

مقایسه کارایی واکنش‌گر فنتون و فنتون تغییر یافته با مس در گندزدایی فاضلاب خام به منظور استفاده مجدد در کشاورزی

رامین نبی‌زاده نودهی^۱، حسن اصلانی^۲، محمود علی‌محمدی^۳، رضا نعمتی^۴، کاظم ندافی^۵، مریم غنی^۶

نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط Aslani.ha@gmail.com

پذیرش: ۹۰/۰۸/۲۲

دریافت: ۹۰/۰۵/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: استفاده از فاضلاب برای آبیاری محصولات کشاورزی باعث افزایش ۴۰ الی ۶۰ درصدی تولید برخی محصولات کشاورزی می‌شود. با این حال، این کار به دلیل حضور بیش از حد عوامل بیماری‌زا، خطرات زیادی را برای سلامت انسان دارد. هدف اصلی این مطالعه بررسی امکان‌پذیری کاربرد واکنش‌گر فنتون و فنتون تغییر یافته با مس برای گندزدایی فاضلاب خام است.

روش بررسی: پس از انجام آزمایشات فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی اولیه در آزمایشگاه، عمل گندزدایی در هر فرایند در سه فاز متفاوت انجام پذیرفت. ابتدا هریک از مواد جداگانه و در دوزهای تعیین شده به فاضلاب افزوده شدند و سپس برای تعیین اثر سینرژیستی، هر یک از کاتالیست‌های آهن و مس با پراکسید هیدروژن ترکیب شده و عمل گندزدایی انجام گردید. از روش آزمون مستقیم کلی فرم مدفوعی (استاندارد متد چاپ ۲۰۰۵) برای کشت میکروبی استفاده شد.

یافته‌ها: حداکثر تاثیر پراکسید هیدروژن در از بین بردن باکتری‌های کلیفرم مدفوعی فاضلاب برابر ۰/۶۶ لگاریتم کاهش است. واکنش‌گر فنتون و واکنش‌گر فنتون تغییر یافته با مس افزایش قابل توجهی در کاهش تعداد باکتری‌ها نشان دادند. به طوری که فنتون و فنتون تغییر یافته با مس ۱ و ۲ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب سبب ۴/۷۳، ۳/۲۸ و ۴/۸۸ لگاریتم کاهش گردیدند.

نتیجه‌گیری: استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل گندزدا کارایی چندانی در از بین بردن باکتری‌های کلی فرم مدفوعی نشان نداد. اما ترکیب آن با یون‌هایی مثل آهن و مس، کارایی آن در گندزدایی را بسیار افزایش داده و اثر سینرژیستی قابل توجهی در قدرت گندزدایی پراکسید هیدروژن نشان داد. تا جایی که در حضور هر کدام از این کاتالیست‌ها، پراکسید هیدروژن قادر است کلی فرم‌های مدفوعی فاضلاب را به حد استاندارد تعریف شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست برساند.

واژگان کلیدی: فاضلاب خام، گندزدایی، فنتون، پراکسید هیدروژن، آهن، فنتون تغییر یافته با مس

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت و پیراپزشکی آرادان، دانشگاه علوم پزشکی سمنان

۵- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۶- کارشناس ارشد مدیریت محیط زیست، آزمایشگاه دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

تهیه آب سالم و تصفیه فاضلاب‌ها احتمالا مهم‌ترین ابتکار صنعتی در توسعه بهداشت عمومی در قرن بیستم باشد زیرا با تصفیه آب و جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب‌ها، بیماری‌هایی نظیر تیفوئید، وبا، انواع اسهال و بسیاری از بیماری‌های انگلی تقریبا محو شده است (۱). بر اساس مطالعات انجام شده مشخص شده است که استفاده از فاضلاب برای آبیاری محصولات کشاورزی باعث افزایش ۴۰ الی ۶۰ درصدی تولید برخی محصولات کشاورزی نظیر ذرت، گندم، جو و سیب زمینی می‌شود (۲). با این حال، این کار به دلیل حضور بیش از حد عوامل بیماری‌زا، خطرات زیادی را برای سلامت انسان به همراه دارد. طبق تعریف سازمان جهانی بهداشت (WHO) فاضلابی که تعداد کلی‌فرم مدفوعی و تخم انگل آن به ترتیب کمتر از ۱۰۰۰ CFU در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر و یک تخم انگل در هر لیتر باشد، به عنوان فاضلاب گروه A طبقه‌بندی می‌شود. چنین آبی در مکزیک برای آبیاری محصولات کشاورزی و سبزیجاتی که به صورت خام مصرف می‌شوند قابل قبول است (۳ و ۴). حفظ بهداشت عمومی نخستین نگرانی ناشی از تخلیه فاضلاب‌های حاوی عوامل بیماری‌زا به محیط است. فرایندهای بیولوژیکی متداول ۹۹/۹ - ۹۹ درصد از عوامل بیماری‌زای فاضلاب خام را حذف می‌کنند. کلرزی پساب نیز قادر است ۹۹/۹۹ درصد از باکتری‌ها، ویروس‌ها و پروتوزوای پساب را حذف نماید، اما کیست‌های پروتوزواها و تخم کرم‌ها در برابر کلر ترکیبی باقی‌مانده در فاضلاب مقاومت می‌کنند. این در شرایطی است که از دیدگاه شاخص‌های کلی‌فرمی، تعداد کلی‌فرم‌های مدفوعی ممکن است کمتر از ۲۰۰ عدد در ۱۰۰ میلی‌لیتر گزارش گردد و حایز شرایط استاندارد تلقی شود، اما وجود تخم انگل‌ها و کیست‌های پروتوزواها همچنان سلامت عمومی را تهدید کنند (۵).

کلرزی به دلیل کارایی بالا، هزینه پایین و ایجاد باقی‌مانده آزاد، اصلی‌ترین روش مورد استفاده برای حذف عوامل بیماری‌زای موجود در آب و فاضلاب است (۲، ۳ و ۶). بزرگترین عیب کلرزی آب افزایش تعداد باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک (که بالقوه بیماری‌زا هستند) و نیز تولید ترکیبات سرطان‌زا (DBPs) است (۷). استفاده از روش‌های گندزدایی دیگر نظیر

ازن و اشعه اولتراویوله نیز مشکلات خاص خود را دارند. کاربرد ازن به عنوان گندزدا علاوه بر عدم ایجاد گندزدای باقی‌مانده سبب ایجاد محصولات جانبی گندزدایی نظیر برومات‌ها خواهد شد. به دلیل بالا بودن مواد معلق فاضلاب خام که محافظ عوامل باکتریایی در برابر ماده گندزداست، استفاده از اشعه اولتراویوله که یک روش گندزدای فیزیکی به شمار می‌رود، مشکلات خاصی خواهد داشت (۸). به همین دلیل به منظور به حداقل رساندن محدودیت‌های روش‌های گندزدایی متداول، تلاش برای پیدا کردن ماده گندزدای جایگزین از موضوعات مهم مطالعات سال‌های اخیر به شمار می‌رود. در مطالعات جدید استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته در گندزدایی فاضلاب و پساب مورد ارزیابی قرار گرفته است (۹-۱۴). فرایند اکسیداسیون پیشرفته ترکیبی از ازن، پراکسید هیدروژن (HP)، اشعه اولتراویوله و ترکیباتی نظیر اینها را شامل می‌شود (۲). به کارگیری HP برای گندزدایی فاضلاب و کاهش کلی‌فرم مدفوعی و باکتری‌های بیماری‌زا تا حد قابل قبول مستلزم استفاده از غلظت بالا (بیش از ۲۵۰ mg/L) و زمان تماس بیش از ۱۲۰ دقیقه است که کاربرد آن را به عنوان گندزدای موثر به چالش می‌کشد (۹). تلاش‌هایی به منظور رساندن این غلظت و زمان تماس به حد قابل قبول و قابل مقایسه با سایر مواد متداول صورت گرفته است. بیشتر این تلاش‌ها مبتنی بر کاتالیز کردن عمل گندزدایی HP بوده است. از کاتالیزورهای مهم مورد استفاده یون فلزات واسطه هستند که در این میان Ag^+ ، Cu^{++} و Fe^{++} به عنوان کاتالیزور موثر شناخته شده‌اند. گرچه این یون‌ها نیز به تنهایی کارایی لازم برای گندزدایی فاضلاب را ندارند، اما در صورت ترکیب شدن با محلول پراکسید هیدروژن خاصیت میکروبی‌کشی آن را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهند (۱۱). به طور کلی یکی از روش‌های جدید در گندزدایی فاضلاب خام و به ویژه روی فاضلاب تصفیه شده، استفاده از یون‌های فلزی (به عنوان کاتالیزور) به همراه یک ماده گندزدای بی‌ضرر نظیر HP است. واکنش گر فنتون ($HP + Fe^{++}$) حدود یک صد سال پیش و در سال ۱۸۹۴ توسط فردی به نام جی اچ فنتون کشف شد. اما تا سال ۱۹۳۰ مکانیسم آن ناشناخته باقی ماند (۱۵). از مزایای

تصفیه‌خانه فاضلاب صاحبقرانیه تهران نمونه برداشته شده و آزمایشات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اولیه (B.O.D₅, C.O.D, TSS, pH, FC) در آزمایشگاه انجام گردید. برای سنجش پارامترهای مذکور از روش‌های گفته شده در کتاب استاندارد متد چاپ ۲۰۰۵ استفاده شد (۱۹). لازم به ذکر است که در طی انجام این مطالعه همواره نمونه برداری روزانه انجام می‌گرفت و از نگره داری نمونه از یک روز به روز دیگر به دلیل پایین آمدن تیترا میکروبی و تغییر سایر خصوصیات فاضلاب اجتناب گردید.

آماده کردن مواد گندزدا

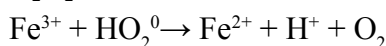
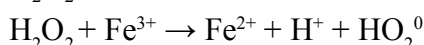
زمان تماس در طول انجام این مطالعه ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. افزودن مواد گندزدا به این صورت بود که برای واکنش گر فتون همواره نسبت ۴ به ۱ پراکسید هیدروژن به آهن در طول آزمایشات رعایت گردید. غلظت پراکسید هیدروژن به کار برده شده در این مطالعه ۸۰۰ - ۱۰ mg/L بوده است. در مورد یون مس با توجه به استاندارد مس در پساب که ۲ mg/L ذکر گردیده است و با توجه به مطالعات قبلی غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ آن با غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن به کار برده شد. برای توقف گندزدایی پس از زمان تماس ۳۰ دقیقه به منظور خنثی کردن مواد گندزدا از تیوسولفات سدیم برای خنثی کردن پراکسید هیدروژن و محلول اتیلن دی آمین ترااستیک اسید (EDTA) برای خنثی کردن مس استفاده گردید.

کشت میکروبی

از روش مستقیم (آزمون مستقیم کلی فرم مدفوعی) ذکر شده در کتاب استاندارد متد چاپ ۲۰۰۵ برای کشت میکروبی استفاده شد. محیط کشت مورد استفاده در این روش محیط A1-Medium است (متد شماره E-۹۲۲۱) (۱۹). برای شمارش باکتریایی روش تخمیر چند لوله‌ای (MPN/100mL) مورد استفاده قرار گرفت. پس از آماده‌سازی محیط کشت طبق دستور ذکر شده توسط کارخانه سازنده، حدود ۱۰ mL از آن را در لوله‌های آزمایش ریخته شده و در اتوکلاو با دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ دقیقه استریل شدند. سپس محیط کشت‌ها را در دمای محیط سرد کرده و کشت نمونه‌ها انجام پذیرفت. روش کار بدین صورت بود که پس از تهیه رقت‌های مناسب، نمونه‌های گندزدایی شده کشت

اصلی فنتون انجام اکسیداسیون و کواگولاسیون به صورت همزمان، ارزان بودن، بی‌ضرر بودن و عدم تولید محصولات جانبی است (۱۶ و ۱۵). به کارگیری مس در حالت یونی به صورت ترکیبی با مواد دیگر، در حذف عوامل بیماری‌زای موجود در فاضلاب خام و پساب موفقیت‌آمیز بوده است. استفاده از Cu⁺⁺ به تنهایی تا غلظت ۰/۲۵ mg/L کلی فرم‌های مدفوعی را به صورت کامل غیرفعال نمی‌کند (۹).

مکانیسم اصلی تاثیر پراکسید هیدروژن در گندزدایی، تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است که با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۷ الکترون ولت بعد از فلئوئور دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون است. پتانسیل اکسیداسیون HP برابر ۱/۸ است. در حضور یون‌های فلزی نظیر آهن و مس تولید رادیکال هیدروکسیل بسیار تشدید می‌شود. تولید رادیکال‌های آزاد در فرایند فنتون مطابق واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد (۱۷ و ۱۸):



هدف اصلی این مطالعه بررسی امکان‌پذیری کاربرد واکنش گر فتون و فنتون تغییر یافته با مس در گندزدایی فاضلاب خام است. در نهایت نتایج حاصل از این دو ماده با یکدیگر مورد مقایسه قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد به کار برده شده در این مطالعه عبارتند از: محلول ۳۰ درصد پراکسید هیدروژن، سولفات آهن هفت‌آبه (FeSO₄·7H₂O)، کلرور مس دو آبه (CuCl₂·2H₂O)، نمک (NaCl) جهت تهیه سرم فیزیولوژی، تیوسولفات سدیم، EDTA و محیط کشت A1-Medium. کلیه مواد مورد استفاده در این مطالعه غیر از سولفات آهن از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. سولفات آهن از شرکت AlliedSignal خریداری گردید.

نمونه برداری

با استفاده از ظرف پلاستیکی از فاضلاب ورودی به

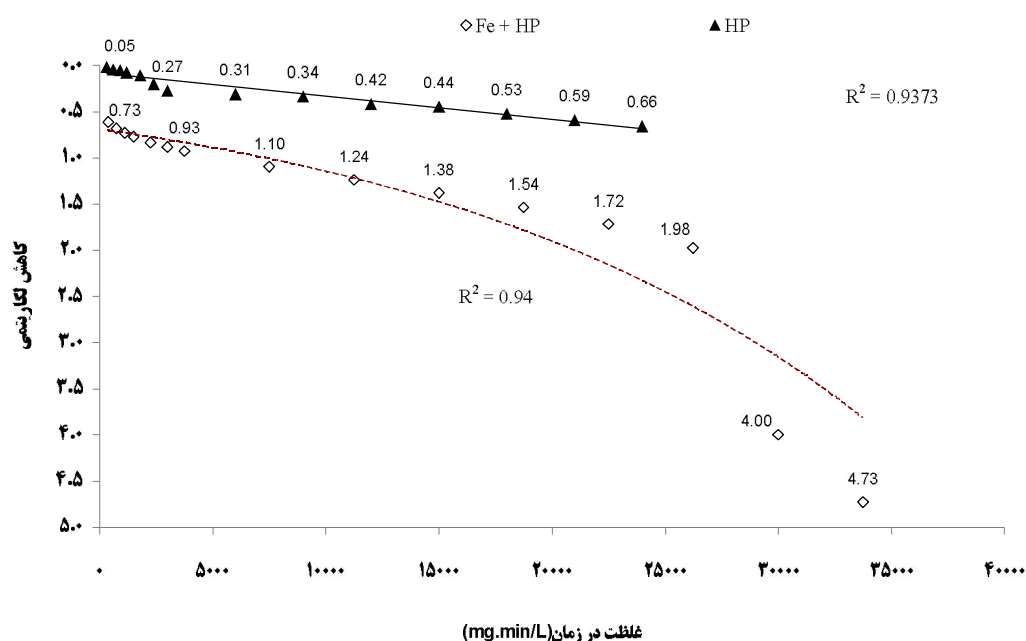
جدول ۱: خصوصیات فیزیکوشیمیایی و میکروبیولوژیکی فاضلاب خام

واحد	غلظت	پارامترهای اندازه گیری شده
mg/L	۶۴۸ ± ۱۱۲	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)
mg/L	۳۶۰ ± ۷۶	اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی پنجم روزه (BOD ₅)
mg/L	۴۲۰ ± ۲۰	کل جامدات فرار (TSS)
بدون واحد	۷/۴۸ ± ۰/۵	pH
MPN/100 mL	۱/۴۸E+۰۷	شمارش کلی فرم مدفوعی

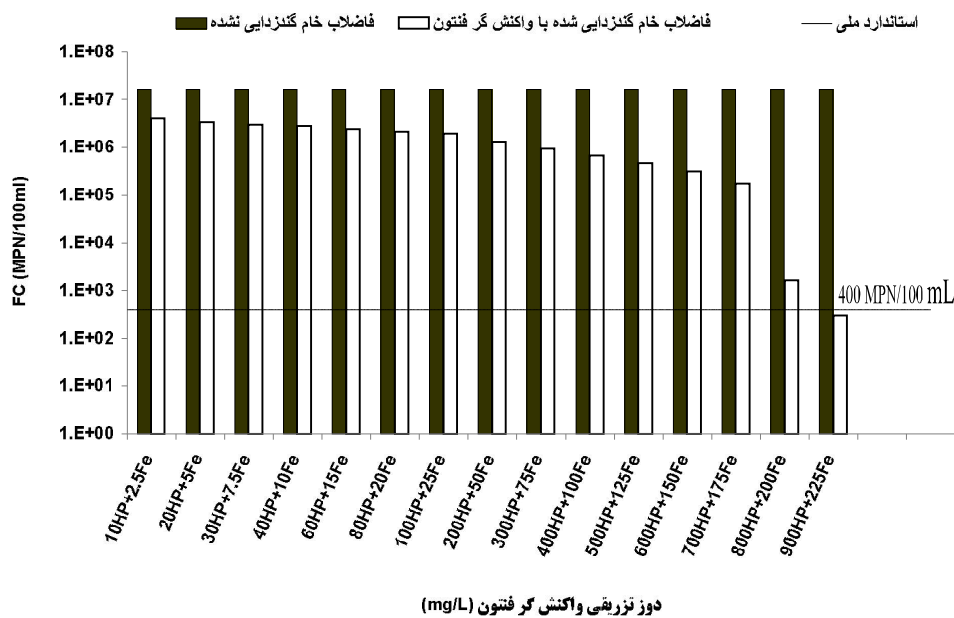
یافته‌ها

خصوصیات فیزیکوشیمیایی و میکروبیولوژیکی فاضلاب خام مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ آمده است. شکل ۱ نمودار تاثیر واکنش گر فنتون و مقایسه آن با نمودار تاثیر محلول HP در گندزدایی فاضلاب خام را نشان می‌دهد. در شکل ۲ روند کاهش تعداد باکتری‌های کلی فرم مدفوعی در فاضلاب خام، در اثر گندزدایی با واکنش گر فنتون نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ ملاحظه می‌گردد حداکثر تاثیر بالاترین غلظت HP (۹۰۰ mg/L) به کار برده شده در این مطالعه برابر ۰/۶۶ لگاریتم کاهش در تعداد باکتری‌های کلی فرم مدفوعی بوده است.

داده شده و بلافاصله در انکوباتور ۳۵ ± ۰/۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار داده شدند. پس از سپری شدن زمان ذکر شده، لوله‌های داخل انکوباتور به مدت ۲ ± ۲۱ ساعت به داخل حمام آب داغ ۴۴/۵ ± ۰/۲ درجه سلسیوس انتقال داده شدند. تولید گاز در لوله‌های دورهام و ایجاد کدورت در هر یک از لوله‌ها در طی این زمان ۲۴ ساعته یا کمتر، به عنوان مثبت بودن نتیجه آزمایش تلقی می‌شود. با استفاده از جدول MPN نتایج ثبت شده و مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به توضیح است که کلیه وسایل شیشه‌ای مورد نیاز و به کار برده شده در این مطالعه در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در حرارت خشک استریل شده و سپس مورد استفاده قرار می‌گرفتند.



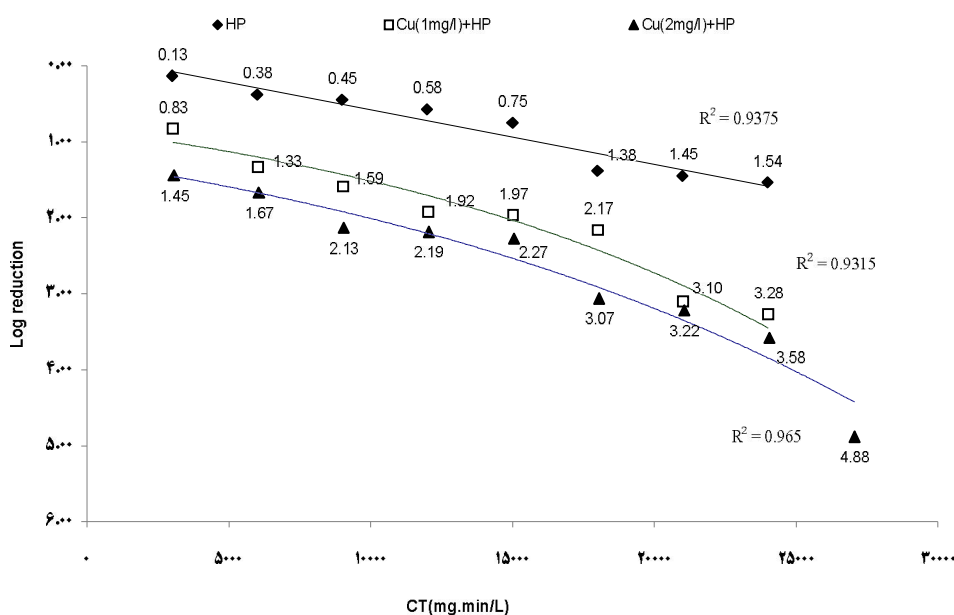
شکل ۱: مقایسه قدرت واکنش گر فنتون و پراکسید هیدروژن در گندزدایی فاضلاب خام



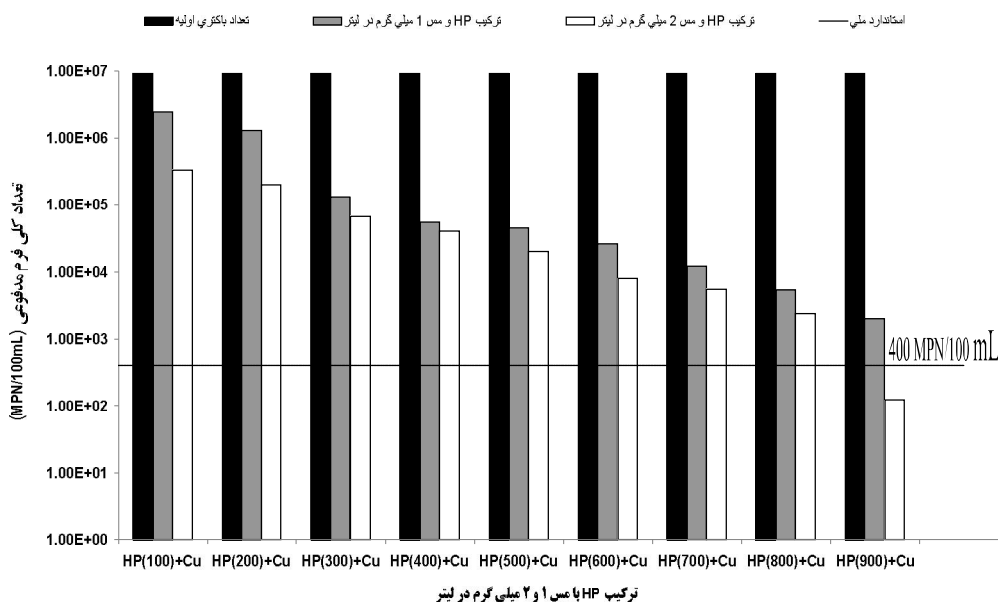
شکل ۲: تاثیر واکنش گر فتون در گندزدایی فاضلاب خام

یافته با غلظت‌های ۰/۵ mg/L، ۱ و ۲ مس را در گندزدایی فاضلاب خام نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود مس ۰/۵ mg/L هیچ اثر سینرژیستی در قدرت گندزدایی HP نداشته است.

شکل ۳ نمودار تاثیر واکنش گر فتون تغییر یافته و مقایسه آن با نمودار تاثیر محلول HP در گندزدایی فاضلاب خام و شکل ۴ روند کاهش تعداد باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی در فاضلاب خام در اثر گندزدایی با ترکیب HP و غلظت‌های ۱ و ۲ مس را نشان می‌دهد. شکل ۵ نمودار مقایسه‌ای تاثیر واکنش گر فتون و تغییر



شکل ۳: مقایسه قدرت پراکسید هیدروژن و ترکیب پراکسید هیدروژن با مس ۱ و ۲ میلی‌گرم در لیتر در گندزدایی فاضلاب خام

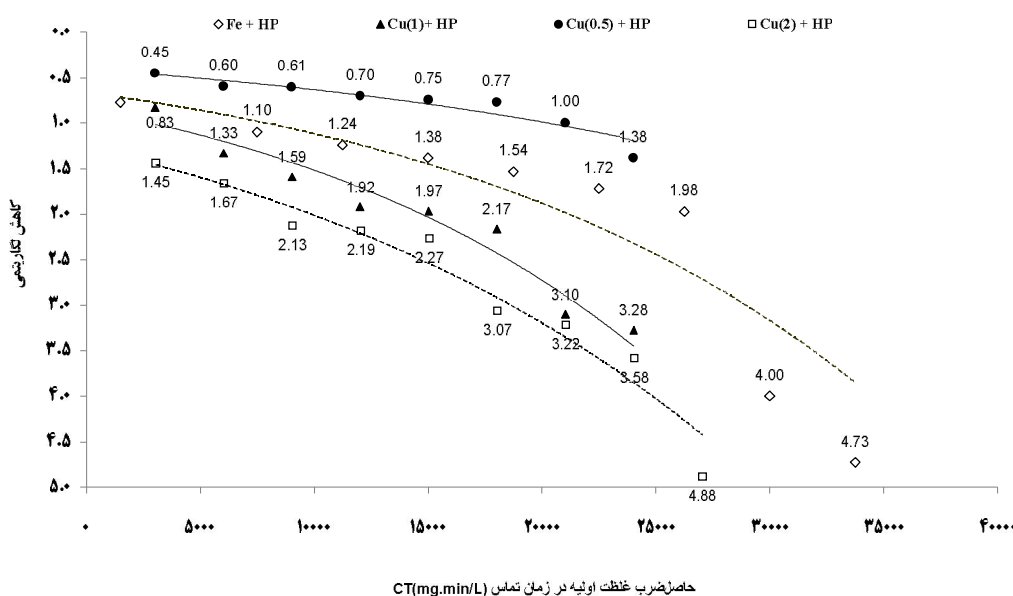


شکل ۴: تاثیر ترکیب غلظت‌های مختلف HP با غلظت‌های ۱ و ۲ میلی گرم در لیتر مس در گندزدایی فاضلاب خام

بحث

میلی گرم بر لیتر و بالاتر میزان کاهشی در حدود ۰/۵ لگاریتم قابل مشاهده است. در این مرحله ملاحظه گردید که HP در غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر تعداد باکتری‌های کلی فرم مدفوعی فاضلاب خام را از حدود 1.05×10^7 MPN/100mL به 0.6×10^6 MPN/100mL کاهش داد که این میزان کاهش معادل ۰/۶۶ لگاریتم حذف است. با توجه به این که زمان تماس

با دقت در نتایج شکل ۱ ملاحظه می‌شود که کارایی HP در گندزدایی فاضلاب خام (از بین بردن کلی فرم‌های مدفوعی فاضلاب خام) از ۰/۰۲ تا ۰/۶۶ لگاریتم کاهش، متغیر است. نتایج این شکل به روشنی نشان می‌دهد که غلظت‌های پایین‌تر HP اثر قابل توجهی در از بین بردن کلی فرم‌های مدفوعی فاضلاب خام نداشته و تنها با به کار بردن غلظت‌های حدود ۶۰۰



شکل ۵: مقایسه تاثیر واکنشگر فنتون و فنتون تغییر یافته در گندزدایی فاضلاب خام

امر سبب افزایش قابلیت استفاده آن در موارد مختلف می‌شود. همچنین، مواد تولیدکننده کف و بوی نامطلوب نیز کاهش پیدا می‌کنند (۲۳).

شکل ۱ مقایسه قدرت واکنش‌گر فنتون و HP را در گندزدایی فاضلاب خام نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود کاهش کلیفرم‌های مدفوعی فاضلاب در استفاده از HP به عنوان عامل گندزدا به صورت یک تابع خطی است در حالی که در استفاده از واکنش‌گر فنتون به عنوان گندزدا نمودار کاهش به صورت یک تابع نمایی تغییر می‌کند. همان‌گونه که در نمودار واضح است در میزان CT حدود ۱۷۰۰۰ واکنش‌گر فنتون سبب ۱/۳۸ و HP سبب ۰/۴۴ لگاریتم کاهش در تعداد کلیفرم‌های مدفوعی می‌شوند. بنابراین واضح است که استفاده از یون آهن اثر سینرژیستی قابل توجهی بر قدرت گندزدایی HP دارد. همان‌گونه که در شکل مشخص است شیب نمودار کاهش کلی‌فرم‌های مدفوعی در مورد HP در CT‌های مختلف یکنواخت و کم بوده در حالی که در مورد واکنش‌گر فنتون شیب نمودار کاهش در CT‌های بالاتر از ۲۰۰۰۰ آهنگ تندتری به خود می‌گیرد.

شکل ۲ نمودار تاثیر واکنش‌گر فنتون در گندزدایی فاضلاب خام را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار دیده می‌شود، فنتون در میزان CT حدود ۳۴۰۰۰ میتواند کلی‌فرم‌های مدفوعی فاضلاب را به زیر استاندارد ملی (۴۰۰ عدد در ۱۰۰ میلی‌لیتر) برساند. با دقت در این شکل ملاحظه می‌شود که شیب نمودار کاهش در غلظت‌های بالاتر فنتون بسیار تندتر می‌شود و این مطلب بیان‌گر این نکته است که غلظت‌های پایین واکنش‌گر فنتون در از بین بردن کلی‌فرم‌های مدفوعی فاضلاب خام تاثیر چندانی ندارد. نتایج این بخش از مطالعه با نتایج مطالعات آریامالار سلواکومار (۱۴) همسو بوده اما بر خلاف یافته‌های مطالعه دبووسکی و همکاران (۱۰) که تاثیر واکنش‌گر فنتون را بر گندزدایی لجن خام بررسی کرده‌اند، است. چنین به نظر می‌رسد که تفاوت در زمان تماس‌های مختلف در نظر گرفته شده در دو مطالعه سبب ایجاد اختلاف در نتایج به دست آمده است. در مطالعه حاضر به هنگام گندزدایی فاضلاب خام با واکنش‌گر فنتون، فرایند انعقاد نیز به دلیل استفاده از ترکیب سولفات آهن که به طور بالقوه یک منعقدکننده است به طرز

در این مطالعه در کلیه فازها ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شده است می‌توان این‌گونه بیان نمود که HP در زمان تماس کمتر از ۳۰ دقیقه و غلظت تا ۸۰۰ mg/L اثر چندانی در گندزدایی فاضلاب خام ندارد.

نتایج به دست آمده در این بخش از آزمایشات با نتایج مطالعات آریامالار سلولواکومار (۲۰۰۹)، ولاکوژ (۲۰۰۸) و دبووسکی (۲۰۰۷)، کاملاً همخوانی دارد (۹، ۱۰، ۱۴). سلواکومار و همکاران در مطالعه خود با عنوان استفاده از واکنش‌گر فنتون به عنوان گندزدا در سال ۲۰۰۹ نشان دادند که پس از زمان تماس ۰/۵ دقیقه و نسبت‌های مولی ۱ به ۲ تا ۱ به ۱۸ آهن به HP، باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی در فاضلاب مرکب (مخلوط فاضلاب و سیلاب) به حدی کاهش پیدا کردند که قابل شمارش نبودند. متوسط تعداد باکتری اولیه در این مطالعه $3/8 \times 10^6$ CFU/100 mL بود. بنظر می‌رسد به دلیل این تاثیر فوق‌العاده فنتون در مدت زمان کمتر تغییر pH به شرایط اسیدی بوده است که با توجه به اسیدفاست نبودن باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی این عمل به عنوان یک مداخله‌گر نامطلوب تلقی می‌شود. در این مطالعه مشخص شد که پس از زمان تماس ۳۰ دقیقه عوامل اکسیدکننده هنوز در راکتورها وجود داشته‌اند. این مواد اکسیدکننده همانند کلر آزاد باقی‌مانده در گندزدایی با کلر سبب جلوگیری از رشد باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی می‌شود (۱۴). در سال ۲۰۰۰ پداهزور و همکاران به بررسی کارایی گندزدایی HP، نقره و مخلوط این دو در غیرفعال‌سازی باکتری کلی‌فرم مدفوعی نوع B و ویروس MS-2 پرداختند. نتایج نشان داد که کارایی HP در حذف کلیفرم مدفوعی نوع B کم اما در حذف ویروس MS-2 بسیار زیاد است (۲۰). بوگان و توربوویچ در سال ۲۰۰۳ و موری و پارسون در سال ۲۰۰۴ بیان کردند که حضور مواد آلی از طریق مصرف رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید شده در فرایند فنتون و شلاته کردن یون‌های آهن ۲ و ۳ ظرفیتی سبب کاهش کارایی واکنش‌گر فنتون در از بین بردن کلی‌فرم‌ها می‌شوند (۲۱ و ۲۲). بر اساس یافته‌های Ksibi در سال ۲۰۰۶ مشخص شد که فنتون علاوه بر قدرت باکتری‌کشی، توان اکسیداسیون آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در فاضلاب را داشته و COD فاضلاب خام را از ۳۳۰ به کمتر از ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌دهد که این

مطلوبی انجام می‌گرفت به گونه‌ای که پساب رویی تولید شده در راکتور گندزدایی بسیار زلال بود، این نکته از این نظر قابل توجه است که احتمال به دام افتادن تخم انگل‌ها در لخته‌های تشکیل شده افزایش یافته و در نتیجه نگرانی‌ها در مورد ورود تخم انگل به محصولات آبیاری شده، کاهش پیدا می‌کند.

در شکل ۳ کارایی HP و ترکیب آن با مس در گندزدایی فاضلاب خام را به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. با دقت در این شکل به روشنی دیده می‌شود که در میزان CT برابر ۲۴۰۰۰، توان کاهش واکنش گر ترکیبی بیشتر از HP تنها است. ملاحظه می‌شود که در این CT حداکثر کاهشی که توسط HP ایجاد می‌شود برابر ۱/۵۴ لگاریتم است در حالی که ترکیب آن با مس ۱ و ۲ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب سبب ۳/۲۸ و ۳/۵۸ لگاریتم کاهش می‌شود. و همچنین غلظت مس به کاربرده شده در ترکیب نیز بر راندمان گندزدایی فاضلاب توسط این محلول تاثیر دارد. همان طور که ملاحظه می‌شود در یک CT برابر میزان لگاریتم کاهش ترکیب مس ۲ mg/L و HP ۸۰۰ mg/L (۳/۵۸ لگاریتم) بیشتر از ترکیب مس ۱ mg/L با همان غلظت HP (۳/۲۸ لگاریتم) است. آنچه که در این شکل مشهود است نوع تغییرات نمودارهاست. چنانچه در مورد گندزدایی فاضلاب با واکنش گر فنتون نیز ذکر شد نوع تغییرات خط کاهش لگاریتمی در استفاده از HP به عنوان تنها عامل گندزدا، به صورت یک تابع خطی است در حالی که در گندزدایی فاضلاب خام با واکنش گر فنتون تغییر یافته (ترکیب HP با مس) تغییرات خط کاهش لگاریتمی به صورت یک تابع نمایی است.

شکل ۴ تاثیر ترکیب غلظت‌های مختلف HP با غلظت‌های ۱ mg/L و ۲ mg/L مس در گندزدایی فاضلاب خام را نشان می‌دهد. با دقت در این شکل ملاحظه می‌شود که غلظت مس به کار برده شده در ترکیب بر میزان تاثیر آن در از بین بردن باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی فاضلاب تاثیر قابل توجهی دارد. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود ترکیب مس ۱ mg/L با HP قادر به کاهش باکتری‌ها تا حد استاندارد ملی است. در حالی که ترکیب مس ۲ mg/L با همان غلظت‌های HP توانسته است تعداد باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی را به زیر استاندارد ملی برساند. نتایج این بخش از مطالعه تاییدکننده نتایج ولاکوئر

و همکاران است در آن مطالعه کارایی ترکیب HP و مس در گندزدایی پساب فرایند تصفیه پیشرفته در سال ۲۰۰۸ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب HP، ۵۰ mg/L با مس ۱ mg/L (CT= ۱۵۳۰) ۳/۹ لگاریتم کاهش در تعداد باکتری‌ها به وجود آورد که حاکی از اثر سینرژیستی مس بر روی کارایی HP بود در حالی که کاربرد HP به صورت تنها فقط ۰/۶ لگاریتم کاهش نشان داده بود (۹).

شکل ۵ نمودارهای مقایسه‌ای گندزدایی فاضلاب خام توسط واکنش گر فنتون و فنتون تغییر یافته با مس در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ میلی‌گرم در لیتر مس را نشان می‌دهد. با دقت در این شکل ملاحظه می‌شود که کاربرد مس در غلظت‌های کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر (غلظت ۰/۵ mg/L) اثر سینرژیستی قابل قبولی بر قدرت گندزدایی فاضلاب خام توسط HP ندارد. نکته مویده این مطلب مشاهده شکل ۳ است. چنانچه در این شکل دیده می‌شود اگر نمودار مربوط به خط کاهش باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی توسط HP را با خط کاهش باکتری‌ها توسط ترکیب مس ۰/۵ mg/L و HP در شکل ۵ مقایسه کنیم، مشاهده می‌شود که در CT حدود ۲۴۰۰۰، راندمان کاهش هر دو نمودار تقریباً مشابه هم است. با دقت بیشتر به این شکل ملاحظه می‌شود که در یک میزان CT برابر برای تمام واکنش‌گرها (به عنوان مثال CT برابر ۱۵۰۰۰) قدرت گندزدایی ترکیب آهن ۱۰۰ با HP، ۴۰۰ mg/L، مس ۰/۵ mg/L، ۱ و ۲ با HP، ۵۰۰ mg/L در کاهش کلی‌فرم‌های مدفوعی فاضلاب خام به ترتیب برابر ۱/۳۸، ۰/۷۵، ۱/۹۷ و ۲/۲۷ لگاریتم است. بنابراین می‌توان این گونه بیان کرد که در غلظت‌های بیش از ۱ mg/L مس، توان گندزدایی ترکیب مس و HP بسیار بیشتر از ترکیب آن با آهن بوده ولی در غلظت‌های کمتر از ۱ mg/L مس قدرت گندزدایی فنتون بیشتر از فنتون تغییر یافته است. آنچه که از این نمودارها برداشت می‌شود این است که شیب نمودار کاهش در مورد مس ۰/۵ mg و فنتون تقریباً ثابت و یکنواخت بوده اما در مورد مس ۲ mg در لیتر شیب نمودار در میزان CT بالای ۲۵۰۰۰ بسیار تندتر می‌شود. نقطه مشترک تمامی نمودارها در این است که تغییرات همه آنها به صورت یک تابع نمایی است.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این مطالعه را این گونه می توان بیان کرد که:

- استفاده از HP خالی برای گندزدایی فاضلاب خام تاثیر قابل قبولی نداشته و کاربرد آن برای این منظور توصیه نمی شود.
- ترکیب HP و یون آهن (واکنش گر فنتون)، قدرت گندزدایی محلول HP را به میزان قابل توجهی افزایش داده و اثر سینرژیستی قابل توجهی روی گندزدایی این محلول دارد. اما کاربرد آن برای گندزدایی فاضلاب خام تنها در دوزهای بالا موثر است که بایستی از نظر توجیه پذیری اقتصادی بررسی شود.
- در ترکیب HP و یون آهن فرایند انعقاد نیز به طور مطلوبی انجام می شد که این امر احتمال حذف تخم انگل ها را (یکی از شاخص های سازمان حفاظت محیط زیست در آبیاری محصولات کشاورزی) بسیار بالا می برد.
- ترکیب HP و یون مس (واکنش گر فنتون تغییر یافته)، قدرت گندزدایی محلول HP را به میزان بسیار زیادی افزایش داده و اثر سینرژیستی قابل توجهی روی گندزدایی این محلول دارد.
- ترکیب یون مس با HP نسبت به ترکیب یون آهن با این محلول بسیار قوی تر بوده و دوزهای پایین تری از HP برای گندزدایی فاضلاب مورد نیاز است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرحی با عنوان "تعیین نقش یون مس، یون آهن، اسید آسکوربیک و اکسیژن محلول تحت فشار در افزایش کارایی گندزدایی فاضلاب و پساب با محلول آب اکسیژنه" در مقطع کارشناسی ارشد سال ۱۳۸۹ و کد ۱۱۱۰۶-۲۷-۰۳-۸۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است که بدینوسیله از پشتیبانی آن قدردانی می شود.

منابع

- 1-Oller I, Malato S, Snchez-Pérez JA. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of The Total Environment*. 2011;409(20):4141-66.
- 2-Liberti L, Lopez A, Notarnicola M, Barnea N, Pedahzur R, Fattal B. Comparison of advanced disinfecting methods for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Science and Technology*. 2000;42(1-2):215-20.
- 3-Luna-Pabello VM, Miranda Rios M, Jimenez B,Orta de Velasquez MT. Effectiveness of the use of Ag, Cu and PAA to disinfect municipal wastewater. *Environmental Technology*. 2009;30(2):129-39.
- 4-Official Mexican Standard. Establishes the maximum permitted limits of pollutants in the wastewater discharges into water and onto national property. *The Official Federal Gazette*; 1997 Jan. Report No.: NOM-001-ECOL/1996.
- 5-Hammer MJ. *Water and Wastewater Technology*. 5th ed. New Jersey: Prentice Hall Inc; 2004.
- 6-Gyürék LL, Finch GR. Modeling water treatment chemical disinfection kinetics. *Journal of Environmental Engineering*.1998;124(9):783-93.
- 7-Liberti L, Notarnicola M. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Science and Technology*.1999;40(4-5):235-45.
- 8-Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw- Hill; 2003.
- 9-Orta de Velasquez MT, Yanez-Noguez I, Jimenez-Cisneros B, Luna Pabello VM. Adding silver and copper to hydrogen peroxide and peracetic acid in the disinfection of an advanced primary treatment effluent. *Environmental Technology*. 2008;29(11):1209-17.
- 10-Debowski M, Krzemieniewski M. The influence of Fenton's reagent on the raw sludge disinfection. *Environment Protection Engineering*. 2007;33(1):65-76.
- 11-Ragab-Depre NJ. Water disinfection with the hydrogen peroxide-ascorbic acid-copper(II) system. *Applied and Environmental Microbiology*.1982;44(3):555-60.
- 12-Omidbakhsh N. A new peroxide-based flexible endoscope-compatible high-level disinfectant. *American Journal of Infection Control*. 2006; 34(9):571-7.
- 13-Pedahzur R, Shuval HI, Ulitzur S. Silver and hydrogen peroxide as potential drinking water disinfectants: Their bactericidal effects and possible modes of action. *Water Science and Technology*. 1997;35(11-12):87-93.
- 14-Selvakumar A, Tuccillo ME, Muthukrishnan S, Ray AB. Use of Fenton's reagent as a disinfectant. *Remediation*. 2009;19(2):135-42.
- 15-Farokhi M, Mousavi GR, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):114-23 (in Persian).
- 16-Malakootian M, Jafarzadeh Haghghi Fard N, Ahmadian M, Loloie M. Influence of Fenton process on treatability of Kerman city solid waste leachate. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(2):123-34 (in Persian).
- 17-Nabizadeh R, Alimohammadi M, Aslani H, Mesdaghinia A, Naddafi K, Nemati R, et al. Comparative study of Fenton's reagent performance in disinfection of raw wastewater and activated sludge effluent. *Desalination and Water Treatment*. 2012;37(1-3):108-13.
- 18-Manshouri M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of effective factors for Fenton like process in para-chlorophenol removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):381-8 (in Persian).
- 19-APHA. AWWA. WEF. APHA. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
- 20-Pedahzur R, Katzenelson D, Barnea N, Lev O, Shuval HI, Fattal B, et al. The efficacy of long-lasting residual drinking water disinfectants based on hydrogen peroxide and silver. *Water Science and Technology*. 2000;42(1-2):293-8.
- 21-Bogan BW, Trbovic V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent:

- Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;100(1-3):285-300.
- 22-Murray CA, Parsons SA. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*. 2004;54(7):1017-23.
- 23-Ksibi M. Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(2-3):161-65.

Performance Comparison of Fenton and Fenton Modified with Copper in Raw Wastewater Disinfection for reuse in Agriculture

Ramin Nabizadeh Nodehi¹, *Hassan Aslani¹, Mahmood Alomohammadi¹, Reza Nemati², Kazem Naddafi¹, Maryam Ghany¹

¹Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Paramedical and Health, Semnan University of Medical Science, Aradan, Iran

Received; 20 August 2011 Accepted; 13 November 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Irrigation of agricultural crops using wastewater will increase, in some cases, their growth by 40 to 60 percent. However, this has a high risks for human health because of the presence of higher number of pathogenic organisms. The main purpose of this study was to investigate the feasibility use of Fenton and modified Fenton with copper for the disinfection of raw wastewater.

Materials and Methods: After primarily laboratory physicochemical and biological analysis, the disinfection process was performed in three different phases in each process. First, the disinfectants were injected separately, then we performed disinfection using Fe⁺⁺ and Cu⁺⁺ ions combined with hydrogen peroxide in order to determine synergistic effect of each catalyst. Direct method was used for fecal coliforms counting.

Results: Hydrogen peroxide maximum efficiency for inactivation of fecal coliforms was only 0.66log inactivation. Fenton and modified Fenton with copper ions showed a remarkable effect on the bacterial inactivation so that Fenton and modified Fenton with 1 and 2 mg/l of Cu⁺⁺ inactivated coliforms by 4.73, 3.28, and 4.88 log respectively.

Conclusion: Application of HP alone for the disinfection of raw wastewater is not practicable due to low observed efficiency. However, its combination with ions such as Fe⁺⁺ and Cu⁺⁺ increases HP performance in disinfection and has a notable synergistic effect on HP disinfection power, where, in the presence of each catalyst, hydrogen peroxide can reduce the fecal coliforms of raw wastewater to meet the Iranian Environmental Protection Agency Standards.

Keywords: Raw wastewater, Disinfection, Fenton, Hydrogen peroxide, Iron, Modified Fenton with copper

*Corresponding Author: Aslani.ha@gmail.com

Tel: +98 21 88954914, Fax: +98 21 88950188