاوی آترازین در مقادیر بالاتر از MCL باعث کاهش وزن، آسیب‌های قلبی-عروقی، تخریب شبکه‌یکه چشم و بعضی از عضلات و نهایتاً سرطان می‌شود [۹]. ساختار شیمیایی آترازین در شکل شماره ۱ گفته شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی علف‌کش آترازین (۱۰، ۱۱)

نیمه عمر آترازین متغیر بوده ولی این مقدار به طور معمول می‌تواند تا ۳۶۰ روز و حتی بیشتر باشد [۱۲]. آژانس‌های حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، سازمان بهداشت جهانی (WHO) و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (ISIRI) بیشینه غلظت مجاز (MCL) آترازین را به ترتیب ۳، ۲ و ۲ میکروگرم بر لیتر اعلام نموده‌اند [۱۳]. روش‌های زیادی برای حذف علف‌کش آترازین مانند جذب، سوزاندن، اکسیداسیون-احیاء، کلرزدایی، فتولیز، هیدرولیز، هالوزن‌زدایی، اسمز معکوس، تجزیه شیمیایی و غیره از محیط‌های آلوده وجود دارد اما از آنجائی‌که این فناوری‌ها پرهزینه و همراه با محصولات جانبی سمی دیگری است از لحاظ اجرایی دارای مشکلات زیادی است. تجزیه زیستی یک فناوری عملی و اقتصادی است که منجر به تجزیه و معدنی شدن کامل آترازین می‌گردد و محصولاتی مانند دی‌اکسید کربن، آب، نیتروژن و ترکیبات آلی ساده‌تری به وسیله عوامل بیولوژیکی حاصل می‌شود [۱۴]. پژوهشگران از تجزیه آترازین به وسیله باکتری‌هایی مانند جنس‌های سودوموناس، رودوکوکوس، آسینتوباکتر و همچنین

جنس‌های ترکیبی مانند سودوموناس پوتیدا، گونه‌های رایزیویوم و گونه‌های نوکاردیا در شرایط آزمایشگاهی گزارشاتی را ارائه نموده‌اند [۱۵]. در مطالعه‌ای که به وسیله وی<sup>۲</sup> و همکاران با استفاده از میکروارگانیسم‌های اصلاح شده بوسیله مهندسی ژنتیک برای حذف آترازین انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان ماند هیدرولیکی تا ۲۴ ساعت راندمان تصفیه آترازین افزایش می‌یابد [۱۶]. در پژوهشی که به وسیله آبیگایل<sup>۳</sup> و همکاران که با هدف بررسی تأثیر عوامل مختلف محیطی از قبیل pH، دما، حضور منبع خارجی کربن و نیتروژن، سرعت چرخش راکتور، غلظت اولیه آترازین و میزان میکروارگانیسم تلقیح یافته به سیستم بر توانایی مخمر کریپتوکوکوس لایورنتی<sup>۴</sup> جداسازی شده از مزارع کشاورزی بر حذف آترازین انجام گرفت به این نتیجه دست یافتند که امکان حذف آترازین به میزان ۹۵٪ در طی ۹ روز وجود دارد [۱۷]. در مطالعه‌ای که به وسیله یانگ<sup>۵</sup> و همکاران روی تجزیه آترازین به وسیله یک کنسرسیوم ساده از باکتری‌های کلبسیلا و کوموناس در محیط غنی از نیتروژن انجام گرفت دو گونه باکتری کلبسیلا و کوموناس از فاضلاب یک کارخانه تولید کننده علف‌کش در چین جداسازی شد. این باکتری‌ها قادر بودند از آترازین به تنهایی به عنوان منبع کربن و نیتروژن استفاده نمایند، مطالعه گفته شده بر خلاف مطالعات برخی از پژوهشگران در مورد نقش نیتروژن در تجزیه آترازین نتیجه‌ای معکوس داشت و این باکتری‌ها نسبت به کودهای نیتروژنه پرکابرد از قبیل اوره، کربنات آمونیوم و فسفات آمونیوم غیر حساس بودند و با وجود حضور این منابع نیتروژن آترازین به میزان ۸۳/۳٪ معدنی شده است [۱۸]. وانگ<sup>۶</sup> و زی<sup>۷</sup> در پژوهشی که با هدف بررسی حذف آترازین به وسیله باکتری آرتروباکتر جدایه DAT1 انجام گرفت به این نتایج دست یافتند که این گونه باکتری توانایی بالایی در دامنه pH ۴ تا ۱۱ و دمای

2Wei

3Abigail

4Cryptococcus laurentii

5Yang

6Wang

7Xie

1 Maximum Contaminant Level

شده دارای خلوص ۹۹/۹٪ (سیگما)<sup>۲</sup> و دی کلرومتان مورد استفاده به عنوان حلال (خلوص ۹۹/۵٪) و آب یونزدایی شده (Millipore-Milli Q) بود.

## ۲-۲- راه اندازی و بهره برداری از بیورآکتور

همان گونه که در شکل ۲ مشخص است رآکتور آزمایشگاهی مورد استفاده از یک فیلتر مستغرق هوادهی شده (BAF)<sup>۳</sup> از جنس پلکسی گلاس تشکیل شده بود که مهمترین ویژگی فیزیکی آن شامل ارتفاعی معادل ۶۰ سانتی متر، قطر دهانه داخلی برابر ۱۰ سانتی متر و حجمی کلی برابر ۴/۷ لیتر بود.

نوع بستر مورد استفاده در این مطالعه قطعات پلی اتیلن با چگالی بالا بود که ویژگی های آن در جدول ۱ آورده شده است. رآکتور یاد شده از بستر تهیه شده به ارتفاع ۵۵ سانتی متر پر شد، سپس این ناحیه بوسیله یک صفحه مشبک پلکسی گلاسی از قسمت پخش کننده های گنبدی<sup>۴</sup> که وارونه قرار گرفته بودند جدا شد، تعداد پخش کننده های گنبدی مورد استفاده در این فیلتر ۴ عدد بود. سطح آزاد در نظر گرفته شده برای این بیورآکتور ۵ سانتی متر بود و برای تخلیه احتمالی لجن تجمع یافته از یک شیر تخلیه در فاصله ۲ سانتی متری از کف بیورآکتور استفاده شد. برای جلوگیری از آثار مداخله ای نور (فتوکاتالیست) و رشد جلبک ها جداره خارجی رآکتور را به وسیله ورقه های آلومینومی پوشانده و برای افزایش دقت و عملکرد کار و حذف اثر عوامل مداخله گر از یک پایلوت شاهد که دارای تمامی ویژگی های فیزیکی پایلوت اصلی بود استفاده شد.

بعد از آماده شدن و نصب رآکتور، برای راه اندازی سیستم و آغاز مرحله خوگرفتن بیولوژیکی ستون فیلتر را با استفاده از باکتری های هوازی جمع آوری شده از لجن فعال برگشتی تصفیه خانه فاضلاب شهری شیراز که هیچ مشکل بهره برداری از قبیل بالکینگ و رایزینگ و پدیده نوک سوزنی و غیره را

۲۵ تا ۳۵ درجه سلسیوس در حذف آترازین داشته و همچنین نتایج حاکی از این امر بودند که افزودن منبع کربن و نیتروژن خارجی باعث افزایش رشد این گونه باکتری و نرخ تجزیه آترازین می شود [۱۹]. در پژوهشی دیگر که به وسیله رضایی و همکاران برای حذف آترازین به وسیله گونه های سودوموناس فلورسنس و آرژینوزا در شرایط آزمایشگاهی صورت پذیرفت به این نتیجه رسیدند که سودوموناس فلورسنس آترازین را در سه غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۴۸/۱۸، ۷۲/۶ و ۹۱/۵ درصد و سودوموناس آرژینوزا نیز به ترتیب ۱۹/۰۸، ۳۳/۸۳ و ۶۲/۶۶ درصد در بازه زمانی ۴۸ ساعت تجزیه کردند و در پایان به این نتیجه دست یافتند که با افزایش غلظت آترازین اولیه راندمان حذف نیز افزایش می یابد [۶]. پژوهشگران برای کنترل انتقال آترازین و سرنوشت آن، طرح های پژوهشی در راستای تجزیه و کاهش سمیت آترازین در خاک و آب های زیرزمینی انجام داده اند، ولیکن به دلایل متعددی از قبیل هزینه بر بودن و یا تولید محصولات جانبی پر خطر و ناکافی بودن راندمان حذف و خطرات روش های فیزیکی و شیمیایی، استفاده از روش حذف بیولوژیکی اقتصادی و مقرون به صرفه به نظر می رسد. با عنایت به نکات گفته شده ضرورت انجام پژوهش هایی در زمینه تصفیه و حذف این مواد خطرناک از محیط زیست یک امر ضروری به نظر می رسد. هدف از انجام پژوهش پیش رو حذف سم آترازین از منابع آبی در غلظت های گوناگون بوسیله کنسرسیومی از میکروارگانیسم ها و در پی آن کاهش انتشار این آلاینده در محیط زیست و مسمومیت های ناشی از مواجهه با آن است.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

تمامی مواد مورد استفاده در این مطالعه از مواد آزمایشگاهی مرک<sup>۱</sup> با درجه خلوص بیش از ۹۸٪ بود. استاندارد آترازین تهیه

2Sigma

3Biological Aerated Filter

4Dome diffuser

1Merck

مدت مورد سنجش قرار می‌گرفت که مقدار هر یک به ترتیب برابر با  $32 \pm 0.2$  °C و  $7/5 \pm 0.4$  و  $4/8 \pm 0.4$  mg l<sup>-1</sup> بود. برای حصول اطمینان از فعالیت میکروبی در این مرحله به طور متوالی از MLSS<sup>5</sup> و بیوفیلم درون بیورآکتور روی محیط کشت نمک‌های معدنی (MSM)<sup>6</sup> که حاوی آتزازین نیز بود کشت سطحی صورت می‌گرفت. روش تهیه محیط کشت MSM طبق مطالعات پیشین از جمله رضایی انجام می‌گرفت [6]. پس از طی مرحله سازگاری بیوفیلتر گفته شده به صورت پیوسته با جریان رو به پایین بکار گرفته شد. نرخ هوادهی به گونه‌ای تنظیم شد که اکسیژن عامل محدود کننده رشد میکروبی نبوده و شرایط اختلاط کامل نیز در رآکتور برقرار باشد. در این مطالعه زمان‌های ماند هیدرولیکی (HRT)<sup>7</sup> ۲۴، ۱۲ و ۶ ساعت، برای حذف آلاینده در این سیستم در نظر گرفته شد. برای راه‌اندازی و تغذیه پایلوت اقدام به ساخت فاضلابی مصنوعی بر پایه قند ساکارز شد. اجزاء اصلی تشکیل دهنده این فاضلاب مصنوعی در جدول ۲ گفته شده است. این مواد به گونه‌ای با یکدیگر مخلوط شدند که محلول به دست آمده COD برابر ۱ mg l<sup>-1</sup> از نوسانات و کاهش آن در رآکتور به فاضلاب مصنوعی ۱ mg l<sup>-1</sup> ۲۰ بی‌کربنات سدیم اضافه شد. در ساخت این فاضلاب از آب آشامیدنی شهری<sup>۸</sup> استفاده شد. دمای فاضلاب به وسیله‌ی یک گرم کننده الکتریکی استوانه‌ای مجهز به یک حسگر در دمای ۳۲ درجه سلسیوس در مخزن تثبیت شد. با توجه به اینکه دامنه تغییرات غلظت سم آتزازین در محیط وابسته به شرایط و عوامل مختلف بسیار گسترده بوده و برای اینکه بتوانیم طیف وسیعی از غلظت‌ها را تحت مطالعه قرار دهیم بر این اساس غلظت‌های ۰/۱، ۰/۱، ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر را به صورت لگاریتمی انتخاب کرده و راندمان حذف سم آتزازین به وسیله‌ی سامانه گفته شده را بررسی کردیم. نمونه‌گیری در انتهای هر چرخه بهره‌برداری بطور مرتب انجام

نداشت، به حجم تقریبی ۱ لیتر برای پایلوت به عنوان بذر<sup>۱</sup> استفاده شد و مابقی فضای باقی مانده درون بیورآکتور به وسیله‌ی فاضلاب مصنوعی ساخته شده با COD<sup>۲</sup> معادل ۱ mg l<sup>-1</sup> به حجم رسانیده شد.

جدول ۱: ویژگی‌های بستر به کار برده شده

مشخصات و مقادیر	ویژگی‌ها
بستر ثابت (رندوم پک)	نوع بستر
حلقه ای موج	شکل بستر
پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) <sup>۳</sup>	جنس بستر
$186 \pm 2$ (Kg m <sup>-3</sup> )	جرم حجمی بستر
۰/۹۸	چگالی نسبی بستر
٪۹۲	تخلخل بستر
$410$ (m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> )	سطح ویژه
۳۵۰ (micron)	ضخامت قطعه
۱۵ (mm)	قطر بیرونی هر قطعه
۱۲ (mm)	قطر درونی هر قطعه
۱۱ - ۱۳ (mm)	ارتفاع هر قطعه

بعد از مرحله تلقیح، کمپرسور (دمنده) هوا روشن شد و رآکتور به صورت ناپیوسته<sup>۴</sup> شروع به کار کرد. برای ساخت فاضلاب مصنوعی در مرحله سازگاری میکروبی از ترکیب ساکارز (۹ - ۸/۵ گرم بر لیتر)، آمونیوم فسفات (۱۵۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت‌های بسیار کم سم برای خو گرفتن هر چه بیشتر میکروارگانیسم‌ها با محیط و شرایط واقعی تزریق شد (در ابتدا غلظت ساکارز زیاد و غلظت سم کم و با گذشت زمان غلظت ساکارز کم و غلظت سم افزایش یافت)، همچنین مقدار ۱ mg l<sup>-1</sup> ۲۰ بی‌کربنات سدیم برای بالا بردن قدرت بافاری فاضلاب و جلوگیری از تغییرات pH و آب شرب شهری استفاده شد. در پایان هفته سوم بیوفیلم کاملاً روی آکنه‌ها تشکیل شد. لازم به ذکر است که دما، pH، میزان اکسیژن محلول در طی این

5Mixed Liquor Suspended Solids

6Mineral Salt Medium

7Hydraulic Retention Time

8Tap water

1Seed

2Chemical Oxygen Demand

3High Density Polyethylene

4Batch

باهواده و با ۲ مرتبه تکرار نمونه برداری انجام شد و از نتایج به دست آمده میانگین گیری هندسی بعمل آمد، روش نمونه برداری و انجام آزمایش ها طبق رهنمودهای مندرج در کتاب روش های استاندارد [۲۰] استفاده شد.

جدول ۲: ترکیب فاضلاب مصنوعی در مرحله بهره برداری

غلظت ( $\text{mg l}^{-1}$ )	ترکیبات	مواد مغذی
۲۰	$\text{NaHCO}_3$	
۵	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
۵	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	
۵	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
۰/۲	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
۰/۱	$\text{ZnCl}_2$	
۰/۱	$\text{CoCl}_2$	
۰/۱	$\text{NiCl}_2$	
۰/۰۰۱	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
۰/۰۱	$\text{H}_3\text{BO}_3$	
۰/۰۵	$\text{MnSO}_4$	
۵۰	$(\text{NH}_4)_2\text{HP}_2\text{O}_4$	
متغیر (۶۰۰-۹۰۰)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	
متغیر (۰/۱، ۰/۰۱، ۱ و ۱۰)	آترازین	

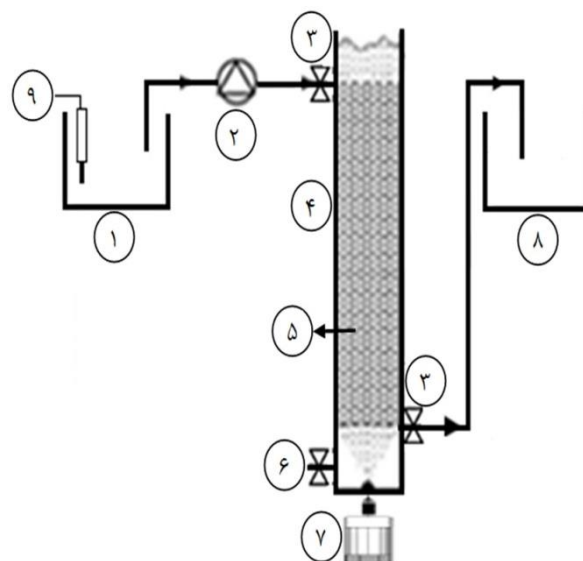
### ۲-۳- ساخت محلول استاندارد

محلول استاندارد آترازین به وسیله وزن کردن ۳ mg از استاندارد آترازین با خلوص ۹۹/۹٪ در یک ظرف حجمی ml ۱۰۰، با اضافه کردن و به حجم رساندن به وسیله متانول مخصوص HPLC و تکان دادن آن در حالی که در اطراف ظرف ورقه آلومینیومی گرفته شده بود آماده شد (محلول مادر ساخته شده دارای غلظت ۳۰ ppm بود)، سپس محلول مادر از فیلتر  $0.22 \mu\text{m}$  عبور داده شد و درون یخچال در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد و در نهایت به وسیله رقیق سازی سریالی<sup>۵</sup> برای رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه HPLC از آنها استفاده شد.

شرایط اندازه گیری دستگاه HPLC عبارت بودند از:

ستون فاز معکوس  $\text{C}_{18}$  با ابعاد  $250 \times 4/6$  میلی متر، فاز

می گرفت تا زمانی که غلظت آترازین و COD محلول خروجی به پایداری رسید<sup>۱</sup>. پس از رسیدن به شرایط پایدار در رآکتور، اقدام به تعیین راندمان حذف COD و بقایای سم آترازین به وسیله رآکتور شد. نمونه برداری و آزمون پارامترهای از قبیل میزان غلظت سم آترازین (با دستگاه HPLC مدل Water)، COD (به وسیله ترمورآکتور مدل AQUALYTIC و اسپکتروفتومتر<sup>۳</sup> مدل DR5000)، pH (با دستگاه pH سنج مدل Ohmetr)، DO<sup>۴</sup> (با دستگاه DO متر مدل YO-53013-52 (HACH - و دما بوسیله دماسنج جیوه ای انجام گرفت.



شکل ۲: نمایی شماتیک از فیلتر باهواده مستغرق در مقیاس پایلوت

- ۱- مخزن تغذیه، ۲- پمپ تغذیه (پمپ پرستالتیک)، ۳- محل نمونه برداری، ۴- رآکتور بیولوژیکی، ۵- بستر ثابت، ۶- محل تخلیه لجن مازاد بیولوژیکی، ۷- پمپ هوادهی (کمپرسور هوا)، ۸- مخزن پساب، ۹- کنترل کننده دما

در هر مرتبه نمونه برداری از ۲ نقطه، ورودی و خروجی فیلتر

۱ هنگامیکه اختلاف مقدار پارامتر مورد اندازه گیری در چند نوبت متوالی به مقدار قابل توجهی از دفعات پیشین کمتر باشد (اختلاف کمتر از ۵٪) می توان شروع حالت ماندگار را از آن زمان در نظر گرفت و سپس با اندازه گیری های متوالی، میانگین و انحراف معیار پارامتر مورد نظر را استخراج نمود. شروع حالت پایدار برای پارامترهای مختلف تقریباً هم زمان رخ خواهد داد.

2High-performance liquid chromatography

3Spectrophotometer

4Dissolved Oxygen

5Serial dilution

### ۳- نتایج

در مرحله اول زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت و در ادامه زمان‌های ۱۲ و ۶ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت، باتوجه به زمان‌های ماند هیدرولیکی میزان جریان عبوری در رآکتور به ترتیب برابر ۰/۱۵۰۴، ۰/۳۰۰۹ و ۰/۶۰۱۸ لیتر بر ساعت تنظیم شد. در آزمایش‌های انجام شده مهمترین پارامترهای مورد ارزیابی SCOD<sup>۳</sup> و غلظت علف‌کش آتزازین بودند. برای خلاصه‌سازی و بیان روشن‌تر نتایج SCOD و آتزازین خروجی از فیلتر بیولوژیکی بکار گرفته شده در این پژوهش در برابر زمان ماند هیدرولیکی در جدول‌های ۴ تا ۷ آمده است. n برابر است با تعداد آزمایشات انجام شده پس از حالت پایدار.

### ۳-۱- نتایج غلظت آتزازین خروجی مربوط به فیلتر باهواده

در جدول ۳ نتایج غلظت آتزازین خروجی از فیلتر باهواده مذکور در حالات مختلف بهره‌برداری مشاهده می‌شود.

جدول ۳: غلظت آتزازین خروجی از فیلتر باهواده

در حالت پایداری ( $\text{mg l}^{-1}$ ) (n = ۳)

زمان ماند هیدرولیکی (ساعت)	غلظت اولیه آتزازین ( $\text{mg l}^{-1}$ )			
	۰/۰۱	۰/۱	۱	۱۰
۶	۰/۰۰۳۹	۰/۰۳۰۰	۰/۲۰۹۰	۰/۶۱۰۱
۱۲	۰/۰۰۳۶	۰/۰۲۴۰	۰/۱۵۷۱	۰/۳۸۹۹
۲۴	۰/۰۰۲۸	۰/۰۲۰۴	۰/۱۲۳۰	۰/۲۰۱۲

### ۳-۲- نتایج SCOD خروجی مربوط به فیلتر باهواده

در جدول ۴ نتایج COD محلول خروجی از فیلتر باهواده پایلوت مذکور در حالات مختلف بهره‌برداری ذکر گردیده است. یادآوری می‌شود که غلظت فاضلاب مصنوعی ورودی به فیلتر باهواده  $15/75 \pm 1000 \text{ mg l}^{-1}$  می‌باشد.

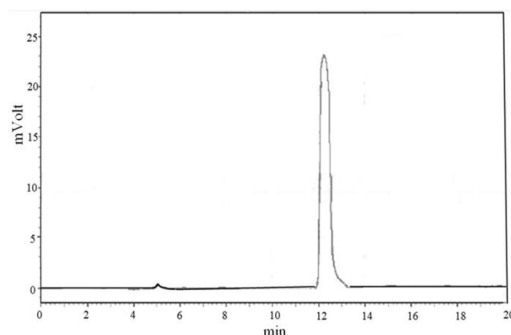
متحرک متانول/ آب با نسبت ۸۰/۲۰ (حجمی/ حجمی)، سرعت جریان فاز متحرک  $0/5 \text{ ml.min}^{-1}$ ، دمای ستون در دمای محیطی، شناساگر اسپکتروفتومتر- فرابنفش با طول موج ۲۲۰ نانومتر با حجم تزریقی  $20 \mu\text{l}$  و زمان بازداری ۱۲ دقیقه [۱۸]. پیش از تزریق نمونه‌های مجهول به دستگاه، محلول‌های استاندارد طبق روش گفته شده در بالا تهیه و پس از تزریق به دستگاه محل ظهور پیک آتزازین مشخص شد. منحنی پیک استاندارد آتزازین در شکل شماره ۳ آورده شده است. برای حصول اطمینان از تنظیم و کالیبره بودن دستگاه به طور کاملاً تصادفی در طول مراحل اندازه‌گیری، نمونه‌های استاندارد به دستگاه تزریق و با مقادیر اولیه مقایسه شد.

### ۲-۴- استخراج و اندازه‌گیری آتزازین

در این روش آتزازین از نمونه‌ها به روش مایع- مایع طبق روش گش ۱ و فیلیپ ۲ استخراج شد [۲۱]، بدین منظور از دی‌کلرومتان (حلالیت آتزازین در آن  $1-1 \text{ g l}^{-1}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$ ) به عنوان حلال استفاده شد. راندمان این روش برای استخراج آتزازین از محیط‌های مائی  $0/88 \pm 0/92\%$  بود.

### ۲-۵- سنجش آتزازین در بیوفیلیم

برای حصول اطمینان از عدم تجمع بیولوژیکی آتزازین در بافت سلولی طبق روش گش و فیلیپ [۲۱]، آتزازین از بیوفیلیم به دست آمده استخراج و با ۲ مرتبه تکرار به دستگاه HPLC تزریق شد.



شکل ۳: منحنی پیک استاندارد آتزازین در دستگاه HPLC.

استاندارد  $10 \text{ mg l}^{-1}$

3Soluble Chemical Oxygen Demand

1Ghosh  
2Philip

[۲۳]

جدول ۴: SCOD خروجی از فیلتر با هواده

در حالت پایدار (n = 9) (mg l<sup>-1</sup>)

زمان ماند هیدرولیکی (ساعت)	غلظت اولیه آترازین (mg l <sup>-1</sup> )	۰/۱	۱	۱۰
۶	۸۹/۳۸	۲۱۶/۶۰	۳۰۹/۴۲	۳۶۸/۹۹
۱۲	۳۲/۵۱	۱۹۰/۵۳	۲۸۸/۲۳	۳۵۳/۷۸
۲۴	۱۷/۱۵	۷۸/۵۲	۲۴۳/۲۸	۳۲۴/۹۵

در جداول ۵ و ۶ میزان pH و DO اندازه‌گیری شده در مرحله بهره‌برداری گزارش شده است.

جدول ۵: pH فاضلاب خروجی از فیلتر با هواده در حالت پایدار (n = 9)

زمان ماند هیدرولیکی (ساعت)	غلظت اولیه آترازین (mg l <sup>-1</sup> )	۰/۱	۱	۱۰
۶	۷/۰۱	۷/۱۹	۶/۹۸	۷/۱۴
۱۲	۷/۰۸	۷/۰۰	۷/۰۴	۷/۰۹
۲۴	۷/۱۱	۷/۰۷	۷/۰۸	۷/۱۰

جدول ۶: میزان اکسیژن محلول خروجی از فیلتر با هواده

در حالت پایدار (n = 9)

زمان ماند هیدرولیکی (ساعت)	غلظت اولیه آترازین (mg l <sup>-1</sup> )	۰/۱	۱	۱۰
۶	۴/۶	۴/۶	۴/۶	۴/۷
۱۲	۴/۵	۴/۷	۴/۸	۴/۷
۲۴	۴/۶	۴/۵	۴/۵	۴/۶

در این قسمت روند حذف آترازین و SCOD در غلظت‌های مختلف آترازین ورودی آورده شده است.

### ۳-۳- مدل سازی فرآیند

معیار طراحی فیلترهای مستغرق میزان بارگذاری حجمی بر محیط فیلتر است و نرخ حذف ماده آلی از روابط هایپربولیک مانند رابطه استور - کینکنن<sup>۱</sup> (معادله ۱) به دست می‌آید: [۲۲،

$$r_{ATZ} = r_{max} \frac{B_{ATZ}}{k + B_{ATZ}} \quad (۱)$$

$r_{ATZ}$ : نرخ حذف آترازین (Kg Atrazine m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

$r_{max}$ : حداکثر نرخ حذف آترازین (Kg Atrazine m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

$k$ : ثابت نصف سرعت (Kg Atrazine m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

$B_{ATZ}$ : آترازین وارد شده بر واحد حجم فیلتر (Kg Atrazine m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

مقادیر  $r_{ATZ}$  و  $B_{ATZ}$  را می‌توان از معادلات زیر محاسبه نمود:

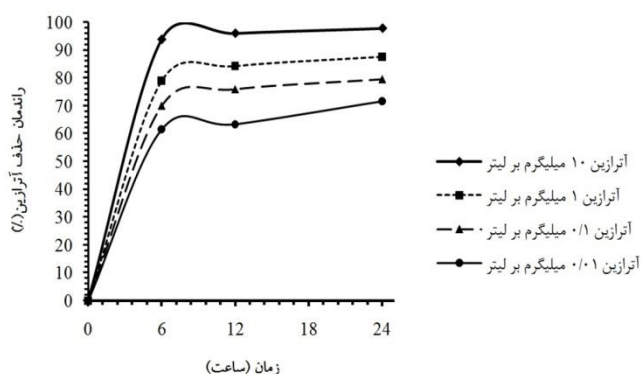
$$B_{ATZ} = \frac{Q}{V} C_i \quad (۲)$$

$$r_{ATZ} = \frac{Q}{V} (C_i - C_e) \quad (۳)$$

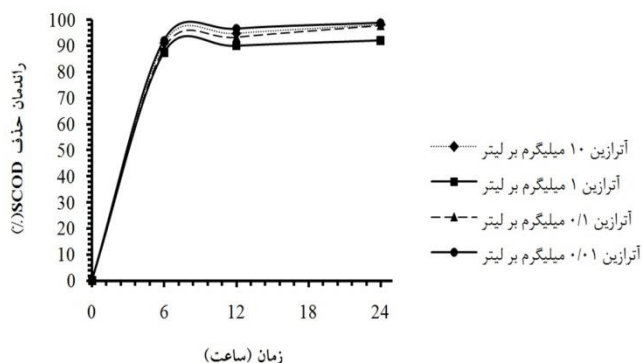
که در آن:

$C_i$ : غلظت آترازین در فاضلاب ورودی (Kg Atrazine m<sup>-3</sup>)

$C_e$ : غلظت آترازین در پساب خروجی (Kg Atrazine m<sup>-3</sup>)



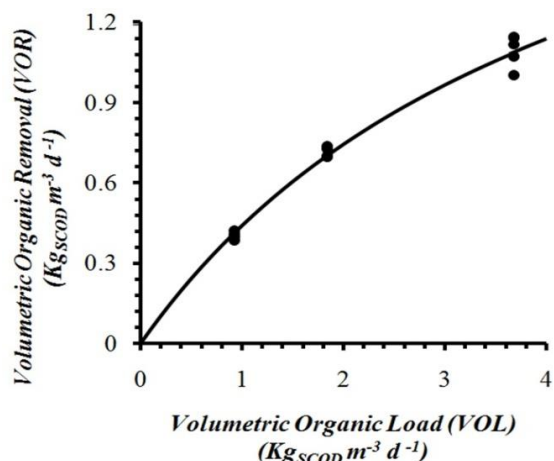
شکل ۴: روند تغییرات حذف آترازین در زمان‌های مختلف



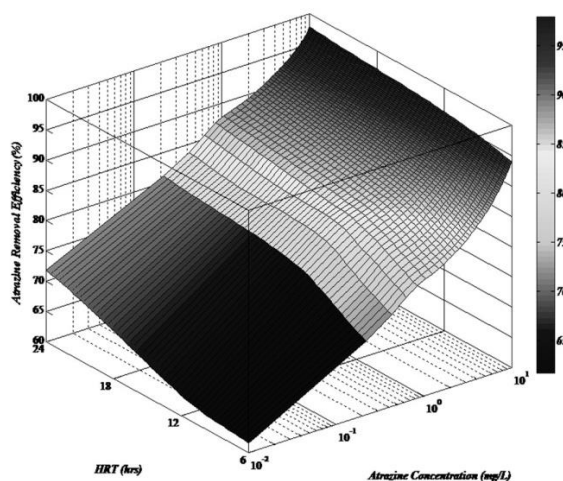
شکل ۵: روند تغییرات حذف SCOD در زمان‌های مختلف

با استفاده از معادلات ۲ و ۳ و جداول ۳ و ۴ می‌توان مقادیر  $r_{ATZ}$  را برای حالات مختلف بهره‌برداری محاسبه نمود. هر فیلتر در بارگذاری حجمی قدرت نهایی محدودی دارد که این

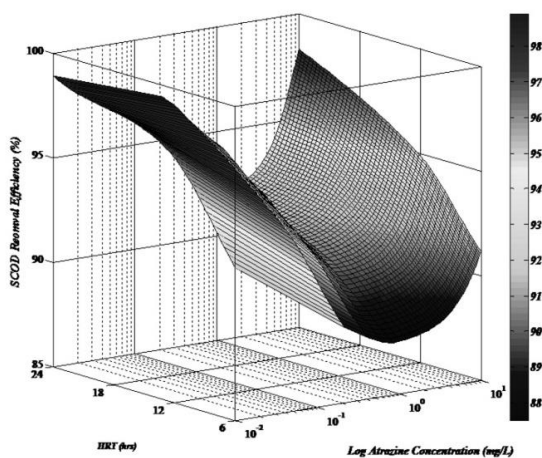
<sup>1</sup>Stover-Kincannon



شکل ۷: منحنی بارگذاری ماده آلی در محدوده جزئی در فیلتر باهواده

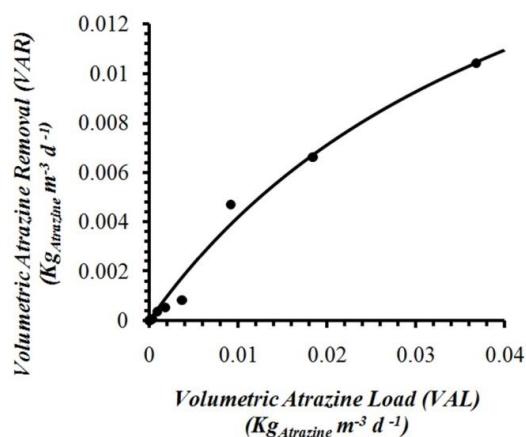


شکل ۸: ارتباط بین غلظت لگاریتمی آترازین، زمان ماند هیدرولیکی و راندمان حذف آترازین در فیلتر باهواده



شکل ۹: ارتباط بین غلظت لگاریتمی آترازین، زمان ماند هیدرولیکی و راندمان حذف COD در فیلتر باهواده

توانایی مستقل از زمان ماند هیدرولیکی می‌باشد که این قدرت نهایی تحت عنوان  $r_{max}$  تعریف می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار Curve Expert می‌توان ضرایب  $k$  و  $r_{max}$  را استخراج نمود. مقادیر این ضرایب و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول ۷ قید شده است. در شکل‌های ۶ و ۷ منحنی‌های بارگذاری آترازین و ماده آلی بر فیلتر یاد شده نشان داده شده است، همچنین در این مطالعه بوسیله نرم افزار MATLAB ارتباط بین متغیرهای غلظت آترازین ورودی، زمان ماند هیدرولیکی و راندمان حذف آترازین و COD محلول مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در نمودارهای ۸ و ۹ آورده شده است. همان‌گونه که از شکل ۸ استنباط می‌شود دو پارامتر غلظت آترازین ورودی و زمان ماند هیدرولیکی یک ارتباط مستقیم غیر خطی بر راندمان حذف آترازین از محیط‌های آبی در فیلتر مستغرق باهوادهی شده دارند، لازم به ذکر است که باتوجه به شکل ۹ این مطلب نیز در مورد راندمان حذف COD در حضور سم آترازین در این سیستم درست است.



شکل ۶: منحنی بارگذاری آترازین در محدوده جزئی در فیلتر باهواده

جدول ۷: ضرایب  $k$  و  $r_{max}$  در فیلتر باهواده در حالت پایدار در دمای ۳۲ درجه سلسیوس

۱/۱۷۸۱	۳۹/۰۲۹۶	$r_{max}$
(KgAtrazine m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	(KgSCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	
۱/۲۲۱۱	۳۹/۶۷۳۸	$k$
(KgAtrazine m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	(KgSCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	
۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	$R^2$



## ۴- تحلیل نتایج

با یک دید کلی می‌توان دریافت که فیلتر مستغرق باهواده کارایی بسیار خوبی در حذف مواد آلی و آتزازین از خود نشان می‌دهد. در این مطالعه با وجود استفاده از یک نوع بستر ارزان قیمت، میانگین حذف آتزازین و SCOD در تمامی مراحل در حد مطلوبی بوده، همچنین مشاهده شد که با افزایش زمان‌های ماند هیدرولیکی زمان به پایداری رسیدن بیورآکتور سریعتر به وقوع می‌پیوندد که با نتایج حاصل از پژوهش بقاءپور و جباری [۲۲] که در سال ۱۳۸۵ روی عملکرد فیلترهای مستغرق هوادهی شده در تصفیه فاضلاب و تولید لجن مازاد بیولوژیکی صورت گرفته تطابق دارد. در طول این پروژه و با تغییرات غلظت اولیه ورودی و زمان ماند‌های اعمال شده بر سیستم، مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه آتزازین ورودی، در زمان‌های ماند هیدرولیکی یکسان توان حذف آتزازین در سیستم افزایش یافته و این نکته بیانگر توانایی بالاتر رآکتور، در حذف این سم در غلظت‌های بالاتری از محیط‌های آبی است. مشاهده می‌شود که نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج پژوهش‌های پیشین از جمله یانگ<sup>۱</sup> و همکاران همخوانی دارد [۱۸]. در هنگام راه‌اندازی سیستم، پس از گذشت حدود ۳ الی ۴ هفته سیستم کاملاً آماده راه‌اندازی شد. با توجه به سهم بسیار بالای رشد چسبیده در این سیستم به رشد معلق میکروبی و دستیابی به بازدهی مناسب نیاز به برگشت لجن در سیستم مشاهده نشد که این خود از مزایای استفاده از این روش تصفیه بوده، همچنین بیانگر قابلیت آکنه‌ها و کاهش هزینه‌های پمپاژ است. با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که در غلظت  $1 \text{ mg I}^{-1}/0.0$ ، آتزازین هیچ گونه اثر ممانعت کننده‌ای روی فعالیت میکروبی نداشته اما در غلظت  $1/0$  و  $1$  میلی‌گرم بر لیتر آتزازین ورودی به مقدار بسیار جزئی روی فعالیت میکروارگانیسم‌ها اثر بازدارندگی داشته، همچنین مشاهده شد که بعد از خو گرفتن کامل جمعیت میکروبی به آلاینده سمی، اثر بازدارندگی ترکیب سمی حتی در غلظت  $1 \text{ mg I}^{-1}/10$  نیز بر

روی فعالیت میکروبی هیچ گونه اثری نداشته است که نتایج به دست آمده، با نتایج بدست آمده از مطالعه فیلپ و همکاران که در سال ۲۰۰۵ روی تجزیه بیولوژیکی آتزازین انجام گرفته مطابقت دارد [۲۴]. بیشترین نرخ تجزیه آتزازین در مقایسه با بیشترین غلظت اولیه آتزازین شاید بر اثر گرادیان غلظت آن باشد. در گرادیان غلظت بالا، آلاینده‌ها برای مواجهه و تماس با سلول‌ها و یا نفوذ به درون آنها که یک مرحله ضروری و اساسی برای انتقال یا تجزیه زیستی است شانس بیشتری دارند. در فرآیند متابولیسم همراه<sup>۲</sup> با استفاده از منبع کربن اولیه میکروارگانیسم‌ها آنزیم‌هایی تولید می‌کنند که برای تجزیه سوبستراهای ثانویه (ترکیبات سمی) مؤثر است. به آسانی و بر طبق انتظار مشاهده می‌شود، هنگامیکه زمان ماند هیدرولیکی از ۶ ساعت به ۲۴ ساعت افزایش یافت راندمان حذف آتزازین به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد.

در مطالعه صورت گرفته هیچ‌گونه تجمع بیولوژیکی در بیوفیلم و لجن مازاد حاصل مشاهده نشد و همچنین میزان حذف آتزازین در رآکتور شاهد قابل چشم پوشی بود که این بیانگر این مطلب است که حذف آتزازین در این سیستم بواسطه فعالیت میکروارگانیسم‌ها بوده است. همچنین مدل استور-کینکن بر فرآیند بارگذاری فیلتر مستغرق باهواده با آتزازین در محیط‌های متخلخل آبی برازش خوبی دارد ( $R^2 > 0.99$ ) که با نتایج به دست آمده از مطالعه چینز<sup>۳</sup> و همکاران [۲۵] همخوانی و مطابقت دارد.

## ۵- نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه آتزازین در فرآیند متابولیسم همراه بسیار موفقیت آمیز بوده و آتزازین روی فرآیند تجزیه میکروبی بعد از خوگرفتن کامل جمعیت میکروبی به آن هیچ گونه اثر بازدارنده‌ای ندارد و مشاهده شد که مدل استور-کینکن بر فرآیند بارگذاری فیلتر مستغرق باهواده با آتزازین نسبت به مدل درجه اول بر حذف آتزازین در محیط‌های

2Cometabolism

3Cheyons

1Yang

متخلخل برازش بسیار خوبی دارد.

## ۶- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از مسئولان دانشگاه علوم پزشکی شیراز برای حمایت‌های مالی این طرح (شماره ۶۱۲۰-۹۱) و همچنین سرکار خانم افسانه کیوان‌شکوه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## ۷- منابع

- Zamanian Z. Fate of Atrazine in the agricultural soil of corn fields in Fars province of Iran. *Iran J Environ Health Sci Eng*. 2009;6(4):223-232.
- [14] Pathak RK, Dikshit AK. Various techniques for Atrazine removal. *International Conference on Life Science and Technology*. 2011;3:19-22.
- [15] Sene L, Converti A, Secchi GAR, Cássia Rd. New aspects on Atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2010;35(2):487-496.
- [16] Wei M, Wang H, Liu C, Ning D. Bioaugmentation with immobilized genetically engineered microorganism (GEM)/CAS process for treatment of atrazine wastewater. *Biological Sciences*. 2008.;29(6):1555-1560.
- [17] Abigail MEA, Lakshmi V, Nilanjana D. Biodegradation of Atrazine by *Cryptococcus laurentii* isolated from contaminated agricultural soil. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*. 2012;2(3):450-457.
- [18] Yang C, Li Y, Zhang K. Atrazine degradation by a simple consortium of *Klebsiella* sp. A1 and *Comamonas* sp. A2 in nitrogen enriched medium. *Biodegradation*. 2010;21:97-105.
- [19] Wang Q, Xie S. Isolation and characterization of a high-efficiency soil Atrazine-degrading *Arthrobacter* sp. strain. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012;71:61-66.
- [20] APHA. (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC. 1998.
- [21] Ghosh PK, Philip L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. *Water Research*. 2004;38(9):2277-2284.
- [22] Baghapour M, Jabbari E, Baskaran K. Reducing of excess sludge production in wastewater treatment using combined anaerobic/aerobic submerged biological filters. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;8(3).
- [23] Tafuya-Garnica A, Macías-Flores A, Ruiz-Ordaz N, Juárez-Ramírez C, Galíndez-Mayer J. Kinetics of atrazine biodegradation by suspended and immobilized mixed microbial cells cultivated in continuous systems. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2009;84(7):982-91.
- [24] Ghosh PK, Philip L, Bandyopadhyay M. Management of Atrazine bearing wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor-adsorption system. *ASCE*. 2005;9(2):112-21.
- [25] Cheyns K, Mertens J, Diels J, Smolders E, Springael D. Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains Atrazine fate in soil mini-columns: Implications for pesticide fate modelling. *Environmental Pollution*. 2010;158:1405-11.
- [1] Tappin AD, Loughnane JP. Removal of Atrazine from river waters by indigenous microorganisms. *Environ Chem Lett*. 2012;10:89-96.
- [2] Macias-Flores A, Tafuya-Garnica AE, Ruiz-Ordaz N. Atrazine biodegradation by a bacterial community immobilized in two types of packed-bed biofilm reactors. *World J Microbiol Biotechnol*. 2009;25:2195-2204.
- [3] Ghosh PK, Philip L. Environmental significance of Atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: An overview. *Global NEST Journal*. 2006;8(2):159-178.
- [4] Chaparadza HJ. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Atrazine removal using a banana peel based sorbent. *Water science and technology*. 2012;65(5):940-947.
- [5] Hunter WJ, Shaner DL. Biological Remediation of Groundwater Containing Both Nitrate and Atrazine. *Curr Microbiol*. 2010;60:42-46.
- [6] Rezaee D, Haghnia GH, Lakzian A. Biodegradation of Atrazine in different concentrations by *Pseudomonas* bacteria. *Journal of plant protection (agricultural science and technology)*. 2011;25(2):223-226. (in Persian)
- [7] Izadi E, Rashed Mohasel M, Zand E, Nasiri Mahalati M, Lakzian A. Evaluation of soil texture and organic matter on Atrazine degradation. *Environmental sciences*. 2008;5(4):53-64.
- [8] Du J, Zhang Y, Ma Y. Simulation study of Atrazine-contaminated soil biodegradation by strain W16. *Procedia Environmental Sciences*. 2011;11:1488-1492.
- [9] Van Leeuwen J.A, Wltner-Toews D, Abernathy T. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with Atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991. *International Journal of epidemiology*. 1999;28:836-840.
- [10] Cho-Yin C. Detoxification and degradation of Triazine-pollutants by an integrated photochemical-biological system. *HongKong*. 2005.
- [11] Grčić I, Koprivanac N, Vujević D, Kučar-Dragičević S. Removal of Atrazine herbicide from model wastewater. *izlazi u samo elektroničkom izdanju: NE*. 2008.
- [12] Lazorko-Connon S. Atrazine: Its occurrence and photochemical treatment in water. Alberta: Calgary; 2011.
- [13] Nasserli S, Dehghani M, Amin S, Naddafi K,