

نحوه عملکرد میکرو ذرات کربن فعال و نانوذرات پراکسید کلسیم (CaO₂) در پاک‌سازی هیدروکربن‌های حلقوی از آب زیرزمینی

کیوان صمیمی^۱، عباس احمدی^{۲*}، حمید ترفج زر^۲، محمود شوندی^۳

- ۱- گروه منابع طبیعی و محیط زیست، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.
 - ۲- مرکز تحقیقات امنیت غذایی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.
 - ۳- پژوهشگاه نفت پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، تهران، ایران.
- نویسنده مسئول: Ab.ahmadi1357@iau.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۱۰

چکیده

با ورود آلودگی هیدروکربنی به آب‌های زیرسطحی، بر اساس سرعت آب زیرزمینی، آلودگی این امکان را دارد که به نقاط پایین دست نفوذ کرده و مشکلاتی را برای مصرف‌کنندگان و نیز محیط‌زیست به وجود آورد. به این ترتیب، علاوه بر روش‌های پاک‌سازی این آلاینده‌ها، دستیابی به راهکاری جهت جلوگیری از گسترش آلودگی از اهمیت بالایی برخوردار است. در پژوهش حاضر، با سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم و آماده‌سازی میکرو ذرات کربن فعال، آزمایش‌های ناپیوسته (Batch) پاک‌سازی آلاینده‌های بنزن و تولوئن در ویال‌های 100 ml مورد بررسی عملکرد قرار گرفت. بررسی‌ها با مطالعه تغییرات اکسیژن محلول (DO) و pH، جمعیت میکروبی و غلظت آلاینده در طول ۶۰ روز مطالعه صورت گرفت. در ادامه جهت مطالعه جمعیت میکروبی تشکیل شده بر روی کربن فعال به عنوان بستر جاذب آلودگی از میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. نتایج حاصل از پژوهش نشان داد که با تلفیق دو روش تزریق ذرات کربن فعال جهت جذب و به دام انداختن آلودگی و افزودن نانوذرات پراکسید کلسیم به آب زیرزمینی می‌توان بازدهی حذف آلودگی از محیط را به میزان ۲۰ درصد نسبت به به کارگیری نانوذرات به تنهایی و نیز ۵۰ درصد نسبت به افزودن جاذب به تنهایی به بستر آب زیرزمینی افزایش داد. این در حالی بود که تصویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شده از سطح کربن فعال حاکی از افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌ها و اتصال آن‌ها به سطح و تشکیل کلنی است که به بهبود شرایط پاک‌سازی کمک می‌کند. در مطالعات میکروبی به ازای هر میلی لیتر از محیط آبی، تعداد ۱۰۰۰ میکروارگانیسم بیشتر در بستر حاوی پراکسید کلسیم و نیز کربن فعال نسبت به نمونه شاهد رشد مشاهده شد. در نهایت مشخص شد که ترکیب روش تجزیه زیستی به کمک نانوذرات پراکسید کلسیم و جاذب کربن فعال موجب بهبود عملکرد نانوذرات CaO₂ شده و با تثبیت آلاینده در نهایت منجر به پاک‌سازی حداکثری آلودگی از آب زیرزمینی آلوده می‌شود.

واژگان کلیدی: آلودگی آب زیرزمینی، تجزیه زیستی، کربن فعال، جذب آلودگی، نانوذرات پراکسید کلسیم.

مقدمه

محسوب می‌شود (Qiao et al., 2021; Heidarzadeh et al., 2020). در حالت طبیعی مدت‌زمان طولانی جهت حذف این آلاینده‌ها از طبیعت نیاز است. در پژوهشی که توسط گیگ و همکاران در سال ۱۹۹۹ صورت گرفت، تجزیه آلودگی حاصل از میعانات گازی نشأت گرفته به اعماق زمین طی ۴ سال مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این پژوهش حاکی از آن بود که

آلودگی آب‌و خاک به ترکیبات نفتی در زمره رایج‌ترین آلودگی‌ها در کشورهای در حال توسعه و توسعه‌یافته به شمار می‌آیند (Li et al., 2021). متأسفانه آلودگی آب‌های زیرزمینی به ترکیبات نفتی علاوه بر از بین بردن منابع آبی، تهدیدی برای سلامت و اقتصاد جوامع و زیست بوم‌ها نیز

می‌توانند رشد و تکثیر بهتری داشته و آلودگی‌های بیشتری را به صورت هوازی تجزیه کنند (Li et al., 2014). تجزیه زیستی نیز از جمله مناسب‌ترین فناوری‌هایی به شمار می‌آید که می‌تواند جهت حذف ترکیبات هیدروکربنی از آب‌های زیرزمینی با بازدهی بالا مورد استفاده قرار گیرد (Bulatović et al., 2020). حذف ترکیبات هیدروکربنی از آب زیرزمینی از طریق فرآیند تجزیه زیستی نیز به دو روش در محل و برون محل انجام می‌پذیرد (Majone et al., 2015; Firmino et al., 2015). تجزیه زیستی در محل از جنبه اقتصادی مناسب‌تر از روش برون محل (که معمولاً بر فناوری پمپاژ و تصفیه استوار است) در نظر گرفته می‌شود. همین امر منجر به تمایل شدید متخصصین به استفاده از تجزیه زیستی در محل جهت رفع آلودگی آب‌های زیرزمینی به ترکیبات هیدروکربنی شده است.

یکی دیگر از روش‌های نوین پاک‌سازی آلاینده‌های هیدروکربنی از آب زیرزمینی استفاده از ترکیبات آزادکننده اکسیژن است که با قرارگرفتن در آب شروع به آزادسازی اکسیژن کرده و با تحریک جمعیت میکروبی به پاک‌سازی کمک می‌کند (Wang et al., 2021).

از مشکلات رایج در زمینه مواجهه با آلودگی‌های زیرسطحی ناشی از نشت، جابه‌جایی توده آلودگی بر اثر مشخصات هیدروژئولوژی منطقه است که موجب افزایش گستره آلودگی و در نتیجه آن هزینه بالای پاک‌سازی می‌شود. یکی از روش‌های جدید در رفع این معضل و کنترل گسترش آلودگی استفاده از جاذب‌ها به منظور به دام انداختن آلودگی در بستر آب زیرزمینی و جلوگیری از حرکت آن به پایین دست است (Fagerlund et al., 2020).

با تبدیل شدن ایران به یکی از قطب‌های قدرتمند در زمینه نفت و گاز، متأسفانه تأثیرات منفی ناشی از تولید این محصولات در حجم بالا بر محیط‌زیست بیش‌ازپیش به چشم می‌خورد. از شایع‌ترین مسائل زیست‌محیطی که کشور با آن روبرو است، نشت این ترکیبات از خطوط لوله انتقال و مخازن ذخیره ترکیبات نفتی و در نتیجه آلودگی خاک و آب‌های سطحی و زیرزمینی است؛ بنابراین، با توجه به روبه‌اتمام بودن منابع آب شیرین کشور، آلودگی آب‌های زیرزمینی و بی‌توجهی به آن عواقب ناخوشایندی را به دنبال خواهد داشت. در پژوهش حاضر، با تلفیق استفاده از میکروذرات کربن فعال به منظور به دام انداختن آلودگی در بستر و نیز بهره‌گیری از نانوذرات پراکسید کلسیم (CaO_2) جهت

حتی پس از گذشت چنین زمان طولانی، مقدار قابل توجهی از آلودگی‌های محلول در آب همچنان، در بستر موجود بودند (Gieg et al., 1999)؛ بنابراین بهره‌گیری از روش‌های زیست‌محیطی و نیز مقرون‌به‌صرفه جهت تسریع تجزیه و حذف آلودگی از منابع ارزشمند آب زیرزمینی ضروری است. به‌طور کلی روش‌های پاک‌سازی آلاینده‌ها از آب‌های زیرزمینی بر اساس نحوه اجرای فرآیند به دودسته روش در محل و برون محل تقسیم‌بندی می‌شود (Perini et al., 2021). در روش برون محل نیاز به استخراج و انتقال آب آلوده از بستر به سطح زمین جهت پاک‌سازی است. در حالی که در روش در محل بدون نیاز به خارج ساختن آب از بستر، ترکیباتی در فازهای جامد، مایع و یا گاز به چاه‌های تزریق وارد می‌شود که با سازوکارهای مختلف به پاک‌سازی آلاینده در بستر آبخوان منجر خواهد شد (Maldaner et al., 2021).

روش پمپاژ و تصفیه از جمله روش‌های برون محل است که در آن با پمپاژ آب به سطح زمین فرآیند پاک‌سازی آب با روش‌های گوناگونی صورت می‌پذیرد (Maldaner et al., 2021). در این روش نیز تنوع در انتخاب نحوه پاک‌سازی آب زیرزمینی وجود دارد که از سازوکارهای متفاوتی همچون روش‌های جذب فیزیکی، تیمار شیمیایی و استفاده از توانایی میکروارگانیسم‌ها بهره گرفته می‌شود. از معایب این روش، می‌توان به پرهزینه بودن فرایندهای پمپاژ و تصفیه اشاره کرد که به همین دلیل تنها در مواقعی که امکان استفاده از روش‌های در محل وجود ندارد، این روش کاربرد دارد (Dinh et al., 2020).

یکی از روش‌های دیگری که برای پاک‌سازی آلودگی‌های مختلف از آب زیرزمینی استفاده می‌شود، روش تزریق هوا است. در این روش هوای تحت فشار از طریق حفر چاه‌های تزریق عمودی به بخش‌های آلوده آبخوان تزریق می‌شود. (Yao et al. 2020) همچنین در برخی موارد که آلاینده، فرار است، نیاز به استفاده از سامانه بازیابی بخارات حاصل شده نیز وجود دارد. به‌طور کلی، روش تزریق هوا در زمینه رفع آلودگی‌های نامحلول از آب‌های زیرزمینی، آلودگی‌های محلول و نیز ایجاد دیواره‌ای از هوا جهت جلوگیری از جابه‌جایی توده آلودگی در بستر کاربرد دارد (Haris et al., 2020). از دیگر مزایای این روش می‌توان به تحریک میکروارگانیسم‌های بومی موجود در آب زیرزمینی اشاره کرد که به این ترتیب با در دسترس قراردادن اکسیژن مورد نیاز،

جهت اندازه‌گیری غلظت بنزن، از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) بهره‌گرفته شد. طول و قطر ستون کروماتوگرافی مورد استفاده به ترتیب ۱۵۰ و ۶/۴ mm بوده و حاوی سیلیکاژل باند شده با اوکتادسیل (C18) بود. برای اندازه‌گیری غلظت بنزن از فاز متحرک استونیتریل به آب به نسبت ۶۵:۳۵ با شدت جریان ۱ mL/min و به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. طیف خروجی نیز در طول موج ۲۵۴ nm ثبت شد.

اندازه‌گیری DO/ pH

تعیین میزان غلظت اکسیژن محلول (DO) و pH نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مولتی‌متر HACH انجام پذیرفت. تعیین غلظت اکسیژن محلول در لوله‌آزمایش به روش استاندارد EPA 888-05 انجام گرفت.

بررسی جمعیت میکروبی

جهت بررسی تغییرات جمعیت میکروبی موجود در هر یک از نمونه‌ها، از روش شمارش کلنی پس از تهیه سریال رقت استفاده شد. با رقیق‌سازی متوالی نمونه‌ها در سرم فیزیولوژی استریل، ۱ ml نمونه از هر یک از رقت‌های تهیه شده به پلیت‌های حاوی R2A-آگار منتقل شدند. محیط کشت R2A-آگار نوعی محیط کشت جهت جداسازی میکروارگانیسم‌های محیطی است، این محیط کشت حاوی ۰/۵ g/L پپتن، ۰/۵ g/L اسیدآمینه، ۰/۵ g/L عصاره مخمر، ۰/۵ g/L گلوکز، ۰/۵ g/L نشاسته، ۰/۳ g/L دی پتاسیم هیدروژن فسفات، ۰/۰۵ g/L سولفات منیزیم، ۰/۳ g/L سدیم پیروات و ۱۵ g/L آگار است. نهایتاً پس از جامد شدن R2A-آگار موجود در پلیت‌ها، تمامی پلیت‌ها در دمای ۱۵ گرماگذاری (انکوبه) شدند. پس از ۱۴ روز، تعداد کلنی موجود در هر پلیت توسط دستگاه کلنی کانتر مورد شمارش قرار گرفت.

سنتز نانوذرات CaO₂

سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم مطابق روش مثمیری و همکاران انجام شد که طی آن نانوذرات با مقیاسی کمتر از ۱۰۰nm سنتز شدند. در این روش از واکنش سولفات کلسیم و پراکسید هیدروژن (واکنش ۱) در شرایط دمایی و اختلاط و نسبت پیش ماده‌های گفته شده، نانوذرات پراکسید کلسیم سنتز شدند. همچنین جهت جلوگیری از اسیدی شدن محیط توسط سولفوریک اسید تولید شده در واکنش ۲،

پاک‌سازی آلودگی، راهکاری موثر در پاک‌سازی آلودگی‌های زیرسطحی به ترکیبات نفتی ارائه شده است.

مواد و روش‌ها

مواد و تهیه نمونه خاک و آب زیرزمینی

کلرید کلسیم (CaCl₂)، هیدرو اکسید سدیم (NaOH)، سولفات کلسیم (CaSO₄)، بنزن (≤۹۹٪)، هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂)، پراکسید هیدروژن (30% (H₂O₂)) از شرکت مرک^۱ و محیط کشت R2A-آگار از شرکت سیگما^۲ تهیه شدند. جهت بررسی قابلیت حذف آلودگی توسط میکروارگانیسم‌های بومی حاضر در آب، از آب زیرزمینی چاهی واقع در تهران، منطقه دهکده المپیک، ضلع غربی ورزشگاه آزادی و از عمق ۱۰۰ m استفاده شد. آب زیرزمینی تهیه و تا زمان استفاده در دمای ۱۵±۱۵°C نگهداری شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی آب زیرزمینی قبلاً بررسی و توسط مثمیری و همکاران منتشر شده است (Mosmeri et al., 2017a).

به‌منظور شبیه‌سازی بستر آب زیرزمینی و استفاده از آن در بررسی‌های ناپیوسته و همچنین پیوسته جهت رفع آلاینده هدف، از ماسه و رسوبات زیرزمینی منطقه مذکور استفاده شد. به‌این‌ترتیب، از عمق ۱۰۰ متری زمین ماسه و رسوبات مورد نظر استخراج شده و پس از شستشو، اسیدشویی و سرد نمودن جهت رسیدن به اندازه مشخص (۲-۳mm)، خشک شدند. سپس، ماسه‌های حاصل به مدت یک ساعت در اتوکلاو استریل شده و آماده استفاده جهت بررسی‌های بعدی شدند.

روش‌های اندازه‌گیری

برای اندازه‌گیری غلظت آلاینده بنزن و تولوئن در آب از روش HPLC (SPDM10A, Shimadzu, Japan)، بررسی مشخصات نانوذرات از روش XRD ((Philips (PW1729))، جهت تصویربرداری و مشاهده میکروارگانیسم‌ها بر سطح کربن فعال از روش FESEM (Mira- 3TESCAN)، تعیین غلظت اکسیژن و میزان pH محیط از دستگاه HACH HQ40d و به‌منظور شمارش جمعیت میکروبی از شمارش کلنی (pour plate) با کمک دستگاه کلنی کانتر استفاده شد.

اندازه‌گیری غلظت آلاینده

¹Merck
²Sigma

جهت اجرای آزمون‌های ناپیوسته به منظور بررسی اثر حضور جاذب‌های کربنی بر تسریع فرایند حذف آلودگی (بنزن و تولوئن به میزان ۱۰۰ ppm)، از ویال‌های درب‌دار ۱۰۰ mL استفاده شد. به این ترتیب از هر آزمایش مطابق جدول زیر، به تعداد ۹ ویال حاوی ۵۰ g ماسه (تخلخل ۴۰٪ و اندازه mm ۲-۳) که از پیش اسیدشویی و اتوکلاو شده بودند، آماده شد. سپس به هر یک از ویال‌ها به میزان ۷۰ mL آب زیرزمینی (تازه تهیه شده) افزوده شد. در ادامه به نمونه شماره ۲ که تنها حاوی میکروذرات جاذب کربن فعال بود (به میزان ۱ g میکروذرات کربن فعال)، نمونه شماره ۳ (۲۰۰ mg میکروذرات پراکسید کلسیم) و نمونه شماره ۴ که حاوی مخلوط جاذب و نانوذرات پراکسید بود (۱ g جاذب + ۲۰۰ mg پراکسید) افزوده شده و درب ویال‌ها کاملاً بسته شد. به نمونه شماره ۱ (نمونه شاهد) تنها آب زیرزمینی افزوده شد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های آماده شده جهت مطالعات ناپیوسته (batch).

Table 1- The specifications of the prepared samples for batch studies.

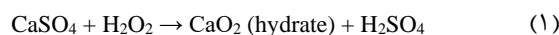
NO.	Sample characteristics	Sample code
1	only Groundwater	Blank
2	activated carbon microparticles	mA.C
3	calcium peroxide nanoparticles	nCaO ₂
4	activated carbon microparticles calcium peroxide	A.C+CaO ₂

یافته‌ها

آزمایش‌های ناپیوسته

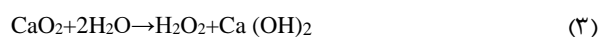
سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم و میکرو ذرات کربن فعال تست‌های ناپیوسته به منظور بررسی کارایی این ترکیبات مطابق روش گفته شده آماده شد. شکل ۱ شمایی از ویال‌های تست آماده شده حاوی نانوذرات پراکسید کلسیم و میکروذرات کربن فعال و آب زیرزمینی آلوده را نشان می‌دهد. با اجرای فرایند پاک‌سازی نمونه‌برداری به صورت دوره‌ای انجام شده و مؤلفه‌های اصلی شامل pH، غلظت اکسیژن محلول، تعداد جمعیت میکروبی و غلظت آلاینده بنزن و تولوئن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی عملکرد نانوذرات پراکسید کلسیم و میکرو ذرات کربن فعال در آزمایش‌های ناپیوسته، تغییر مشخصات فیزیکی-شیمیایی و میکروبی نمونه‌ها مطابق شکل ۲ حاصل شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، ذرات کربن فعال بر روی خواص مذکور تأثیر

از هیدروکسید پتاسیم استفاده شد (Mosmeri et al., 2017b).



جهت سنتز این نانوذرات، ۵ g از CaSO₄ به همراه ۵۰ mL آب دوبار یونیزه و ۲۰ mL از محلول ۱ M هیدروکسید پتاسیم به بشر ۲۵۰ mL که توسط حمام یخ در دمای ۵ ± ۰ °C نگه داری شده بود، وارد شدند. پس از پراکنده شدن کامل ذرات سولفات کلسیم در آب، ۳۰ mL پراکسید هیدروژن به ظرف واکنش افزوده و توسط میکسر پره‌دار در دور ۷۵۰ rpm و به مدت ۲ ساعت همزده شد. محلول حاصل در دور ۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ (دستگاه اپندورف مدل R5۸۱۰) شد. سپس رسوب حاصل ۲ مرتبه بوسیله آب و ۲ مرتبه نیز توسط اتانل خالص شستشو داده شد. پس از شستشو، نمونه به مدت ۲ ساعت در دسیکاتور خلاء در دمای ۵ ± ۰ °C خشک شد.

نانوذرات پراکسید کلسیم با قرارگرفتن در آب مطابق واکنش ۳ به پراکسید هیدروژن (H₂O₂) تبدیل می‌شوند و H₂O₂ به جهت ناپایداری در آب به مرور تجزیه و تولید اکسیژن می‌نماید (Chevalier and McCann, 2008). اکسیژن تولیدی می‌تواند منجر به تحریک جمعیت زیستی در بستر آب زیرزمینی شود (Mosmeri et al, 2019).



جهت تهیه میکرو ذرات کربن فعال نیز، با استفاده از دستگاه آسیاب دانه‌ای^۱ FRITSCH PULVERISSETTE 7 گرانول‌های کربن فعال به ابعاد میکرونی تغییر سایز داده شدند که با قرارگرفتن در آب سوسپانسیون پایداری از ذرات جاذب آلودگی حاصل شد. با تزریق این میکرو ذرات به بستر، ذرات به‌سادگی در خلل و فرج بستر پراکنده شده و بستری اشباع از جاذب را ایجاد می‌کنند که با رسیدن آلودگی به آن امکان عبور از بخش جاذب داده نشده و از گسترش آلودگی به پایین دست جلوگیری می‌شود.

آزمایش‌های ناپیوسته

¹ Ball Mill

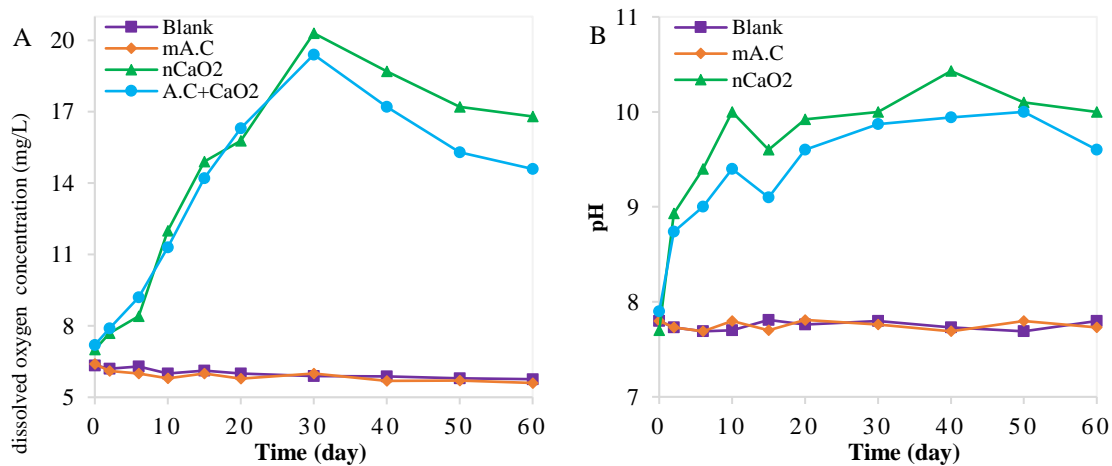
میزان مصرف اکسیژن از روز ۳۰ شده که تأثیر نه‌چندان قابل توجهی را نیز بر pH محیط داشته است. همان‌گونه که در نمودار ج مشخص است وجود ذرات کربن فعال باعث افزایش تقریباً ۱۰ برابری جمعیت میکروبی آب زیرزمینی شده است که در کنار توانایی آن برای جذب آلاینده و کنترل انتشار آن، مزیت عمده‌ای محسوب می‌شود (شکل ۲).

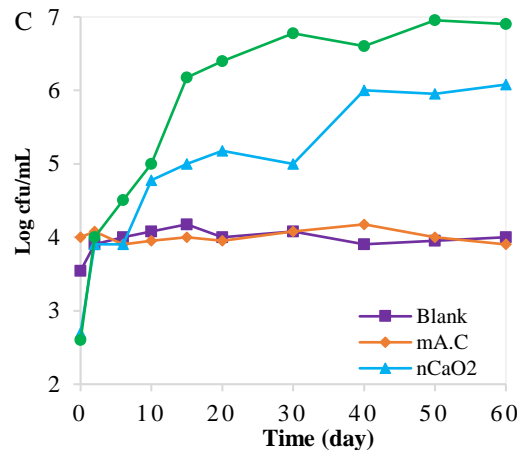
قابل توجهی نداشت، اما حضور نانوذرات پراکسید کلسیم سبب افزایش قابل توجه غلظت اکسیژن محلول و تغییر pH در مقایسه با ویال‌های فاقد نانوذرات شده است. وجود ذرات کربن فعال در کنار نانوذرات پراکسید منجر به تغییرات اندکی در میزان غلظت اکسیژن محلول شد که می‌تواند ناشی از جذب آلاینده بر روی سطح جاذب و فراهم‌آوردن بستری مناسب برای میکروارگانیسم‌های موجود در آب و در نتیجه آن رشد بالاتر گونه‌های فعال زیستی شود که موجب افزایش



شکل ۱- شمایی از ویال‌های تست آماده شده. ۱: ویال شاهد حاوی آب زیرزمینی؛ ۲: ویال حاوی میکروذرات کربن فعال؛ ۳: ویال حاوی نانوذرات پراکسید کلسیم؛ ۴: ویال حاوی میکروذرات کربن فعال و نانوذرات پراکسید کلسیم.

Figure 1- The prepared test vials 1) Witness vial containing groundwater 2) Vial containing activated carbon micro-particles 3) Vial containing calcium peroxide nanoparticles 4) Vial containing activated carbon micro-particles and calcium peroxide nanoparticles.





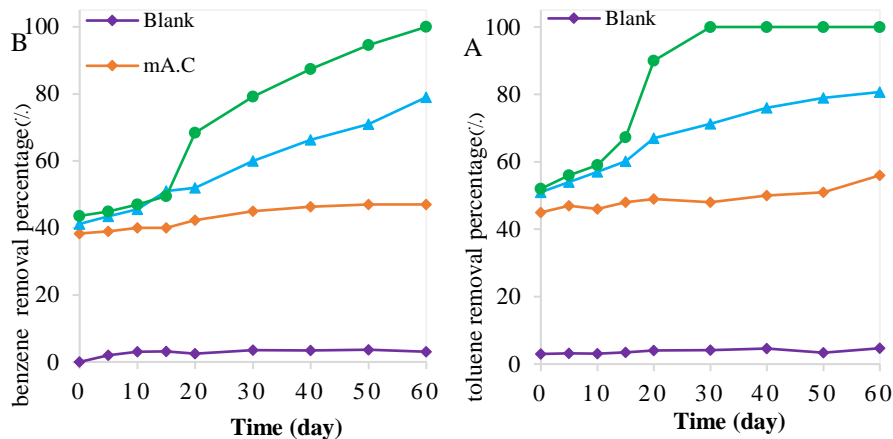
شکل ۲- حذف زیستی بنزن و تولوئن از آب زیرزمینی با استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم و جاذب کربنی فعال در آزمایش‌های ناپیوسته. همچنین (A) اکسیژن محلول، (B) pH، (C) جمعیت میکروبی (CFU/mL).

Figure 2- Biological removal of benzene and toluene from groundwater using calcium peroxide nanoparticles and activated carbon adsorbent in batch experiments. a) dissolved oxygen, b) pH, c) microbial population (CFU/mL).

۳ قابل مشاهده است تلفیق به کارگیری ذرات کربن فعال (A.C) و نانوذرات پراکسید کلسیم (CaO_2) منجر به بهبود بازدهی حدود ۲۰ درصدی از روز ۱۵ نسبت به کاربرد نانوذرات CaO_2 به تنهایی در محیط شد که این مدت‌زمان به جهت زمان‌بر بودن تطابق میکروارگانیسم‌ها به شرایط جدید جهت رشد و فعالیت مرتبط است. همچنین فرایند تلفیق شده با تفاوت چشمگیر حدود ۵۰ درصدی نسبت به نمونه حاوی جاذب به تنهایی، به فرایند پاک‌سازی خاتمه داد. جهت مطالعه صحت فرضیه عملکرد جاذب کربن فعال به‌عنوان بستری مناسب برای اتصال و تشکیل کلنی توسط میکروارگانیسم‌ها، از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. با جداسازی ذرات کربن فعال پس از دوره ۶۰ روزه مطالعه در آزمایش‌های ناپیوسته، نمونه‌های پودر جداشده توسط الک آزمایشگاهی، آماده‌سازی شده و توسط میکروسکوپ SEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴ مشخص است، میکروارگانیسم‌ها تمایل خوبی برای اتصال به سطح کربن فعال داشته و با تشکیل کلنی و تجزیه آلاینده به عنوان منبع کربن در فرایند پاک‌سازی آلودگی نقش خود را ایفا کرده‌اند.

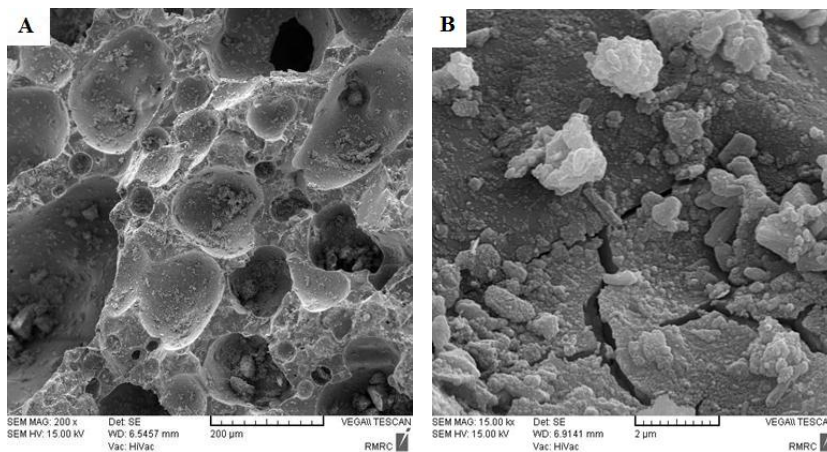
با بررسی تغییرات غلظت آلاینده‌ها در فرایند پاک‌سازی در آزمایش‌های ناپیوسته، تأثیر قابل توجه جاذب‌های به‌کاررفته در فرایند به‌خوبی مشاهده شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، نانوذرات پراکسید کلسیم قادر به حذف ۸۰ درصدی آلاینده‌ها بود. تولوئن به علت دارا بودن استخلاف بر روی حلقه بنزن قابلیت دردسترس بودن بیشتری هم برای واکنش شیمیایی و نیز برای میکروارگانیسم‌ها فراهم دارد که این مسئله قابلیت تجزیه و حذف زیستی آن را بهبود بخشیده است. با بررسی نتایج حاصل از آزمون HPLC مشاهده شد که به‌کارگیری هم‌زمان هر دو فرایند جذب فیزیکی و نیز تجزیه شیمیایی به واسطه نانوذرات پراکسید که با تجزیه خود تولید اکسیژن کرده و فرایند زیستی را تحریک می‌کنند، می‌تواند منجر به افزایش راندمان و کاهش زمان پاک‌سازی شود. به‌گونه‌ای که آلاینده‌های بنزن و تولوئن (در غلظت اولیه ppm ۱۰۰) در مدت ۶۰ روز در مقایسه با نمونه شاهد (بدون تغییر قابل توجه در غلظت آلاینده) به‌طور کامل حذف شدند. این در حالی بود که غلظت تولوئن باگذشت ۳۰ روز به حد غیرقابل اندازه‌گیری رسید.

نکته حائز اهمیت تفاوت قابل توجه در میزان غلظت آلاینده‌ها طی روش‌های مختلف پاک‌سازی بود. همان‌گونه که در شکل



شکل ۳- حذف زیستی بنزن و تولوئن از آب زیرزمینی با استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم و جاذب کربنی فعال در آزمایش‌های ناپیوسته. (A) بنزن (B) تولوئن.

Figure 3- Biological removal of benzene and toluene from groundwater using calcium peroxide nanoparticles and activated carbon adsorbent in batch experiments. a) benzene, b) toluene.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از (A) سطح ذرات کربن فعال و (B) میکروارگانیسم‌های آب زیرزمینی تثبیت شده بر روی سطح آن.

Figure 4- Electron microscope images of a) the surface of activated carbon particles and b) microorganisms immobilized on its surface in groundwater.

حاضر با سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم تأثیر این ترکیبات بر حذف آلاینده‌های بنزن و تولوئن به عنوان نماینده گروه ترکیبات فرار BTEX مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج، مشاهده شد که جهت تجزیه طبیعی^۱ آلاینده‌ها در آب زیرزمینی (نمونه شاهد) مدت‌زمان بسیار طولانی نیاز است و با در نظر گرفتن حیاتی بودن آب چه برای مصارف شرب و یا جهت مصارف کشاورزی، هرگونه آلودگی در آن باید به سرعت کنترل شود. همچنین از نتایج مشخص شد که افزودن میزان ۲۰۰ mg از نانوذرات به حجم ۱۰۰ mL آب زیرزمینی حاوی میکروارگانیسم‌های بومی بستر آبخوان، منجر به حذف حدود ۸۰ درصدی آلاینده طی ۲ ماه مطالعه می‌شود.

¹ Natural attenuation

نتایج و بحث

آلودگی آب‌های زیرزمینی از مشکلات جهانی است که تأثیرات مخربی را بر سلامت انسان و محیط‌زیست دارد (Shao et al., 2021). به سبب اهمیت ویژه منابع آب زیرزمینی، مطالعات بسیاری در زمینه پاک‌سازی آلودگی آب‌های زیرزمینی صورت گرفته است که در این میان استفاده از ترکیبات پراکسید جامد همچون پراکسید کلسیم و منیزیم به جهت آهسته رهش بودن در محیط که منجر به پایداری حدود ۳ ماهه این ترکیبات در بستر آب زیرزمینی می‌شود، بیش از پیش به چشم می‌خورد (Yang, 2021; Sun et al., 2021; Ali et al., 2021). کاهش اندازه این ذرات منجر به افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود که به این ترتیب، واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد (Ali et al., 2021). در پژوهش

آن کمک شایانی به کنترل و حذف آلاینده‌های هیدروکربنی از آب‌های زیرزمینی کند.

منابع

Ali, M., Farooq, U., Lyu, S., Sun, Y., Li, M., Ahmad, A., Abbas, Z., 2020. Synthesis of controlled release calcium peroxide nanoparticles (CR-nCPs): Characterizations, H₂O₂ liberate performances and pollutant degradation efficiency. Separation and Purification Technology, 241: 116729.

Ali, M., Shan, A., Sun, Y., Gu, X., Lyu, S., Zhou, Y., 2021. Trichloroethylene degradation by PVA-coated calcium peroxide nanoparticles in Fe (II)-based catalytic systems: enhanced performance by citric acid and nanoscale iron sulfide. Environmental Science and Pollution Research, 28: 3121-3135.

Bulatović, S., Marić, N., Šolević Knudsen, T., Avdalović, J., Ilić, M., Jovančević, B., Vrvic, M., 2020. Bioremediation of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons applied at a site in Belgrade (Serbia). Journal of the Serbian Chemical Society, 85(8):1067-1081.

Chevalier, L., McCann, C. D., 2008. Feasibility of calcium peroxide as an oxygen releasing compound in treatment walls. International Journal of Environment and Waste Management, 2(3): 245-256.

Dinh, M., Hakimabadi, S. G., Pham, A. L. T., 2020. Treatment of sulfolane in groundwater: A critical review. Journal of Environmental Management, 263, 110385.

Fagerlund, F., Niarchos, G., Ahrens, L., Kleja, D. B., Bergman, J., Larsson, A., Gottby, L. 2020. Pilot-scale injection of colloidal activated carbon for PFAS immobilization at a contaminated field site. In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 17615).

Firmino, P. I. M., Farias, R. S., Barros, A. N., Buarque, P. M., Rodríguez, E., Lopes, A. C., dos Santos, A. B. (2015). Understanding the anaerobic BTEX removal in continuous-flow bioreactors for ex situ bioremediation purposes. Chemical Engineering Journal, 281: 272-280.

Gieg, L. M., Kolhatkar, R. V., McInerney, M. J., Tanner, R. S., Harris, S. H., Sublette, K. L., Suflita, J. M. (1999). Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in a gas condensate-

اما نکته حائز اهمیت در مواجهه با هر گونه نشتی در مقیاس میدانی که بانفوذ به خاک و رسیدن به آبخوان باعث آلودگی آب زیرزمینی می‌شود، حرکت توده آلودگی است که با جریان آب، به پائین دست رسیده و گستره وسیعی از بستر را آلوده می‌کند. برای رفع این مشکل شرکت امریکایی Regenesis محصولی تحت عنوان PlumeStop را به بازار عرضه کرده که هدف از به‌کارگیری این محصول جلوگیری از حرکت آلودگی در بستر زیرسطحی است (McGregor and Zhao, 2021). محصول با تزریق به بستر تزریق آب زیرزمینی و با جذب آلودگی‌ها مانع حرکت و گسترش توده آلودگی می‌شود (Sorengard et al., 2019).

لازم به ذکر است که به‌دام‌اندازی آلودگی در بستر و بر روی سطح جاذب به‌صورت دائمی نخواهد بود و با ضعیف‌شدن باندهای سطحی آلودگی و جاذب، مجدداً این آلودگی رها شده و به حرکت خود در بستر ادامه خواهد داد. در این پژوهش جهت بهبود بازدهی حذف آلاینده توسط نانوذرات پراکسید کلسیم و نیز رفع مشکل رها شدن آلودگی از جاذب (ذرات کربن فعال) پس از جذب آلودگی، از تلفیق دو روش جذب و پاک‌سازی استفاده شده است که نتایج قابل‌توجهی حاصل شده است. نانوذرات به کار برده شده در آزمایش‌های ناپیوسته با افزایش غلظت اکسیژن محلول در محیط منجر به تحریک میکروارگانیسم‌های آب زیرزمینی شده و رشد و فعالیت آن‌ها را بهبود بخشیدند.

نتیجه‌گیری

افزایش بازدهی حذف آلودگی هیدروکربنی از آب زیرزمینی با تلفیق روش تزریق نانوذرات پراکسید کلسیم و جاذب کربن فعال به محیط مشاهده شد. به این ترتیب، بهبود ۲۰ درصدی بازدهی حذف نسبت به نمونه حاوی نانوذرات به تنهایی و افزایش ۵۰ درصدی بازدهی پاک‌سازی نسبت به نمونه حاوی کربن فعال حاصل شد. این امر با فراهم آوردن بستری مناسب برای میکروارگانیسم‌های بومی آب و در دسترس قرار دادن آلاینده جذب شده بر سطح جاذب ایجاد شده است که در مقیاس میدانی علاوه بر جلوگیری از حرکت آلاینده‌ها به پائین دست، به حذف سریع‌تر توده آلودگی کمک می‌کند. توسعه فراتر این روش می‌تواند با به‌کارگیری میدانی

- Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 299-306.
- Mosmeri, H., Alaie, E., Shavandi, M., Dastgheib, S. M. M., Tasharrofi, S., 2017. Benzene-contaminated groundwater remediation using calcium peroxide nanoparticles: synthesis and process optimization. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 1-14.
- Mosmeri, H., Gholami, F., Shavandi, M., Dastgheib, S. M. M., Alaie, E., 2019. Bioremediation of benzene-contaminated groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles: continuous-flow and biodiversity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 183-190.
- Perini, B. L. B., Daronch, N. A., Bitencourt, R. L., dos Santos Schneider, A. L., de Andrade, C. J., de Oliveira, D., 2021. Application of immobilized laccase on polyurethane foam for ex-situ polycyclic aromatic hydrocarbons bioremediation. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 2200-2213.
- Qiao, X., Zheng, B., Li, X., Zhao, X., Dionysiou, D. D., Liu, Y., 2021. Influencing factors and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in China. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123419.
- Shao, S., Guo, X., Gao, C., Liu, H., 2021. Quantitative relationship between the resistivity distribution of the by-product plume and the hydrocarbon degradation in an aged hydrocarbon contaminated site. *Journal of Hydrology*, 596, 126122.
- Sorengard, M., Kleja, D. B., Ahrens, L., 2019. Stabilization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with colloidal activated carbon (PlumeStop®) as a function of soil clay and organic matter content. *Journal of Environmental Management*, 249, 109345.
- Sun, X., Gu, X., Lyu, S., 2021. The performance of chlorobenzene degradation in groundwater: comparison of hydrogen peroxide, nanoscale calcium peroxide and sodium percarbonate activated with ferrous iron. *Water Science and Technology*, 83(2): 344-357.
- contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 33(15): 2550-2560.
- Haris, S., Qiu, X., Klammler, H., Mohamed, M. M. (2020). The use of micro-nano bubbles in groundwater remediation: A comprehensive review. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100463.
- Heidarzadeh, M., Abdi, N., Varvani Farahani, J., Ahmadi, A., Toranjzar, H. (2020). The effect of *Typha Latifolia L.* on heavy metals phytoremediation at the urban and industrial wastewater entrance to the Meighan wetland, Iran. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater* 7 (2), 167-171.
- Li, H., Hu, L., Song, D., Lin, F. (2014). Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation. *Water Environment Research*, 86(9): 844-851.
- Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T., Srinivasamoorthy, K., 2021. Sources and consequences of groundwater contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 80: 1-10.
- Majone, M., Verdini, R., Aulenta, F., Rossetti, S., Tandoi, V., Kalogerakis, N., Fava, F., 2015. In situ groundwater and sediment bioremediation: barriers and perspectives at European contaminated sites. *New Biotechnology*, 32(1): 133-146.
- Maldaner, C. H., Munn, J. D., Green, B. A., Warner, S. L., Chapman, S. W., Ashton, A., Parker, B. L. (2021). Quantifying groundwater flow variability in a poorly cemented fractured sandstone aquifer to inform in situ remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 241, 103838.
- McGregor, R., Zhao, Y., (2021). The in-situ treatment of TCE and PFAS in groundwater within a silty sand aquifer. *Remediation Journal*, 31(2): 7-17.
- Mosmeri, H., Alaie, E., Shavandi, M., Dastgheib, S. M. M., Tasharrofi, S., 2017. Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 299-306.
- Mosmeri, H., Alaie, E., Shavandi, M., Dastgheib, S. M. M., Tasharrofi, S., 2017.

Wang, J., Zhang, X., Zhou, X., Waigi, M. G., Gudda, F. O., Zhang, C., Ling, W., 2021. Promoted oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by dual persulfate/calcium peroxide system. *Science of The Total Environment*, 758, 143680.

Yang, R., Zeng, G., Xu, Z., Zhou, Z., Huang, J., Fu, R., Lyu, S., 2021. Comparison of naphthalene removal performance using H₂O₂, sodium percarbonate and calcium peroxide oxidants activated by ferrous ions and degradation mechanism. *Chemosphere*, 283, 131209.

Yao, M., Bai, J., Chang, Y., Yang, X., Li, F., Zhao, Y., 2020. Mechanism study of the air migration and flowrate distribution in an aquifer with lenses of different permeabilities during air sparging remediation. *Science of The Total Environment*, 722, 137844.