

بررسی و مقایسه حذف فورفورال از فاضلاب توسط راکتور بیولوژیکی سیکلی (CBR) و گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم

مصطفی لیلی^۱، سید غلامرضا موسوی^۲، کاظم ندافی^۳، رسول خسروی^۴

پذیرش: ۹۱/۰۶/۰۴

دریافت: ۹۱/۰۳/۰۶

چکیده

زمینه و هدف: فورفورال با فرمول شیمیایی $C_5H_4O_2$ یک ترکیب شیمیایی سمی و خطرناک برای انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. فورفورال و مشتقات آن مانند الکل فورفوریل را به تنهایی و یا با فنول، استون و یا اوره، عمدتاً برای تولید رزین‌های جامد استفاده می‌کنند. دومین کاربرد مهم فورفورال مربوط به تولید حلال‌هایی مثل فوران و تترافوران است که به عنوان یک حلال انتخابی در تولید، تصفیه و پالایش روغن‌ها و روان‌کننده‌ها از محصولات نفتی کاربرد فراوانی دارد. در زمینه حذف و بازیابی فورفورال تحقیقات چندی انجام گرفته است ولی با توجه به مزایایی که روش‌های بیولوژیکی دارند در این مطالعه استفاده از این روش‌های دوست‌دار محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: در این مطالعه از راکتور بیولوژیکی سیکلی (CBR) و گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم برای تجزیه بیولوژیکی غلظت‌های مختلف فورفورال و COD معادل در شرایط راهبری مختلف استفاده شد. سنجش‌ها بر مبنای تعیین میزان تجزیه فورفورال توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول دوره راهبری و اندازه‌گیری تغییرات COD ورودی و خروجی به روش رفلکس راکتور بسته بود.

یافته‌ها: راکتور بیولوژیکی سیکلی با دبی‌های مختلف فاضلاب حاوی فورفورال و برای دوره‌های زمانی متفاوت راهبری شد. در تمام دبی‌های استفاده شده، میزان تجزیه فورفورال و COD به ترتیب بیش از ۹۹٪ و ۹۰٪ حاصل شد. گرانول‌های قارچ فوزاریوم نیز در دماهای متفاوت با غلظت‌های مختلف فورفورال در مواجهه قرار داده شدند که توانایی بالایی در حذف فورفورال از خود نشان دادند.

نتیجه‌گیری: تحت شرایط متفاوت راهبری سیستم‌های بیولوژیکی، راندمان‌های بالایی از حذف فورفورال مشاهده شد ولی به طور کلی CBR در مقایسه با گرانول‌های قارچ فوزاریوم در زمان‌های کوتاهی به راندمان مطلوب و مورد نظر رسید. بنابراین با توسعه این سیستم‌ها می‌توان از آنها به جای روش‌های شیمیایی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فورفورال استفاده نمود.

واژگان کلیدی: فورفورال، راکتور بیولوژیکی سیکلی (CBR)، گرانول، قارچ فوزاریوم کولموروم، فاضلاب، تصفیه

۱- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

moussavi@modares.ac.ir

۲- (نویسنده مسئول): دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

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

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

مقدمه

فورفورال ($C_5H_4O_2$) یک ماده‌ی شیمیایی صنعتی (آلدئید آروماتیک)، سمی و آتش‌زاست که از محصولات جانبی صنایع نفت و پتروشیمی (به عنوان حلال بسیار مناسب برای استخراج رنگ‌ها)، کاغذ و مقواسبازی و ... به شمار می‌رود (۳-۱). فورفورال در داخل آب محلول بوده و دارای نقطه جوش $161/8^{\circ}C$ است، بنابراین جزو ترکیبات نسبتاً فرار محسوب می‌شود (۴ و ۵). از فورفورال به عنوان ماده واسط شیمیایی در تولید رزین‌های جامد، حلال فوران و تترافوران استفاده می‌شود. کاربرد آن برای پالایش و تصفیه‌ی روغن‌های روان‌کننده، تولید الکل فورفوریل از طریق هیدروژناسیون، تولید چندین فرآورده شیمیایی آلی مثل آفت‌کش‌ها از دیگر موارد استفاده‌ی فورفورال محسوب می‌شود. فورفورال کاربردهای وسیع دیگری نیز دارد مانند تهیه چسب‌ها، به عنوان عامل طعم‌دهنده و نیز به عنوان یک پیش‌ساز برای تولید ترکیبات شیمیایی خاص (۴، ۶ و ۷). فورفورال در صورت مواجهه می‌تواند باعث ایجاد واکنش‌های آلرژیکی پوست، صدمات برگشت‌ناپذیر بر روی چشم، در صورت بلعیده شدن باعث تحریک دستگاه گوارش و ایجاد حالت تهوع و استفراغ و در صورت استنشاق باعث تحریک دستگاه تنفسی و ایجاد پنومونی شیمیایی و تورم ریوی و در صورت تماس طولانی‌مدت باعث کاهش کارایی دستگاه اعصاب مرکزی و نهایتاً در صورت ادامه مواجهه باعث کما و حتی مرگ فرد نیز شود (۳). برخی از مطالعات در مورد اثرات آن بر محیط‌های آبی در حدود سال ۱۹۸۰ انجام گرفت ولی مطالعه در مورد محیط‌های خاکی بسیار محدود است. در محیط‌های آبی برای ارزیابی خطرات فورفورال بر آبزیان، از ماهی به عنوان شاخص استفاده شد و اثرات نامطلوب فورفورال بر ماهی‌ها طی دوران مختلف حیات و نیز اثر بر جنین به اثبات رسید (۱۰-۸). پس می‌بایست از تخلیه بدون تصفیه آن به محیط باید جلوگیری شود.

بنابراین، هم به لحاظ مشکلات بهداشتی ناشی از فورفورال و هم به لحاظ رویکرد صرفه‌جویی در میزان مصرف آن، در مورد حذف و بازیابی فورفورال از فاضلاب‌ها تحقیقات روبه‌رشدی در حال انجام است. در مطالعاتی که انجام گرفته، از روش‌های شیمیایی و فیزیکی شیمیایی (۷ و ۱۱)، فرایندهای بی‌هوازی (۱۲)

و هوازی (۱۳) برای تجزیه فورفورال استفاده شده است. هرکدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاصی هستند. از معایب این روش‌ها می‌توان به زمان‌بر و هزینه‌بر بودن آنها؛ عدم امکان استفاده از آنها در صنایع کوچک، تولید لجن در فرایندهای جذب کربن فعال پودری یا مساله احیای جاذب‌ها در نوع کربن فعال گرانوله و نیز عدم امکان حذف غلظت‌های خیلی بالای فورفورال توسط روش‌های ذکرشده اشاره کرد. از طرف دیگر می‌دانیم که استفاده از روش‌های شیمیایی به خاطر احتمال تولید محصولات واسطه و یا بعضاً ناسازگار با محیط زیست، جزو روش‌های ترجیحی نیست. بنابراین به خاطر قابلیت اعتماد، سادگی و هزینه - اثربخشی، کمتر بودن هزینه‌های بهره‌برداری و نگهداری آنها در مقایسه با روش‌های اکسیداسیون شیمیایی، تخریب واقعی آلاینده‌ها (به جای این که فقط جداسازی اتفاق افتاده باشد مانند روش جریان‌سازی با هوا یا جذب بر کربن فعال)، امکان اکسیداسیون طیف وسیعی از آلاینده‌ها، انعطاف‌پذیری در راهبری برای پذیرش نوسانات جریان فاضلاب با کیفیت و کمیت‌های متغیر، کاهش میزان سمیت برای حیات آبزیان و بالاخره این که دوست‌دار محیط زیست بودن روش‌های بیولوژیکی (۱۴)، در این مطالعه بر استفاده از روش‌های بیولوژیکی تاکید شده است. تجزیه بیولوژیکی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها انجام می‌گیرد که می‌توانند ترکیبات آلی را به دی‌اکسید کربن و لجن تحت شرایط هوازی و به بیوگاز (مخلوطی از گازها عمدتاً CO_2 و CH_4 تحت شرایط بی‌هوازی تبدیل کنند که محصولات پایانی تولید شده علاوه بر این که دارای مخاطرات بهداشتی نیست می‌توان از آنها برای تولید انرژی نیز استفاده کرد (۱۵). فورفورال می‌تواند توسط طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها شامل قارچ‌ها، مخمرها، باکتری‌هایی مثل E. Coli و پسودوموناس پوتیدا مورد تجزیه قرار بگیرد (۱۲ و ۲۰-۱۶). هدف از این مطالعه بررسی و مقایسه حذف فورفورال با استفاده از دو روش بیولوژیکی مجزا در مقیاس آزمایشگاهی بود. این روش‌ها شامل استفاده از راکتور بیولوژیکی سیکلی (Cyclic Biological Reactor) و کاربرد گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم بود. فرایند CBR، اصلاحی از فرایند راکتور منقطع متوالی (SBR) است

گرفت. فرایند CBR، اصلاحی از فرایند راکتور منقطع متوالی (SBR) است با این تفاوت که به جای منقطع بودن تزریق فاضلاب به راکتور، تزریق آلاینده به صورت پیوسته انجام می‌گیرد. بنابراین احتمال وارد شدن شوک به راکتور و فرایند تصفیه کاهش می‌یابد. از مزایای این فرایند می‌توان به پیوسته بودن جریان فاضلاب حاوی آلاینده، راهبری آسان و تحمل پذیرش غلظت‌های نسبتاً بالای آلاینده را بیان نمود. استفاده از این روش نیز برای حذف آلاینده‌ها توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (۲۲ و ۲۵).

در این مطالعه، با توجه به مزایای روش‌های بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب‌ها، در بخشی از مطالعه از راکتور بیولوژیکی سیکلی تلقیح شده با باکتری‌های خوداده شده برای تجزیه فورفورال با دبی‌های مختلف استفاده شد و در بخش دیگر نیز به صورت جداگانه قابلیت گونه‌های قارچی فوزاریوم در تجزیه این آلاینده سمی مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌برداری و پایش غلظت فورفورال باقی‌مانده در راکتور بیولوژیکی سیکلی روزانه ۴ بار (در هر سیکل امرتبه) و در محیط کشت قارچ‌ها به صورت ساعتی پایش شد.

مواد و روش‌ها

الف. مواد و تجهیزات

مواد مورد نیاز برای انجام مطالعه از جمله فورفورال، مواد مورد نیاز برای انجام آزمایش COD شامل سولفات جیوه، سولفات نقره، اسید سولفوریک (۹۸٪) با خلوص تجاری و آزمایشگاهی از شرکت Merck خریداری شد.

برای سنجش میزان تجزیه فورفورال از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Unico-UV 2100 UV/vis در طول موج ۲۷۷ nm استفاده شد (۲۶ و ۱). برای سنجش COD نیز از دستگاه COD سنج راکتوری مدل WTW GmbH, Weilheim CR2200 استفاده شد (۲۷).

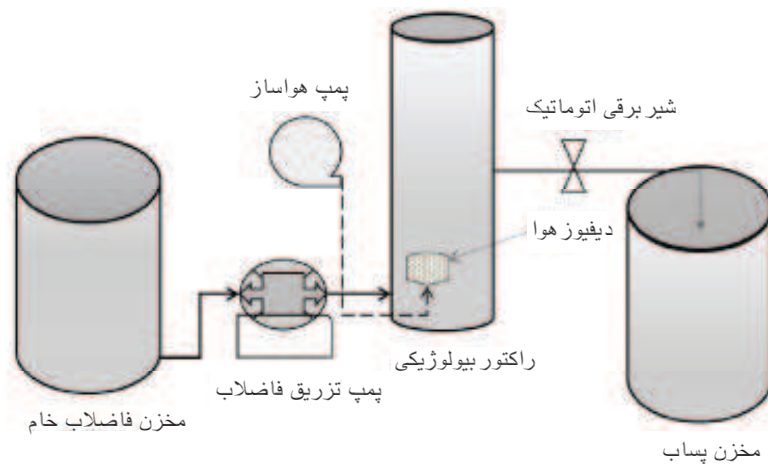
ب. روش انجام تحقیق

روش ساخت محلول‌ها و نحوه سنجش

اسکن طول موج برای تعیین حداکثر طول موج جذب فورفورال توسط دستگاه اسپکتروفتومتر انجام گرفت که

با این تفاوت که به جای منقطع بودن تزریق فاضلاب به راکتور، تزریق آلاینده به صورت پیوسته انجام می‌گیرد بنابراین احتمال وارد شدن شوک به راکتور و فرایند تصفیه کاهش می‌یابد. از این سیستم تصفیه‌ای می‌توان برای تصفیه انواع فاضلاب‌های شهری و صنعتی استفاده نمود. از مزایای این فرایند می‌توان پیوسته بودن جریان فاضلاب حاوی آلاینده، راهبری آسان و تحمل پذیرش غلظت‌های نسبتاً بالای آلاینده را عنوان نمود. استفاده از این روش نیز برای حذف آلاینده‌ها توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (۲۲ و ۲۱).

استفاده از قارچ‌ها و مخمرها به خاطر ویژگی‌های منحصر به فرد آنها مثل مقاومت آنها در برابر شرایط محیطی و ترکیبات سمی در حذف ترکیبات سمی توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه‌ای که توسط Yan و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام گرفت از مخمر کاندیدا تروپیکالیس که از لجن فعال خودهی شده جداسازی شده بودند برای حذف غلظت‌های بالای فنل استفاده شد. آنها با استفاده از این مخمر توانستند غلظت‌های تا ۲۰۰۰ mg/L از فنل را در یک محیط کشت حاوی نمک معدنی به طور کامل در طی ۶۶ h حذف نمایند (۲۰). همچنین در مطالعه دیگری که توسط Moussavi و همکاران (۲۰۱۱) انجام گرفت از گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم برای حذف غلظت‌های مختلف فنل استفاده شد. آنها در این مطالعه توانستند با استفاده از گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم غلظت‌های تا ۲۰۰۰۰ mg/L از فنل را در مدت زمان ۳۳ d در دمای ۳۷ °C به طور کامل تجزیه کرده و هم‌زمان بیش از ۹۷٪ COD محلول را حذف نمایند (۲۳). Ivanova و همکاران (۱۹۹۳) با استفاده از مخمرهای تثبیت شده بر روی گرانول‌های سلولزی توانستند ۸۴٪ از فورفورال را به صورت استحاله بیولوژیکی تجزیه نمایند (۲۴). Liu و همکاران (۲۰۰۵) استحاله بیولوژیکی تقویت شده فورفورال و هیدروکسی‌متیل فورفورال را توسط گونه‌های مخمر مورد بررسی قرار دادند. آنها در این مطالعه توانستند با استفاده از گونه‌های ساکارومایسس غلظت‌های تا ۳۰ mM از ترکیب فورفورال و هیدروکسی‌متیل فورفورال را به طور کامل (۱۰۰٪) تجزیه نمایند (۱۸). در بخش دیگر این تحقیق، حذف فورفورال توسط راکتور بیولوژیکی سیکلی (CBR) مورد بررسی قرار

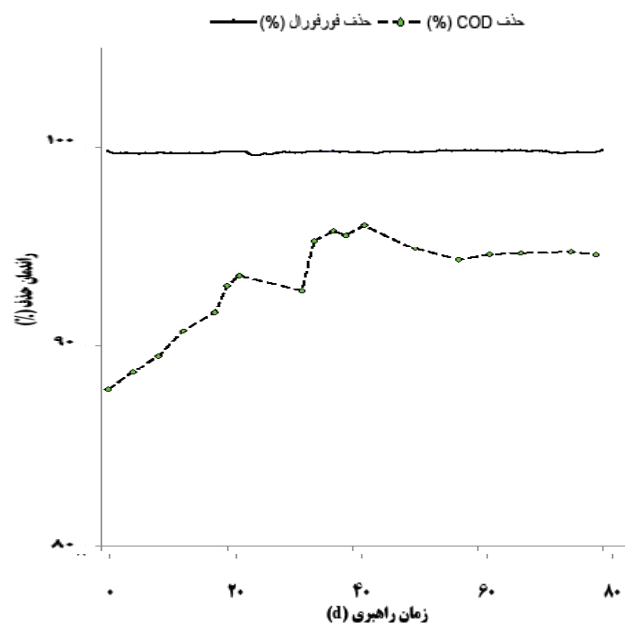


شکل ۱: شماتیک راکتور بیولوژیکی سیکلی استفاده شده در مطالعه

پایینی راکتور برای ورود هوا در نظر گرفته شد. کمی بالاتر از مجرای ورود هوا، یک شیر برای ورود فاضلاب سنتتیک در نظر گرفته شد تا فاضلاب بتواند به طور کامل در تماس با باکتری‌ها قرار گیرد. یک شیر نیز در فاصله ۱۵ cm از کف راکتور برای تخلیه پساب در نظر گرفته شد. سپس باکتری‌هایی که از حوضچه هوادهی لجن فعال جداسازی شده بودند و به مدت ۴ ماه با غلظت‌های مختلف فورفورال برای خوگیری در تماس قرار گرفته بودند وارد راکتور شدند. شماتیک راکتور در شکل ۱ نشان داده شده است. در سه مرحله‌ی مختلف فورفورال

مقدار آن ۲۷۷ nm تعیین شد. سپس با استفاده از غلظت‌های مختلف منحنی استاندارد برای آن ترسیم شد تا غلظت معادل برای هر جذب تعیین شود. اندازه‌گیری COD نیز بر اساس روش راکتوری بسته (Closed Reflux Method) (روش 5220 D) و طبق استاندارد متد (۲۸) انجام گرفت.

راه‌اندازی و راهبری راکتور بیولوژیکی سیکلی (CBR) راکتور شیشه‌ای دایره‌ای شکل با ابعاد ارتفاع ۳۰ cm و قطر داخلی ۱۵/۲ cm خریداری شد. در سه قسمت از راکتور سوراخ‌هایی برای قرار گرفتن شیر تعبیه شد. یکی از سوراخ‌ها در قسمت



شکل ۲: حذف فورفورال و COD در طول دوره راهبری راکتور CBR در دبی ۳/۸ L/d (غلظت فورفورال ورودی ۶۰۰ mg/L و غلظت COD ورودی: ۸۵۰ mg/L)

میکروکونیدیوفور، شکل سلول انتهایی و پایه ماکروکنیدی، وجود و عدم وجود میکروکنیدی، نحوه تولید میکروکنیدی، نوع فیالید، وجود یا فقدان کلامیدوسپور و نیز چگونگی تشکیل آن بود (۲۳ و ۲۹). بنابراین قارچ مورد نظر که خصوصیات ذکر شده را داشت شناسایی، جداسازی و وارد محیط‌های کشت حاوی فورفورال با غلظت‌های مورد نظر شد.

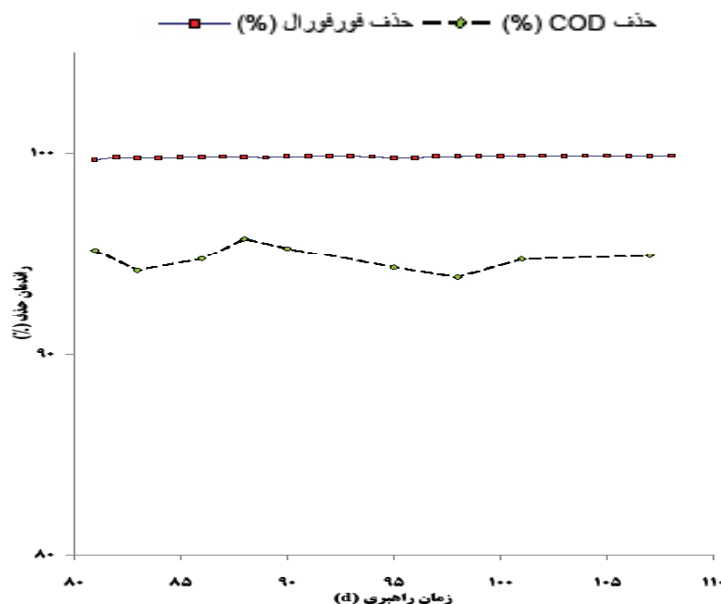
خودهی بیومس گرانولی

مقداری از نمونه قارچ شناسایی شده در مرحله‌ی قبل به ۲۰۰ mL آب شیر کلرزدایی شده اضافه و کل نمونه به داخل ارلن ۵۰۰ mL انتقال داده و به آن ۱ mL نوترینت اضافه گردید. ارلن به درون هم‌زن مجهز به انکوباتور انتقال یافت و دمای آن روی 37°C و دور آن روی ۱۰۰ rpm تنظیم گردید. پس از هر ۲۴ h، نمونه را با آب به حجم رسانده و در پایان هر هفته مقدار ۱ mL نوترینت به محیط مایه اضافه گردید. پس از مدت یک ماه محتوی راکتور درون یک مزور 250 CC ریخته شد تا فرصت کافی برای ته‌نشینی گرانول‌های ریز تشکیل شده فراهم شود، پس از ته‌نشینی کامل این گرانول‌ها، مایع رویی تخلیه و گرانول‌های ته‌نشین شده به درون راکتور بازگردانده شد و پس از افزودن ۱ mL نوترینت با محلول 200 mg/L فورفورال به حجم 200 CC رسانده شد و دوباره به درون

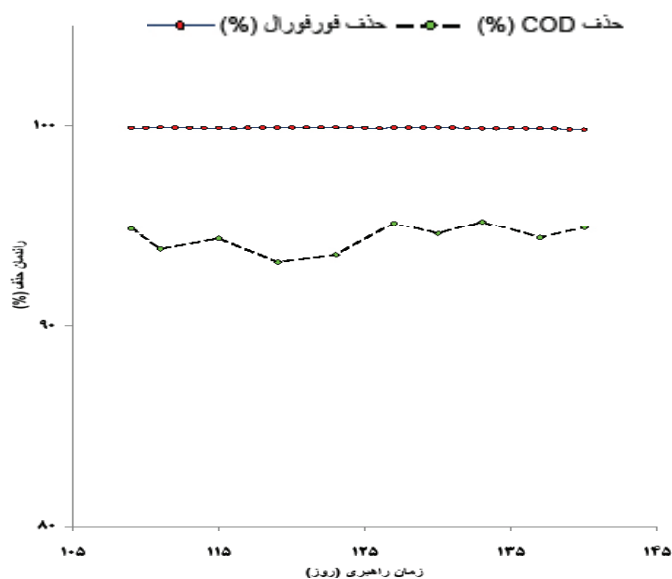
با دبی‌های $7/6$ ، $5/7$ و $3/8$ به راکتور تزریق شد. مراحل راهبری راکتور شامل فازهای هوادهی، ته‌نشینی و تخلیه بود و تزریق فاضلاب سنتتیک (با غلظت حدود 600 mg/L و COD حدود 850 mg/L) به صورت پیوسته انجام گرفت. زمان هر سیکل ۶ h (۴ هوادهی، $1/5$ h ته‌نشینی و 30 min تخلیه) بود بنابراین در هر روز ۴ سیکل کامل انجام می‌گرفت. راکتور برای مدت ۸۰ d در دبی $3/8\text{ L/d}$ و به مدت ۲۸ d در دبی $5/7\text{ L/d}$ و ۳۳ روز در دبی $7/6\text{ L/d}$ راهبری شد. برای هر یک از دبی‌های مختلف، راهبری تا وقتی ادامه داده شد که شرایط پایدار تجزیه فورفورال و کاهش در مقدار COD تا حد بهینه حاصل شود. زمانی شرایط پایدار محسوب می‌شد که تغییرات راندمان تجزیه فورفورال و COD برای چند روز متوالی در محدوده $5\% \leq$ راندمان بهینه‌ی مورد نظر بود.

روش کشت و شناسایی قارچ

برای شناسایی گونه‌های قارچ مورد نظر از محیط کشت سیب زمینی - دکستروز - آگار (PDA) و محیط کشت برگ میخک - آگار (CLA) استفاده شد. مبنای شناسایی گونه‌های قارچ مورد نظر براساس خصوصیات ماکروسکوپی مثل سرعت و نحوه رشد کلنی و خصوصیات میکروسکوپی مثل اندازه و شکل ماکروکنیدهای تشکیل شده در اسپوردوکیوم، شکل



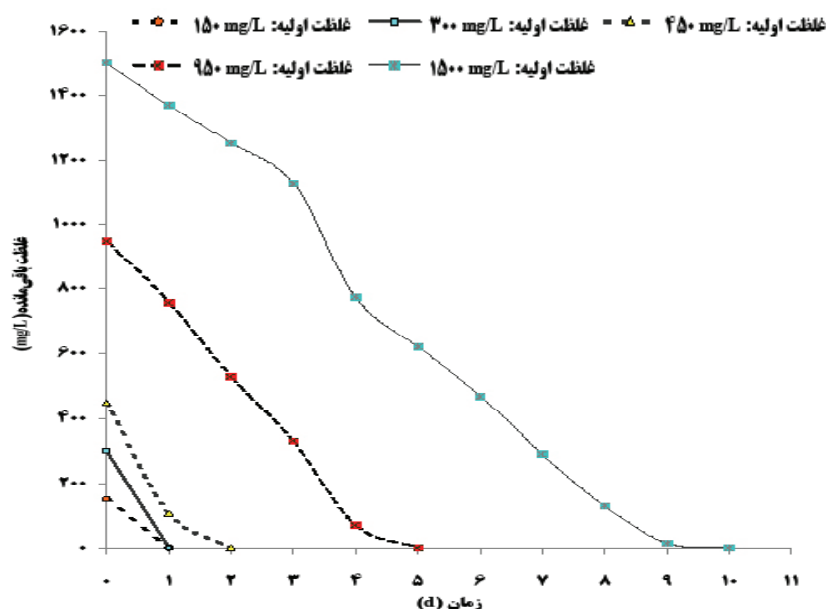
شکل ۳: حذف فورفورال و COD در طول دوره‌ی راهبری راکتور CBR در دبی $5/7\text{ L/d}$ (غلظت فورفورال ورودی 600 mg/L و غلظت COD ورودی: 850 mg/L)



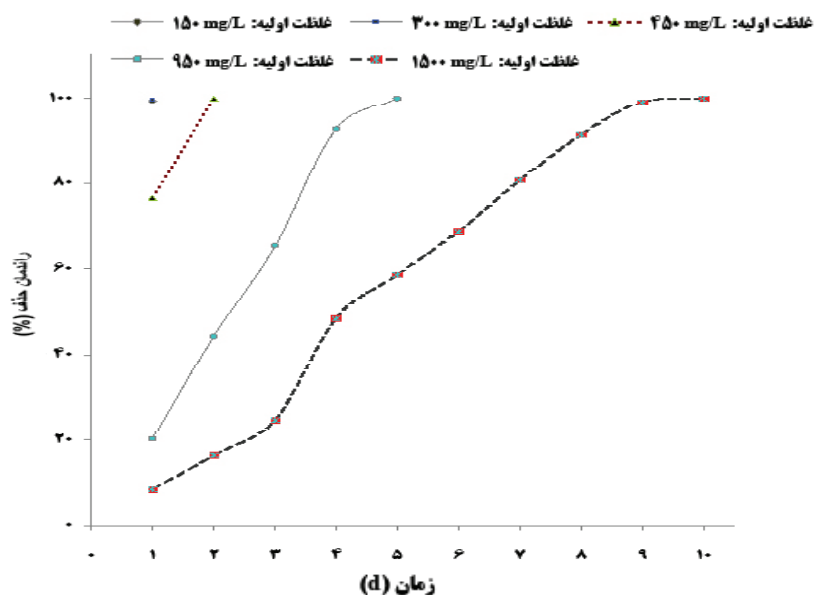
شکل ۴: حذف فورفورال و COD در طول دوره‌ی راهبری راکتور CBR در دبی ۷/۶ L/d (غلظت فورفورال ورودی ۶۰۰ mg/L و غلظت COD ورودی: ۸۵۰ mg/L)

داده شد تا شرایط رشد و تکثیر گونه در این ارلن نیز ادامه یابد، گرانول‌های ته‌نشین شده به داخل راکتور برگردانده شد تا شروع فرایند تجزیه در این راکتور ناپیوسته انجام گیرد.

انکوباتور منتقل و به مدت یک ماه نگهداری و راهبری، همانند ماه اول انجام گردید. در پایان این ماه، توده‌هایی از بیومس گرانولی با قطر ۲-۵ mm در محیط کشت آبی مشاهده گردید که به راحتی قابل ته‌نشینی بود. در پایان این مدت، محتوی ارلن داخل مزور ۲۵۰ mL ریخته شد تا گرانول‌های رشد کرده کاملاً ته‌نشین شوند. سپس مایع رویی به ارلن دیگری انتقال



شکل ۵: تاثیر غلظت‌های اولیه‌ی فورفورال به غلظت باقی‌مانده آن در طول دوره راهبری تجزیه غلظت‌های اولیه متفاوت فورفورال (انکوباسیون در دمای ۳۷ °C)



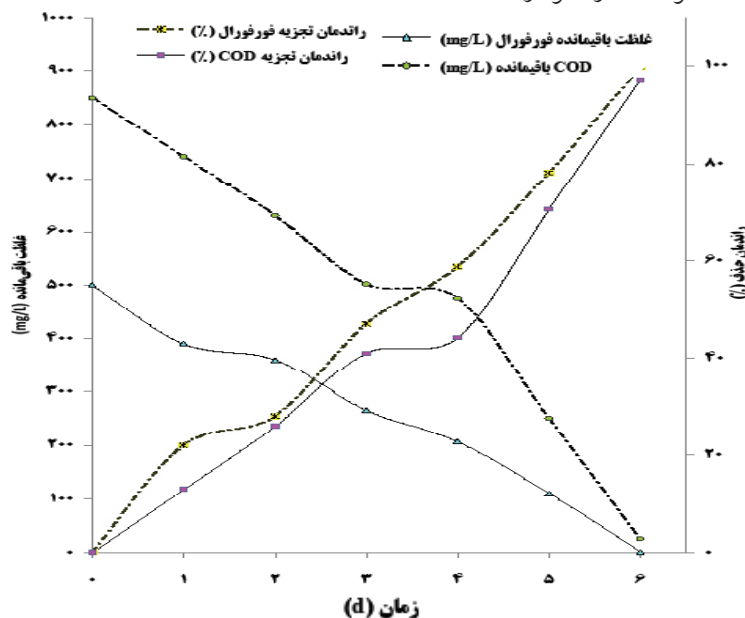
شکل ۶: تاثیر غلظت‌های اولیه فورفورال بر راندمان حذف آن در طول دوره راهبری برای غلظت‌های اولیه متفاوت فورفورال (انکوباسیون در دمای ۳۷ °C)

می‌شود در تمام دبی‌های استفاده شده بیش از ۹۹٪ تجزیه برای فورفورال وجود داشته است. میانگین حذف COD نیز در این دبی‌ها بیش از ۹۰٪ اندازه‌گیری شد. حذف فورفورال توسط گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم قابلیت تجزیه فورفورال توسط گرانول‌های قارچ مورد نظر در سه فاز دمایی ۲۰ °C، ۳۰ و ۳۷ مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای

یافته‌ها

راکتور بیولوژیکی سیکلی

نمودار راهبری راکتور بیولوژیکی سیکلی برای دبی‌های روزانه Q، ۱/۵ Q و ۲ Q به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. (دبی‌های Q، ۱/۵ Q و ۲ Q به ترتیب برابر ۳/۸ L/d، ۵/۷ و ۷/۶ است). ضمن این که از غلظت ۶۰۰ mg/L فورفورال در تمام دبی‌ها استفاده شد. همان‌گونه که در نمودارها مشاهده



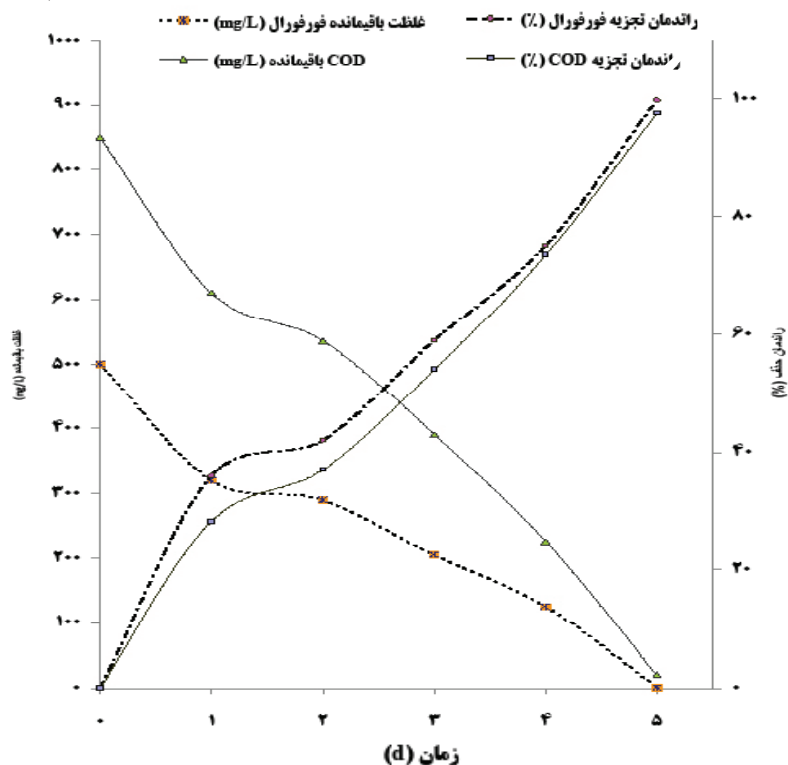
شکل ۷: غلظت باقی‌مانده و راندمان حذف برای دمای انکوباسیون ۲۰ °C (غلظت فورفورال ورودی ۵۰۰ mg/L و غلظت COD ورودی: ۸۵۰ mg/L)

بحث

راکتور بیولوژیکی سیکلی

میانگین تجزیه فورفورال و حذف COD در دبی Q به ترتیب برابر ۹۹/۷۷ و ۹۳/۳۱٪ مشاهده شد. برای دبی Q ۱/۵ نیز میانگین‌های تجزیه فورفورال و حذف COD به ترتیب برابر ۹۴/۸۴٪ و ۹۴/۸۱٪ بوده و بالاخره در دبی Q ۲ این مقادیر برای تجزیه فورفورال برابر ۹۹/۸۸٪ و در مورد تجزیه COD برابر ۹۴/۰۲٪ اندازه‌گیری شد. در هرکدام از دبی‌ها، راهبری تا وقتی ادامه پیدا کرد که تجزیه فورفورال و حذف COD به یک شرایط پایدار برسد. به همین ترتیب راکتور برای دبی Q به مدت ۸۰ روز، دبی Q ۱/۵ به مدت ۲۸ روز و دبی Q ۲ به مدت ۳۳ روز راهبری شد. میانگین MLSS برای دبی‌های Q، Q ۱/۵ و Q ۲ به ترتیب برابر ۹۲۷۰، ۹۴۰۰ و ۶۶۰۰ mg/L اندازه‌گیری شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود باکتری‌های خودداده شده در راکتور CBR توانستند با راندمان قابل قبول و بسیار خوبی غلظت‌های فورفورال ورودی را حذف نمایند. بر مبنای بررسی متونی که انجام گرفت تحقیقی که بدین

حذف فورفورال در دماها و غلظت‌های مختلف آلاینده توسط قارچ مورد نظر در شکل‌های ۵ تا ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این نمودارها نیز مشاهده می‌شود حذف بالایی از فورفورال توسط قارچ فوزاریوم اتفاق افتاده است. به عنوان مثال، همان طوری که در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است برای غلظت‌های اولیه فورفورال ۳۰۰ و ۱۵۰ mg/L بعد از یک روز انکوباسیون، فورفورال به‌طور کامل (۱۰۰٪) تجزیه شد. برای غلظت ۱۵۰۰، ۹۵۰ و ۴۵۰ mg/L از فورفورال مدت زمان مورد نیاز برای تجزیه کامل به ترتیب برابر ۱۰، ۵ و ۲ روز بود. حذف COD نیز روند مناسبی داشت. به عنوان مثال، همان طوری که در شکل ۶ نشان داده شده برای غلظت COD اولیه برابر mg/L ۸۵۰، پس از ۶ روز انکوباسیون، ۱۰۰٪ تجزیه اتفاق افتاد. بالاخره همان‌طور که در شکل ۷ آمده، تحت شرایط مشابه و تنها با افزایش دمای انکوباسیون از ۲۰ °C به ۳۰ °C زمان لازم برای تجزیه ۱۰۰٪ یک روز کاهش یافت.



شکل ۸: غلظت باقی‌مانده و راندمان حذف برای دمای انکوباسیون ۳۰ °C (غلظت فورفورال ورودی ۵۰۰ mg/L و غلظت COD ورودی: ۸۵۰ mg/L)

شکل بتواند با استفاده از تنها راکتورهای بیولوژیکی هوازی فورفورال را تجزیه نماید، مشاهده نشد. بنابراین اطلاعات و یافته‌های پایه‌ای به دست آمده از این مطالعه می‌تواند برای توسعه سیستم‌های بیولوژیکی برای تجزیه فورفورال بسیار باارزش باشد. البته همان گونه که پیشتر اشاره شد Boopathy (۱۶ و ۱۲) در زمینه استحاله بیولوژیکی فورفورال به فورفوریل الکل تحت شرایط بی‌هوازی مطالعاتی را توسعه داد. وی در این مطالعه گزارش نمود که غلظت‌های ۲۵ و ۳۰ mmol از فورفورال می‌تواند برای باکتری‌های گونه متانوکوکوس که در این استحاله نقش اصلی را ایفا می‌کنند، عامل بازدارنده باشد ولی در غلظت‌های ۵ و ۱۰ mmol بازدارندگی مشاهده نشد. هر چند که غلظت‌هایی نسبتاً بالایی از فورفورال با استفاده از این سیستم بی‌هوازی می‌تواند تجزیه شود ولی حساسیت باکتری‌های بی‌هوازی نسبت به غلظت‌های پایین اکسیژن می‌تواند یک محدودیت عمده برای این نوع سیستم‌ها محسوب شود. در مطالعه دیگری Rivard و همکاران (۱۹۹۱) توانستند فورفورال را با استفاده از یک کنسرسیون میکروبی بی‌هوازی به محصولات نهایی متان و دی‌اکسید کربن تبدیل نمایند (۱۹). آنها در این مطالعه از یک تانک کوچک با شرایط اختلاط پیوسته (CSTR) برای تبدیل فورفورال به محصول بیوگاز نهایی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده کردند. پیش از تبدیل نهایی، محصولات واسطه‌ای مثل فورفوریل الکل، اسید فوروئیک و اسید استیک تشکیل می‌شود. در مطالعه انجام گرفته از غلظت‌های بسیار پایین فورفورال (۷/۳۵ mg/L/d) در یک راکتور با حجم نسبتاً کم (۷۰۰ mL) استفاده کردند در حالی که در این تحقیق که با استفاده از CBR انجام گرفته است از غلظت‌های تا ۶۰۰ mg/L نیز استفاده شد و دبی روزانه نیز تا ۷/۶ L افزایش داده شد.

حذف فورفورال توسط گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم

هرچند در تحقیقاتی که در ارتباط با تجزیه فورفورال توسط ارگانسیم‌های مختلف انجام گرفته، نشان داده شده است که طیف وسیعی از باکتری‌ها و مخمرها و قارچ‌ها توانایی استحاله فورفورال به فورفوریل الکل یا اسید فلئوئوریک و یا هردو را دارند ولی این توانایی آنها نسبی بوده و در غلظت‌های بالای

فورفورال سمیت ترکیب به عنوان یک عامل بازدارنده محسوب می‌شود (۱۷) و در این گزارشات غلظت‌های بیشتر از ۵ mM و ۱۰ (در حدود ۱۰۰۰-۵۰۰ mg/L) برای ارگانسیم‌ها سمی بوده (۱۲) به علاوه توانایی تجزیه کامل و تبدیل به محصولات نهایی را نداشته و محصولات واسطه‌ای تشکیل می‌شوند که خود هنوز سمی بوده و دفع آنها به محیط زیست می‌تواند مخاطراتی را به همراه داشته باشد ولی در این مطالعه همان طوری که در شکل‌های ۴ تا ۶ نشان داده شده با استفاده از قارچ فوزاریوم کولموروم علاوه بر این که غلظت‌های بالاتر فورفورال تا ۱۵ mM (۱۵۰۰ mmg/L) نیز حذف شد بلکه اندازه‌گیری همزمان COD در زمان‌های مختلف نشان داد این گرانول‌های بیولوژیکی قادرند هم‌زمان با تجزیه فنل، حذف COD را نیز به همراه داشته باشند که این مساله می‌تواند بیان کند که فورفورال پس از تجزیه تبدیل به جرم سلولی می‌شود و به عنوان منبع انرژی گرانول‌های قارچ فوزاریوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق شکل ۵ برای غلظت‌های تا حدود ۵۰۰ mg/L پس از ۲۴ h انکوباسیون بالای، فورفورال بیش از ۸۰٪ تجزیه شده و برای غلظت‌های کمتر، تجزیه تقریباً به طور کامل اتفاق افتاده است. در شکل ۶ تجزیه فورفورال و حذف COD برای غلظت اولیه فورفورال ۵۰۰ mg/L و دمای انکوباسیون ۲۰°C نشان داده شده است و در اینجا نیز مشاهده می‌شود که پس از ۱۴۴ h مواجهه تقریباً تجزیه فورفورال به میزان ۱۰۰٪ و حذف COD نیز در حدود ۹۷٪ اتفاق افتاده است. بالاخره طبق شکل ۷ در دمای ۳۰°C با شرایط غلظت مشابه با دمای انکوباسیون ۲۰°C به دلیل افزایش جرم سلولی، راندمان حذف مطلوب در زمان کوتاه‌تری (۱۲۰ h) در مقایسه با دمای ۲۰°C (۱۴۴ h) اتفاق افتاد. این یافته‌ها با نتایج حاصل از تحقیقات دیگری که در زمینه تجزیه بیشتر آلاینده‌ها با افزایش دما تا حد دمای بهینه (حدود ۳۷°C) به دست آمده بود، سازگاری دارد (۳۲-۳۰).

در مطالعه‌ای که توسط Jinsheng و همکاران (۲۰۰۴) انجام گرفت از یک روش الکتروشیمیایی برای ارزیابی اثرات سیتوتوکسیک فورفورال بر روی سه نوع مخمر استفاده شد. نتایج حاصل از ۳ h انکوباسیون این مخمرها در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف از فورفورال و فورفوریل الکل نشان داد که این ترکیبات در غلظت‌های بالا می‌توانند واقعا اثرات

منابع

1. Borghei SM, Hosseini SN. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(3):482-88.
2. Wondu Business and Technology Services. Furfural chemicals and biofuels from agriculture. Australia: Rural Industries Research and Development Corporation; 2006 [cited Sep 17]. Available from: <https://rirdc.infoservices.com.au/downloads/06-127>.
3. OSHA. Occupational safety and health guideline for furfural. Washington, DC: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; 1994.
4. Zeitsch KJ. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-products. USA: Elsevier Science; 2000.
5. EPA. Pesticide fact sheet. USA: Office of Prevention, Pesticide and Toxic Substance; 2006.
6. Faramarzpour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009;146(1):79-85.
7. Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;332(1):50-56.
8. Capuano E, Fogliano V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-Food Science and Technology*. 2011;44(4):793-810.
9. Gottmann E, Kramer S, Pfahringer B, Helma C. Data quality in predictive toxicology: reproducibility of rodent carcinogenicity experiments. *Environmental Health Perspectives*. 2001;109(5):509-14.
10. Scientific Committee on Health and Environmental Risks. Risk assessment report on 2-furaldehyde (furfural): Environmental part. Brussels: European Commission; 2008 [cited 2012 18 Jan]. Available from: http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_075.pdf.
11. Chun-li K, Xiao-jian T, Xin-qian J, Ping G, Fumin Q, Xue-yu L. Degradation of furfural by UV/O₃ Technology. *Chemical Research in Chinese Universities*. 2009;25(4):451-54.

سمی بر روی این مخمرها القاء نمایند ولی سمیت فورفوریل الکل در مقایسه با فورفورال کمتر بود (۳۱) بنابراین با توجه به سمی بودن ترکیبات فورفورال، استفاده از گرانول‌های قارچ جداشده و مورد استفاده در این مطالعه می‌تواند راهکاری برای غلبه بر این مشکل باشد. در مطالعه Moussavi و همکاران (۲۰۱۱) (۲۳) نیز این قابلیت بررسی شد و از گرانول‌های قارچ فوزاریوم کولموروم برای تجزیه بیولوژیکی غلظت‌های بالای فنل استفاده شد. آنها نشان دادند که این گرانول‌ها توانایی بسیار بالایی در حذف فنل و کاهش COD فاضلاب‌های حاوی فنل از خود نشان می‌دهند و عنوان نمودند که بیومس گرانولی تشکیل شده می‌تواند حداکثر غلظت‌های فنل موجود در پساب صنایع را به طور کامل تجزیه نموده و هم‌زمان COD آن را با راندمان بسیار بالایی کاهش داده به طوری که تخلیه‌ی پساب حاصل به داخل منابع آب‌های پذیرنده امکان‌پذیر خواهد بود.

نتیجه‌گیری

با مقایسه دو روش بیولوژیکی استفاده شده در این مطالعه، مشاهده شد که فرایند CBR توانایی قابل ملاحظه‌ای در حذف غلظت‌های پایین فورفورال و نیز تجزیه COD دارد و در مقایسه با گرانول‌های قارچ فوزاریوم در زمان کمتری به راندمان‌های مشابه با آن می‌رسد. ضمن این که میزان تجزیه فورفورال توسط گرانول‌های قارچ تحت تاثیر دمای انکوباسیون قرار دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان "حذف فورفورال از فاضلاب با استفاده از فرایند ترکیبی ازن‌زنی کاتالیزوری و راکتور بیولوژیکی سیکلی" در مقطع دکتری (در سال ۱۳۹۰ و شماره ۵۲۹۹۷۷۳) است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

12. Belay N, Boopathy R, Voskuilen G. Anaerobic transformation of furfural by *Methanococcus deltae* (Delta)LH. *Applied and Environmental Microbiology*. 1997;63(5):2092-94.
13. Yaghmaei S, Asr R, Moslehi P. Experimental comparison of two modifications of activated sludge for treatment of furfural-containing wastewater. *Iranian journal of Chemical Engineering*. 2005;2(1):3-9.
14. Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *Water Research*. 2009;43(5):1295-302.
15. Metcalf and Eddy, Inc. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw Hill; 2003.
16. Boopathy R. Anaerobic biotransformation of furfural to furfuryl alcohol by a methanogenic archaeobacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009;63(8):1070-72.
17. Gutiérrez T, Ingram LO, Preston JF. Purification and characterization of a furfural reductase (FFR) from *Escherichia coli* strain LYO1—An enzyme important in the detoxification of furfural during ethanol production. *Journal of Biotechnology*. 2006;121(2):154-64.
18. Liu Z, Slininger P, Gorsich S. Enhanced biotransformation of furfural and hydroxymethylfurfural by newly developed ethanologenic yeast strains. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2005;121(1):451-60.
19. Rivard C, Grohmann k. Degradation of furfural (2- furaldehyde) to methane and carbon dioxide by an anaerobic consortium. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1991;28-29(1):285-95.
20. Yan J, Jianping W, Hongmei L, Suliang Y, Zongding H. The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*. *Biochemical Engineering Journal*. 2005;24(3):243-47.
21. Moussavi G, Heidarizad M. Biodegradation of mixture of phenol and formaldehyde in wastewater using a single-basin MSCR process. *Journal of Biotechnology*. 2010;150(2):240-45.
22. Shioya S, Dunn IJ. Cyclic batch biological wastewater treatment. *Water Research*. 1979;13(9):873-7.
23. Khosravi R, Moussavi G, Roudbar Mohammadi S. Removal of high concentration of phenol by *Fusarium culmorum* granules from synthetic solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(4):451-60 (in Persian).
24. Ivanova N, Yotova L. Biotransformation of furfural by yeast cells covalently bound to cellulose granules. *Acta biotechnologica*. 1993;13(1):79-82.
25. Moussavi G, Heidarizad M. The performance of SBR, SCR, and MSCR for simultaneous biodegradation of high concentrations of formaldehyde and ammonia. *Separation and Purification Technology*. 2011;77(2):187-95.
26. Sahu AK, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Separation Science and Technology*. 2008;43(5):1239-59.
27. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
28. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
29. Boyd-Wilson KSH, Magee LJ, Hackett JK, Walter M. Testing bacterial and fungal isolates for biological control of *Fusarium culmorum*. *Organics and Biocontrol*. 2000;53:71-77.
30. Siu RGH, Sinden JW. Effects of pH, Temperature, and Mineral Nutrition on Cellulolytic Fungi. *American Journal of Botany*. 1951;38(4):284-90.
31. Zhao J, Wang M, Yang Z, Yang Z. Measurement of inhibitory effects of furfural and furfural alcohol using coupled redox mediators. *Enzyme and Microbial Technology*. 2005;37(2):246-53.
32. Zhou J, Yu X, Ding C, Wang Z, Zhou Q, Pao H, et al. Optimization of phenol degradation by *Candida tropicalis* Z-04 using Plackett-Burman design and response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*. 2011;23(1):22-30.

The Investigation and Comparison of Furfural Removal from Wastewater using Cyclic Biological Reactor (CBR) and *Fusarium Culmorum* Granules

Mostafa Leili¹, *Gholam Reza Moussavi¹, Kazem Nadafi², Rasoul Khosravi³

¹Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Korasan University, Khorasan, Iran

Received; 26 May 2012 Accepted; 25 August 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Furfural with a chemical formula of $C_5H_4O_2$ is a toxic and hazardous substance for human and environment. Furfural and its derivatives such as furfuryl alcohol, alone or in combination with phenol, acetone or urea are used mainly in the production of resin. The second major application of furfural is in the production of solvents such furan and tetrahydrofuran frequently used as a selective solvent in the production, treatment, and refining lubricants from petroleum products. A few studies have recently been done in terms of removal or recovery of furfural. Due to advantages of biological methods, the uses of these environmentally friendly methods are being investigated in this study.

Materials and Methods: We used cyclic biological reactor (CBR) and *Fusarium culmorum* granules to biologically degrade different concentration of furfural and equivalent of COD under different operating conditions. The analysis was based on the measurement of furfural degradation efficiency during operational period using spectrophotometer and measuring influent and effluent COD variations using a closed reflux method.

Results: cyclic biological reactor was operated in various flow rate (Q) of furfural-containing wastewater for a different period. For all of the flow rate used, furfural degradation and COD removal efficiency was over 99 and 90 percent respectively. *Fusarium culmorum* granules were also exposed to different concentrations of furfural at different incubation temperatures showing high furfural removal capacity.

Conclusion: Under different operating conditions of biological systems, high removal efficiency of furfural was observed, but CBR in comparison with *Fusarium culmorum* granules reached the optimum and desired removal efficiency in shorter time. Therefore, these systems can be developed and replaced with chemical methods to treat furfural containing wastewater.

Keywords: Furfural, Cyclic Biological Reactor (CBR), Granule, *Fusarium culmorum* fungi, Wastewater, Treatment

*Corresponding Author: moussavi@modares.ac.ir
Tel: +98 21 883563 Fax: +98 21 82883825