

بررسی حذف زیستی اسید فتالیک با استفاده از سیستم راکتور منقطع متوالی

دکتر مقداد پیرصاحب^۱، دکتر علیرضا مصدافی نیا^۲، دکتر سیمین ناصری^۳، دکتر کاظم ندافی^۴

چکیده

اسید فتالیک یکی از آلاینده های آلی سمی می باشد که از طریق صنایع مختلف به محیط وارد می شود. حذف زیستی این آلاینده قبل از تخلیه فاضلاب می تواند نقش مهمی را در حفظ محیط زیست و سلامت انسانها ایفا نمایند. سیستم SBR (Sequencing Batch Reactor) به دلیل توانایی آن در حذف آلاینده های فاضلاب خانگی و صنعتی مورد توجه می باشد. در این پژوهش سیستم SBR در دو زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ و ۴۸ ساعت جهت حذف بیولوژیکی اسید فتالیک با حجم راکتور ۷ لیتر استفاده شد که COD کل ورودی به سیستم ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر با گلوکز تنظیم شده است. غلظت اسید فتالیک ورودی به سیستم ۵۰، ۳۵، ۲۰، ۱۰، ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۷۵ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد. BOD₅، COD و غلظت اسید فتالیک (با استفاده از دستگاه HPLC-UV در طول موج ۲۰۰ nm) پس از اندازه گیری شده اند. یافته های این تحقیق نشان داد که اسید فتالیک در هر دو زمان ماند هیدرولیکی توسط سیستم SBR حذف شده (بیش از ۹۵٪) اما حذف آن در زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت بیشتر است. چنانچه غلظت اسید فتالیک ورودی کمتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر باشد زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت و بیشتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ۴۸ ساعت توصیه می شود. میزان بارگذاری مجاز در زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت ۲۰۰ g/m³.d و در زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت ۵۰۰ g/m³.d پیشنهاد می گردد. غلظت اسید فتالیک در لجن ۲۰۰ mg/kg اندازه گیری شده است.

واژه های کلیدی: اسید فتالیک، SBR، حذف زیستی، فاضلاب

مقدمه

ایزومرهای اسید فتالیک نقش مهمی را در محیط زیست بعنوان اجزای فیبرهای پلی استر، فیلم ها، بطریهای پلی اتیلن ترفتالات ایفا نموده و در صنایع سلولوئید، دارویی و آرایشی و تثبیت کننده مواد معطر بکار می رود. ساختار شیمیایی آن $C_6H_4(COOH)_2$ است^(۲،۱)

سمیت اسید فتالیک هنوز بطور کامل مشخص نشده ولی در موشهای آزمایشگاهی بر روی کلیه ها، کبد و غده تیروئید اثر سوء داشته و سبب اختلال در اندام تولید مثل مردان گردیده است^(۸،۷،۶،۵).

سالانه میلیونها تن اسید فتالیک و استرهای آن به محیط تخلیه شده که به دلیل افزایش مصرف، این روند سیر صعودی دارد. این ماده آلی در محیط زیست خاصیت تجمع پذیری زیستی داشته و به کندی تجزیه می شود^(۱۴،۱۳،۱۲،۱۱،۱۰،۹).

راکتور منقطع متوالی SBR یک سیستم لجن فعال برای تصفیه فاضلاب می باشد. در این سیستم فاضلاب اضافه شده به یک راکتور منقطع متوالی، تصفیه شده تا ترکیبات ناخواسته حذف شوند و سپس تخلیه می شود. سیستم های SBR به طور موفقیت آمیزی برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی استفاده شده است^(۱۵).

۱- استادیار گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمانشاه.

۲- استاد گروه بهداشت محیط

۳- دانشیار گروه بهداشت محیط

۴- استادیار گروه بهداشت محیط

۲،۳،۴- دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

استرهای اسید فتالیک در فهرست آلاینده های آلی سمی اولویت دار سازمان حفاظت محیط زیست امریکا قرار داشته و در دسته مواد زاید خطرناک طبقه بندی می شوند^(۴،۳).

آزمایشگاهی شد و عمل هوادهی با استفاده از پمپ اکواریوم صورت گرفت. این تحقیق در سال ۸۱-۱۳۷۹ در اتاق پایلوت گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام شد.

فاضلاب مصنوعی با استفاده از گلوکز (بعنوان منبع کربن جهت راه اندازی سیستم) در غلظت (Chemical Oxygen COD Demand) ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و افزودن نسبت مناسبی از نیتروژن و فسفر با مصرف کود شیمیایی (۱:۷:۱۰۰۰ = COD:N:P) از آب شهر ساخته شده و به سیستم SBR تغذیه گردید. برای راه اندازی سیستم ابتدا مقداری لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب شوش اضافه شد. پس از رسیدن راکتور به شرایط حذف مناسب COD و خو گرفتن با اسیدفتالیک در دو زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ و ۴۸ ساعت و با غلظت های متغیر اسید فتالیک (۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۳۵، ۲۰، ۱۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) و تنظیم COD کل با استفاده از گلوکز اقدام به بهره برداری از سیستم شد.

برای دستیابی به نتایج مطلوب، سیستم SBR در هر غلظت و زمان ماند هیدرولیکی مربوطه سه مرتبه بار گذاری شد. به طور روزانه اکسیژن محلول و درجه حرارت با استفاده از دستگاه اکسیژن متر مدل B ۵۰ ساخت شرکت YSI امریکا و PH با PH متر مدل E ۵۲۰ کنترل می شد. چنانچه PH به کمتر از ۶ (در غلظت های بالای اسید فتالیک PH کمتر از ۳ می شد) می رسید با افزودن سود سوز آور PH تا حدود ۷ تنظیم می گردید. پارامترهای BOD_5 , COD (Biochemical Oxygen Demand), MLSS (Mixed Liquid Suspended Solid) سیستم با استفاده از روشهای استاندارد اندازه گیری شد^(۲۱).

برای اندازه گیری غلظت اسید فتالیک در پساب از دستگاه HPLC-UV مدل ۲۰۰۰ Euro chrom شرکت Knauer آلمان استفاده گردید^(۲۲،۲۳).

ستون مورد استفاده از جنس $\mu m, C_8$ با ابعاد $15\text{ cm} \times 4/6\text{ mm}$ شرکت Waters امریکا تهیه شد^(۲۴).

اسید فتالیک و استرهای آن در سیستم های تصفیه فاضلاب به طریقه هوازی و بی هوازی تجزیه شده که سرعت حذف بستگی به زنجیره هیدروکربنی و میزان حلالیت آن در آب دارد. هر چه طول این زنجیره بیشتر باشد حلالیت کاهش یافته و میزان حذف کمتر می شود. به طور کلی سرعت تجزیه بی هوازی این ترکیبات نسبت به تجزیه هوازی پایین است. میکروبهای تجزیه کننده، استرهای اسید فتالیک را به عنوان منبع کربن مورد استفاده قرار می دهند^(۱۸،۱۷،۱۶،۱۰،۹).

یک سیستم لجن فعال، اسید فتالیک را بخوبی تحمل نموده و بعد از مدتی به آن خو می گیرد. این ترکیبات بر روی کارکرد سیستم لجن فعال تأثیری نداشته و می تواند تا غلظت های 900 mg/l را تحمل نماید^(۱۹).

استرهای اسید فتالیک با زنجیره کوتاه در یک تصفیه خانه فاضلاب کارخانه کک به روش لجن فعال با زمان ماند هیدرولیکی هفت روز تا ۹۰ درصد حذف شده ولی استرهای با زنجیره طولانی راندمان حذف خیلی کمتری در همین زمان ماند داشته اند^(۲۰).

نتایج آزمایشات بر روی یک واحد پایلوت تصفیه فاضلاب به روش لجن فعال نشان داد که با میزان ورودی استرهای اسید فتالیک ۱۰۰ میکروگرم در لیتر، میزان حذف ۹۷-۷۹ درصد قابل دستیابی است^(۲۱) در آزمایش دیگری با همین ویژگی میزان حذف ۹۱-۷۱ درصد بدست آمده است^(۲۲).

غلظت استرهای اسید فتالیک در صنایع پلاستیک سازی و رنگ سازی حدود ۱۰۰-۱۰ میلی گرم در لیتر و حداکثر تا ۸۱۷ میلی گرم در لیتر نیز گزارش شده است^(۳).

در این پژوهش حذف بیولوژیکی اسید فتالیک در غلظت ها و زمانهای ماند هیدرولیکی متغیر در یک سیستم SBR بررسی شده و میزان بارگذاری مجاز و زمان ماند هیدرولیکی بهینه تعیین گردیده است.

روش بررسی

جهت بررسی عملکرد سیستم SBR در حذف زیستی اسید فتالیک مبادرت به ساخت یک راکتور با حجم مفید هفت لیتر در مقیاس

گردید. جهت تجزیه و تحلیل داده ها از آزمون آنالیز واریانس استفاده شد.

نتایج

یافته های حاصل از بارگذاری راکتور SBR در زمانهای ماند هیدرولیکی ۲۴ و ۴۸ ساعت در جدول (۱) ارایه شده است.

طول موج انتخابی ۲۰۰nm و حجم تزریق نمونه ۱۰۰ μl بود. فاز متحرک ۶۵٪ متانول شرکت Merck و ۳۵٪ آبی که ۰/۵٪ اسیدفسفریک به آن اضافه شد بود با دبی ۱ ml/min انتخاب گردید. آب مقطر مورد استفاده جهت دستگاه HPLC توسط سیستم Milli-Q شرکت Millipore تهیه می شد. برای استخراج اسید فتالیک از لجن متیلن کلراید بکار گرفته شد^(۲۱). اسیدفتالیک مورد استفاده دارای درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت Merck- تهیه

جدول ۱ - یافته های مرحله بارگذاری راکتور SBR در دو زمان ماند ۴۸ و ۲۴ ساعت

زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت						زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت						اسید فتالیک ورودی (mg/l)
اسیدفتالیک لجن (mg/kg)	TSS لجن (mg/l)	PH	اسید فتالیک پساب (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	اسیدفتالیک لجن (mg/kg)	TSS لجن (mg/l)	PH	اسید فتالیک پساب (mg/l)	BOD (Mg/l)	COD (mg/l)	
۷	۱۳۸۰۰	۷/۹	۰/۰۰۸±۱	۱۳	۲۰	۵	۱۵۹۰۰	۷/۷	۰/۵±۰/۰۵	۱۰	۲۰	۱۰
۱۳	۱۲۹۰۰	۷/۸	۰/۰۴±۰/۵	۵	۱۱	۹	۱۵۱۰۰	۷/۸	۰/۲±۰/۰۳	۵	۱۰	۲۰
۱۹	۱۳۷۰۰	۷	۰/۰۱۵±۰/۳	۶	۱۵	۱۵	۱۵۳۵۰	۷/۴	۰/۱±۰/۰۰۸	۵	۱۵	۳۵
۴۵	۱۴۱۰۰	۸/۱	۰/۰۴±۰/۱	۵	۱۶	۳۲	۱۴۷۰۰	۷/۶	۰/۰۵±۰/۰۰۴	۴	۱۲	۵۰
۷۲	۱۲۱۰۰	۸/۱	۰/۰۰۱±۰/۰۱۵	۷	۳۰	۶۴	۱۳۳۰۰	۷/۷	۰/۰۱±۰/۰۰۱	۳	۲۰	۷۵
۸۴	۱۲۹۰۰	۸	۰/۰۰۵±۰/۰۵۵	۷	۳۰	۷۱	۱۴۱۰۰	۷/۵	۰/۰۱±۰/۰۰۱	۴	۲۰	۱۰۰
۱۱۱	۱۳۴۰۰	۸	۰/۰۱۵±۰/۰۲	۸	۴۰	۹۴	۱۴۶۵۰	۶	۰/۰۱۵±۰/۰۰۱	۵	۲۵	۱۵۰
۱۶۵	۱۳۱۰۰	۷/۸	۰/۰۸۴±۱۱	۱۸	۴۲	۱۴۰	۱۴۸۰۰	۷/۱	۰/۰۵±۰/۰۰۳	۷	۳۰	۲۰۰
۲۷۴	۱۲۸۰۰	۷/۸	۲/۷±۳۵	۲۰	۱۰۰	۲۰۰	۱۵۲۰۰	۸	۰/۰۶±۰/۰۰۴	۱۵	۳۴	۵۰۰

- جهت تنظیم pH، به راکتور در برخی مواقع سود سوزآور اضافه شده است.
- مقادیر میانگین و انحراف معیار به صورت M±SD ارائه شده است.

میزان اسید فتالیک در لجن حاصله ۲۰۰ mg/kg می باشد. غلظت MLSS سیستم SBR در هر دو زمان ماند هیدرولیکی حدود ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر اندازه گیری شد.

نمودار ۱ کروماتوگرام اسید فتالیک با استفاده از دستگاه HPLC-UV را نشان می دهد. معادله تعیین غلظت نسبت به سطح زیر منحنی $C = 0.056A - 0.0912$ با ضریب همبستگی $(r = 0.99999)$ و نسبت به ارتفاع $H = 0.0105C - 0.0778$ با ضریب همبستگی $(r = 0.99999)$ می باشد.

نمودارهای (۲) و (۳) به ترتیب تغییرات COD و اسید فتالیک پساب سیستم SBR در دو زمان ماند مذکور را منعکس می نمایند.

۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر را دارد. Jianlong و همکاران میزان حذف اسید فتالیک را در سیستم لجن فعال بیش از ۹۰٪ گزارش نموده اند^(۱۶). در زمان ماند فوق الذکر حذف COD و BOD₅ نیز حدود ۹۵٪ می باشد. سیستم در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر به دلیل بارگذاری زیاد، اسید فتالیک و COD پساب بالایی را از خود نشان می داد که نشان دهنده نقطه شکست این سیستم در این بارگذاری است.

حذف بیولوژیکی اسید فتالیک در زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت بیش از ۹۹٪ و حذف BOD₅ و COD حدود ۹۷٪ در غلظت ورودی اسید فتالیک ۱۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت COD کل ورودی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر را نشان می دهد. Petrasek و همکاران میزان حذف اسید فتالیک و استرهای آن را حداکثر تا ۹۷٪ بیان نموده اند^(۲۵).

در هر دو زمان ماند هیدرولیکی در ابتدای راه اندازی هر چند غلظت اسید فتالیک ورودی به سیستم SBR پایین بود اما به دلیل عدم خو گرفتن به این ماده آلی (فاز تأخیری) غلظت اسید فتالیک پساب نسبت به مراحل بعدی افزایش غلظت، بالا می باشد. راندمان حذف بیولوژیکی اسید فتالیک، COD و BOD₅ در زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت بیشتر از حذف آن در زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت است. اما چنانچه غلظت اسید فتالیک ورودی به سیستم کمتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر باشد میزان حذف آن در هر دو زمان ماند تقریباً نزدیک به هم می باشد. بنابراین اگر غلظت اسید فتالیک ورودی کمتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر باشد می توان از زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت در سیستم SBR استفاده نمود و چنانچه غلظت اسید فتالیک بیشتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر باشد زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت توصیه می شود.

لجن سیستم SBR توانایی جذب سطحی بالایی از اسید فتالیک (۲۰۰ mg/kg) را دارد این در حالی است که Petrasek و همکاران میزان استرهای اسید فتالیک در سیستم های لجن فعال متعارف را ۱۵۳-۶۰ mg/kg اندازه گیری نموده اند^(۲۵).

نتیجه گیری

نمودار ۱ - کروماتوگرام اسید فتالیک با استفاده از دستگاه HPLC-UV

غلظت نمونه: ۱۰ μg/ml
میزان جریان: ۱ ml/min
طول موج: ۲۰۰ nm
حجم نمونه: ۱۰۰ μl

نمودار ۲ - تغییرات COD خروجی سیستم SBR بر حسب اسید فتالیک ورودی در زمانهای ماند هیدرولیکی ۴۸ و ۲۴ ساعت نمودار

۳ - تغییرات اسید فتالیک خروجی سیستم SBR بر حسب اسید فتالیک ورودی در زمانهای ماند هیدرولیکی ۴۸ و ۲۴ ساعت

بحث

یافته های این پژوهش نشان داد که سیستم SBR در زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت توانایی حذف حدود ۹۵٪ اسید فتالیک با غلظت ورودی ۱۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر و COD کل ورودی

قرار گیرد. چنانچه غلظت اسید فتالیک ورودی بیشتر از مقادیر بکار رفته در این تحقیق باشد استفاده از یک سیستم بی هوازی مثل UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) یا راکتور هبیریدی بی هوازی قبل از سیستم SBR توصیه می شود^(۱).

سپاسگزاری

از مهندس علی محمدی مسئول آزمایشگاه میکروبیولوژی محیط مهندس نظم آرا مسئول آزمایشگاه آلودگی هوا و خانم قصری مسئول آزمایشگاه شیمی محیط که در تهیه مواد و امکانات مورد نیاز این پژوهش نهایت همکاری را با پژوهشگران مبذول داشته‌اند تشکر و قدردانی می شود.

سیستم SBR به راحتی توانایی حذف ماده آلی سمی اسید فتالیک در دو زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ و ۴۸ ساعت را داشته و چنانچه غلظت اسید فتالیک ورودی کمتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر باشد زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت و در بیشتر از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت توصیه می شود. میزان بارگذاری حجمی مجاز اسید فتالیک برای طراحی سیستم SBR در زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت $200 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ و برای ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت $500 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ است.

جهت خو گرفتن سیستم SBR به اسید فتالیک پیشنهاد می شود سیستم حدود یک ماه در غلظت ورودی کم اسید فتالیک راه‌اندازی شود و پس از آن به مرور سیستم مورد بهره برداری

References

- 1 - K Leerebezem RO. Anaerobic treatment of phthalates microbiological and technological aspects, WU dissertation :Thesis no. 2697;1999.
- 2 - Young L.Y and Cernicia C . Microbial transformation and organic chemicals . New york : Wilky-liss; 1995:27-74,317-387.
- 3 - Petterson J W . Industrial wastewater treatment thechnology, second Edition. Boston : Butterworth; 1985:303-360.
- 4 - Watts R J. Hazardous wastes . Now york : John and Sons ; 1998.
- 5 - Tienpont B, David F , vanwalleghem F and sandra P . Pyrolysis - GGC - MS for the determination of PVC traces in sludge sample. University of Gent, Department of organic chemistry ; 2000.
- 6- McDowell D C and Metcalfe C D . Phthalate eaters in sediments near a sewage treatment plant outflow in hamilton. J Great lakes 2001; 27(1): 3-9.
- 7 - Penalver A, Pocrull E , Borrull F , Marce R M Determination of Phthalate esters in water samples by solid - phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection . J Chromatography A 2000; 872:191-201.
- 8 - WHO . Guidelines for drinking water quality : Health Criteria and other supporting information. Vol 2 , 2 Th ed . Geneva : 1996 : 530-540.
- 9 - Bitton G . Watewater microbiology, second Edition .New york ,John wiley and Sons ; 1999:387-411.
- 10 - ICON . *Phthates in urban wastewater and sewave sludge* . London : Report 2001.
- 11 - CEPI. Environmental dffects (Phthalate).:pmdpm Report 2000.
- 12 - Gibson D T. *Microbial degradation of organic compounds* .New york, Marcel Denker Inc; 1984:371-397.
- 13 - US , EPA Soakaway for wastewater proves effective. Report 2001.
- 14 - Environmental Australia . State of Knowledge Reper: *Air toxics and indoor air quality in Australia* . 2001.
- 15 - US , EPA. *Wastewater technology fact sheet: Sequencing Batch Recctor*. EPA- 932-F-99-073.1999.
- 16 - Jianlong W, Lujun C, Hanchang S and yi Q *Microbial degradation of phthalic acid esters*. J. Chemosphere 2000; 41(8): 1245-1248.
- 17 - Scholz N. *Biodegradation and Bioaccumulation of phthalate esters*. Report of ECPI . 1998.
- 18 - Shelton D R, Boyd S A, Tiedje J M. *Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge*. J Environ - Sci - Technol 1984; 18:83-97.
- 19 - Ry T. *The responxe of activated sludge process of hazardous organic wastes* . J Hazard- Waste - Mater 1991; 8/3:242 - 256.
- 20- Jianlong W, ping L and yi Q Biodegradation of *phthalic asid esters by acclimeted activated sludge*. J Environ - Int 1996;22(6):737-741.
- 21 - APNA and AWWA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed . New York : Mc Graw - Hill; 1995,p.6.84-6.97.
- 22 - UNEP, ILO and WHO . *International programme on chemical safety: Environmental programme criteria* 189. Report of Di- n- butyl phthalate. 1997.
- 23 - Kambia K, Dine T, Gressier B, Germe A F , Luykx M, Brunet C, et al. *High performance liguid chromatography method for the determination of di (2-ethylhexyl) phthalate in total parenteral nutrition and plasma*. J. Chromatography B 2001;755:297-303.
- 24- Dean J . *Analitical chemistry hand book* . New York . McGrw - Hill; 1995, P. 4.1-4.99.
- 25 - Petrasek A C, Kugelman I J, Austern B M and Pressley T.A. *Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants*. J. WPCF 1983; 55(10):1275-1285.