فصلنامه علوم محیطی، دوره هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۹

۱۵۱-۱۶۴

استفاده از نانوپراکسید کلسیم در سد بیولوژیکی برای حذف آلودگی نفتی آب زیرزمینی

کمال خدایی[1*]، حمیدرضا ناصری[2]، هادی تابانی[1] و زهرا کاظمی‌زاده[1]

[1] گروه زمین شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی، جهاد دانشگاهی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

[2] گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۰۲

خدایی، ک.، ح. ناصری. ه. تابانی و ز. کاظمی‌زاده. ۱۳۹۹. استفاده از نانوپراکسید کلسیم در سد بیولوژیکی برای حذف آلودگی نفتی آب زیرزمینی. فصلنامه علوم زمین. ۱۸(۲): ۱۶۴-۱۵۱.

سابقه و هدف: آلودگی نفتی آب زیرزمینی به‌دلیل‌های مختلفی در طی فرآیندهای پالایش، انتقال، ذخیره‌سازی و پخش فرآورده‌های نفتی اتفاق می‌افتد. بیشتر ترکیب‌های نفتی به‌طور معمول در آب نامحلول هستند با این وجود برخی از این ترکیب‌ها مانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX)[1] محلول در آب هستند و به‌دلیل خاصیت سرطان‌زایی که دارند، جزء آلاینده‌های بسیار خطرناک آب زیرزمینی طبقه‌بندی می‌شوند. استفاده از سد بیولوژیکی نفوذپذیر برای حذف آلودگی نفتی محلول در آب زیرزمینی در حال گسترش است. با توجه به کمبود اکسیژن محلول در آب زیرزمینی تأمین اکسیژن برای افزایش راندمان زیست‌پالایی از چالش‌های مهم در این زمینه است. این تحقیق با هدف استفاده از نانوذرات پراکسید کلسیم برای افزایش میزان اکسیژن محلول در سد بیولوژیکی و افزایش راندمان زیست‌پالایی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: سویه باکتریایی *Pseudomonas* sp. BTEX-30 که از محدوده پالایشگاه تهران جداسازی شده بود برای ایجاد سد بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه عملکردی و کنتیک[2] واکنش سویه باکتریایی مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات پراکسید کلسیم برای افزایش راندمان زیست‌پالایی و افزایش اکسیژن محلول آب زیرزمینی سنتز و مورد استفاده قرار گرفت. سد بیولوژیکی با استفاده از یک ستون شیشه‌ای و ماسه استاندارد اوتاوا[3] به‌عنوان محیط متخلخل شبیه سازی شد. دبی ورودی به ستون ۰/۵ میلی لیتر بر ثانیه با غلظت‌های متفاوت تولوئن به‌مدت ۱۶ روز با استفاده از پمپ پری استالتیک[4] تنظیم شد. از ورودی و خروجی ستون نمونه‌های آب برای تعیین غلظت ورودی تولوئن به ستون و غلظت خروجی از سد بیولوژیکی نمونه‌برداری شد و با استفاده از دستگاه GC مورد آنالیز قرار گرفت. فرآیندهای انتقال آلودگی و زیست‌پالایی حاکم بر سد بیولوژیکی با استفاده از مدل ریاضی شبیه سازی شد.

نتایج و بحث: نتایج آزمون‌های PBB[5] در ستون اشباع از آب زیرزمینی نشان داد که غلظت تولوئن در روز اول اختلاف زیادی با غلظت ورودی ندارد. ولی از روز دوم اختلاف قابل توجهی مابین غلظت تولوئن ورودی به سد بیولوژیکی و خروجی از آن مشاهده شد. سد بیولوژیکی پس از نه روز از شروع آزمایش‌ها، در مقابل تنش‌های افزایش و کاهش غلظت ورودی پاسخ مناسبی از خود نشان داد. نتایج نشان داد PBB بهترین عملکرد را در ازای غلظت تولوئن ورودی معادل حدود ۳۰ ppm دارد. مقادیر غلظت تولوئن محاسبه شده توسط مدل عددی در خروجی PBB در بیشتر دوره‌های تنش انطباق مناسبی با مقادیر اندازه‌گیری شده نشان داد.

*Corresponding Author. *Email Address*: khodaei@acecr.ac.ir

نتیجه‌گیری: نانوذرات پراکسید کلسیم با آزاد کردن اکسیژن، قابلیت حذف بیولوژیکی تولوئن را در آب زیرزمینی فراهم می‌کند و سد بیولوژیکی عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: زیست‌پالایی آب زیرزمینی، پراکسید کلسیم، سد بیولوژیکی نفوذ پذیر.

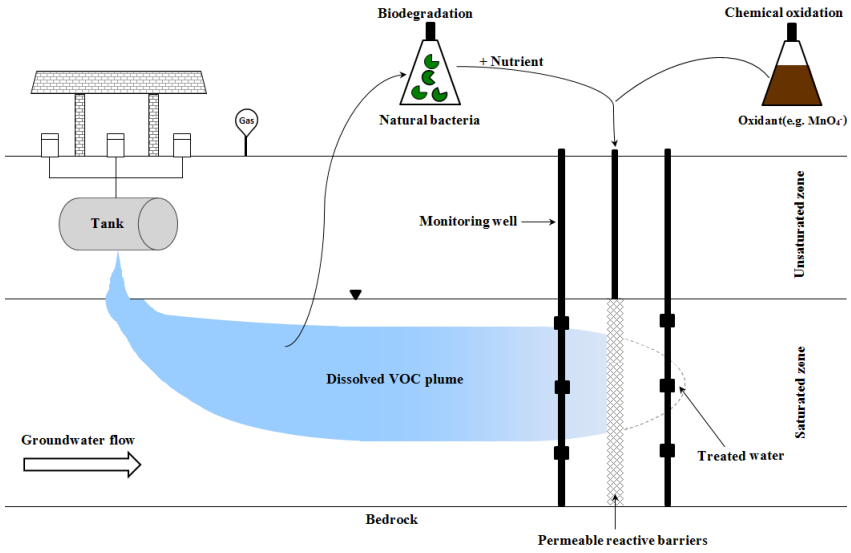
مقدمه

فعالیت‌های گسترده نفتی در ایران به‌عنوان یکی از کشورهای نفت خیز جهان یکی از مهمترین عامل‌های تهدید کننده منبع‌های آب و خاک است. منطقه صنعتی ری در جنوب تهران میزبان چندین شرکت نفتی می‌باشد. چندین دهه فعالیت این شرکت‌ها و نبود حساسیت‌های محیط زیستی در دهه‌های گذشته منجر به نشت و نفوذ فرآورده‌های نفتی به آب زیرزمینی شده است که بنزین از جمله آلاینده‌های غالب در منطقه محسوب می‌شود. وجود ترکیب‌هایی نظیر بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن در بنزین که از حلالیت بالاتری نسبت به دیگر ترکیب‌های نفتی در آب برخوردار هستند سبب شکل‌گیری هاله آلودگی محلول در آب زیرزمینی می‌شود که تحت مکانیسم‌های همرفتی و پخشیدگی با سرعت بیشتری نسبت به فاز نامحلول آلودگی نفتی در مسیر جریان آب زیرزمینی منتقل و موجب گسترش آلودگی می‌شوند. بنابر تقسیم‌بندی سازمان محیط زیست آمریکا این ترکیب‌ها جزء ۱۰۰ ترکیب شیمیایی بسیار خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند (ATSDR, 2007). بنابراین مطالعات گسترده‌ای در مورد پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی (BTEX) منبع‌های آب و خاک در سطح دنیا انجام می‌شود (Di Martino *et al*., 2012; Lin *et al*., 2012; da Silva *et al*., 2013; Jin *et al*., 2013; Xin *et al*., 2013; Zhang *et al*., 2013; Firmino *et al*., 2015a; Nagarajan and Loh, 2015; Stasik *et al*., 2015; Khodaei *et al*., 2017).

از آن‌جا که پاک‌سازی مواد محلول به‌طور معمول بسیار دشوار و پرهزینه است، پالایش آلودگی به‌شکل برجا، از نظر اقتصادی مناسبتر است. البته آلودگی‌های محیطی حاصل از فرآورده‌های نفتی به‌طور معمول گسترده و بسیار متنوع هستند و برای پاک‌سازی هر محل باید یک روش پاک‌سازی متناسب با شرایط محل، نوع و شدت آلودگی انتخاب گردد. عمده‌ترین روش‌هایی که برای پاک‌سازی فاز محلول آلودگی استفاده می‌شود، روش پمپ – تصفیه[۶]، هوادهی و سدهای واکنشی نفوذپذیر (PRBs)[۷] هستند.

سدهای واکنشی نفوذپذیر (PRB) یکی از فناوری‌های نوآورانه است که برای پاک‌سازی آلودگی آب زیرزمینی به‌صورت برجا مورد استفاده قرار می‌گیرد (U.S. EPA, 1995). در فناوری PRB یک محیط واکنشی عمود بر مسیر جریان آب زیرزمینی آلوده (که با شیب هیدرولیکی طبیعی در حرکت است) ایجاد می‌شود (شکل ۱) و آلودگی در حین گذر از این منطقه واکنشی به ترکیب‌های بی‌ضرر یا با ضرر کمتر تبدیل می‌شود، یا در مواد واکنشی تثبیت می‌شود و یا با سهولت بیشتری توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شود (زیست‌پالایی) (Skinner and Schutte, 2006; Obiri-Nyarko *et al*., 2014; Ramírez *et al*., 2015). در واقع PRB مانعی برای حرکت آب زیرزمینی نیست، بلکه آلودگی آب زیرزمینی را با روش‌های شیمیایی و یا بیولوژیکی حذف می‌کند، یا کاهش می‌دهد و مانعی برای انتقال آلودگی توسط آب زیرزمینی است (Liu *et al*., 2013). نتایج استفاده از PRB برای پاک‌سازی آلودگی آب زیرزمینی برتری این روش را نسبت به‌روش مرسوم پمپ – تصفیه ثابت کرده است (Skinner and Schutte, 2006; Chen *et al*., 2011; Ramírez *et al*., 2015). با توجه به حدود ۲۰۰ مورد استفاده از PRB در مقیاس صحرایی، این فناوری برای پاک‌سازی آلودگی‌های آب زیرزمینی بسیار امیدبخش بوده است (ITRC, 2011).

ایجاد سد نفوذپذیر بیولوژیکی (PBB) در واقع ایجاد یک منطقه واکنشی در مسیر جریان آب زیرزمینی است که در این منطقه فعالیت میکروارگانیسم برای حذف آلودگی آب زیرزمینی به‌روش‌های مختلف بهبود داده می‌شود. PBB می‌تواند هوازی[۸] یا بی‌هوازی[۹] باشد. برای زیست‌پالایی به‌صورت برجا، روش‌هایی که متابولیسم هوازی را افزایش



شکل ۱- شکل شماتیک PRB در مسیر جریان آب زیرزمینی (Mahmoodlu, 2014)

Fig. 1- Schematic view of the permeable reactive barrier across groundwater flow pathway

دهد بهتر از روش‌هایی است که متابولیسم بی‌هوازی را تقویت می‌کند (Yeh *et al.*, 2010). استوکیومتری حذف تولوئن در سد بیولوژیکی در حضور باکتری به‌ترتیب زیر انجام می‌شود:

$$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$
$$C_7H_8 + 7.2NO_3^- + 7.2H^+ \rightarrow 7CO_2 + 7.6H_2O + 3.6N_2$$
$$C_7H_8 + 18Mn^{4+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 18Mn^{2+}$$
$$C_7H_8 + 36Fe^{3+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 36Fe^{2+}$$
$$C_7H_8 + 4.5SO_4^{2-} + 9H^+ \rightarrow 7CO_2 + 4.5H_2S + 4H_2O$$
$$C_7H_8 + 5H_2O \rightarrow 2.5CO_2 + 4.5CH_4$$

در مرحله‌های اولیه تکنولوژی PRB، به‌طور معمول آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده قرار می‌گرفت که تعداد محدودی از آلاینده‌ها را می‌توانست پاک‌سازی کند. سپس تکنولوژی سدهای واکنشی نفوذپذیر بیولوژیکی (PBB) معرفی گردید که امکان استفاده از مواد آلی را برای حذف آلاینده‌ها فراهم می‌نمود (Yang *et al.*, 1995). با معرفی PBB امکان استفاده از مواد آلی کم هزینه برای بهبود فعالیت میکروارگانیسم‌ها فراهم شد (Yerushalmi *et al.*, 1999; Wilson *et al.*, 2001; Vesela *et al.*, 2006). در سال‌های آغازین، PRB به‌طور معمول برای یک آلاینده یا آلاینده‌های مشابه مورد استفاده قرار می‌گرفت. با پیشرفت تکنولوژی در مواقعی که چندین نوع آلودگی (مانند آلودگی فلزهای سنگین به‌همراه BTEX) در یک منطقه اتفاق می‌افتاد از دو نوع PRB استفاده شد (Kober *et al.*, 2002). در واقع در PBB موادی به منطقه واکنشی اضافه می‌شود که میکروارگانیسم‌ها را تحریک کرده و یا قدرت زیست‌پالایی آن‌ها را (هوازی - بی‌هوازی) بهبود می‌بخشد. با توجه به اینکه عملکرد PBB به میکروارگانیسم‌ها وابسته است، اطمینان از وجود میکروارگانیسم‌های مناسب برای آلودگی مورد نظر بسیار مهم است. بنابراین بایستی قبل از شروع عملیات صحرایی، وجود میکروارگانیسم‌های مناسب، میزان کارایی و شرایط بهینه عملکردی آن‌ها بررسی شود. شرایط و موادی که در PBB به روش هوازی و بی‌هوازی بکار گرفته می‌شود متفاوت است. تعدادی از آلاینده‌ها از جمله BTEX و MTBE[10] با موفقیت به روش زیست‌پالایی هوازی پاک‌سازی شده‌اند. مهمترین نیاز سیستم هوازی تأمین پذیرنده‌های الکترون است که الکترون‌های انتقال داده شده از آلاینده‌ها را دریافت کنند (Obiri-Nyarako *et al.*, 2014). پذیرنده‌های الکترون که در طبیعت در دسترس هستند عبارتند از O_2، NO_3^-، CO_2، سولفات، منگنز و آهن فریک. به‌دلیل اینکه اکسیژن مولکولی انرژی بیشتری آزاد می‌کند و نرخ رشد سلولی را افزایش می‌دهد، نسبت به دیگر پذیرنده‌های الکترون در اولویت قرار دارد. در نبود اکسیژن پذیرنده‌های الکترون دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند که در روش‌های بی‌هوازی اتفاق می‌افتد. بنابراین نیاز برای تأمین اکسیژن از یک منبع بیرونی ضروری است زیرا که شرایط بسیاری از

آبخوان‌های آلوده بی‌هوازی است و پذیرنده‌های الکترون برای زیست‌پالایی کامل به‌طور معمول ناکافی است (Johnson *et al*., 2003). روش‌های مختلف اکسیژن‌رسانی شامل هوادهی یا استفاده از مواد جامد آزاد کننده اکسیژن (ORC)[11] مانند پراکسید کلسیم، پراکسید منیزیم، پراکسید هیدروژن برای ایجاد یک منطقه فعال بیولوژیکی هوازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در PBB، مواد آزادکننده اکسیژن به‌دلیل کم‌هزینه بودن بیشتر مورد استفاده گرفته‌اند (ITRC, 2011). Yeh *et al*. (2010) پراکسید کلسیم را به‌عنوان مواد آزادکننده اکسیژن در آزمایش‌های ستون مورد استفاده قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که پراکسید کلسیم، اکسیژن مورد نیاز باکتری را به اندازه کافی تأمین می‌کند و می‌تواند در PBB استفاده شود.

در این تحقیق، آلودگی نفتی آب زیرزمینی (تولوئن)[12] با استفاده از روش PBB توسط باکتری *Pseudomonas* sp. BTEX-30 جدا شده از آب زیرزمینی آلوده به ترکیب‌های نفتی در محدوده پالایشگاه تهران در مقیاس آزمایشگاهی پاکسازی شده است. برای افزایش راندمان زیست‌پالایی و تأمین اکسیژن مورد نیاز زیست‌پالایی هوازی، نانوذرات پراکسید کلسیم، سنتز و استفاده شده است. فرآیندهای حاکم بر انتقال آلودگی نفتی (فاز محلول) در آب زیرزمینی و عملکرد سد بیولوژیکی با استفاده از مدل ریاضی شبیه سازی شده است که در کاربرد، این روش در مقیاس صنعتی می‌تواند در طراحی سیستم مورد استفاده قرار بگیرد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

تولوئن از کمپانی Merck با درجه خلوص بالای ۹۹/۵ درصد (HPLC grade) و محیط کشت Tripticase Soy Agar، نمک‌های معدنی و ترکیب‌های شیمیایی دیگر با درجه خلوص بالا از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. آب زیرزمینی از بالادست آلودگی تهیه شده و پس از اتوکلاو به‌عنوان محلول پایه برای ورودی سد بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است.

باکتری مورد استفاده در سد بیولوژیکی

نمونه‌برداری از آب زیرزمینی آلوده به ترکیب‌های نفتی از محدوده پالایشگاه تهران انجام شد. پس از غربالگری و جدایش باکتری‌های تجزیه‌کننده ترکیب‌های BTEX در مجموع چهار سویه باکتریایی شناسایی مولکولی شده و در نهایت سویه *Pseudomonas* sp. BTEX-30 که از قابلیت بیشتری برای تجزیه ترکیب‌های BTEX برخوردار بود برای بررسی کنتیک واکنش انتخاب گردید (Khodaei *et al*., 2017). آزمایش‌های کنتیک واکنش زیست‌پالایی سویه منتخب انجام و مدل‌سازی شد (Nassery and Khodaei, 2017).

سنتز نانوذرات پراکسید کلسیم

به‌طور کلی دو روش برای سنتز پراکسیدها وجود دارد (Khodaveisi *et al*., 2011). در روش اول اکسیدهای عنصرهای مورد نظر را در حضور اکسیژن و محیط خالی از دی اکسید کربن حرارت می‌دهند و پراکسیدها سنتز می‌شوند. این روش برای پراکسیدهایی مانند BaO_2 که از پایداری قابل توجهی برخوردار هستند کاربرد دارد. در روش دوم که برای پراکسیدهای با پایداری کمتر مناسب است، پراکسید نامحلول از محلول آبی با افزودن H_2O_2 به نمک فلزی پایه رسوب داده می‌شود.

برای سنتز CaO_2 ۳ گرم کلرید کلسیم دو آبه در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و ۱۵ میلی لیتر H_2O_2 محلول آمونیاک ۱ مولار ۱۲۰ میلی لیتر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG 200) به محلول اضافه شد. سپس در حالی که محلول با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه هم‌زده می‌شد، ۱۵ میلی لیتر H_2O_2 ۳۵٪ با نرخ حدود سه قطره در دقیقه به محلول اضافه شد. آزمایش‌ها با هم‌زدن پیوسته در یک بشر در باز و در دمای اتاق انجام شد. بعد از دو ساعت هم زدن محلولی کمابیش متمایل به رنگ زرد به‌دست آمد. برای گرفتن رسوب، محلول NaOH (pH=13) به محلول اضافه شد تا جایی که pH محلول به ۱۱/۵ رسید. با افزودن NaOH رنگ سوسپانسیون به سفید تغییر کرد. رسوب سفیدرنگ با استفاده از سانتریفیوژ جدا شده و سه بار با محلول NaOH شستشو داده شد. در نهایت با دو بار شستشو با آب مقطر pH آب باقیمانده به ۸/۴ رسید. رسوب حاصل به‌مدت دو ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (Khodaveisi *et al*., 2011). فرمول شیمیایی واکنش عبارت است از:

$$CaCl_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2HCl \quad (1)$$

نحوه ایجاد PBB در ستون ماسه‌ای

ستون‌های خاک از جنس شیشه با قطر داخلی ستون‌ها حدود ۳/۵ سانتی‌متر و طول یک متر انتخاب شد. با توجه به اینکه ترکیب‌های BTEX از حلال‌های آلی محسوب می‌شوند و با بسیاری از مواد واکنش می‌دهند بنابراین همه اتصال‌ها از جنس تفلون تهیه و ساخته شد. برای استریل کردن ستون‌ها، ماسه‌ها پس از شستشوی کامل داخل ظروف پیرکس به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند. برای استریل کردن ستون از محلول کلرید جیوه استفاده شده است. ورودی و خروجی ستون با فویل آلومینیومی پوشانده شده بود. چرخش محلول داخل ستون با استفاده از پمپ پری استالتیک انجام شده است. از تیوب مقاوم به ترکیب‌های BTEX در پمپ پری استالتیک استفاده شد. در ورودی و خروجی ستون محل‌های نمونه‌برداری با سپتوم سیلیکونی مخصوص تعبیه شد. در هر دو انتهای ستون از تفلون سوراخ دار و یک فیلتر کاغذی از جنس شیشه با اندازه روزنه دو میکرومتر برای توزیع یکنواخت آب عبوری و جلوگیری از خروج ماسه‌ها از ستون‌ها استفاده شد. برای تثبیت باکتری‌ها بر روی ذرات ماسه، ماسه‌های استریل شده را در بطری‌های آزمایش‌ها ناپیوسته ریخته و با استفاده از آب زیرزمینی استریل شده و تنظیم pH و مواد مغذی مطابق با نتایج بهینه‌سازی و اضافه کردن مقداری سوسپانسیون باکتری و ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تولوئن (به‌صورت تدریجی)، بطری‌ها به مدت ۱۰ روز در انکوباتور در دمای ۲۹ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. جهت اطمینان از فعالیت باکتری‌ها، کاهش تولوئن مورد ارزیابی قرار گرفت. کاهش تولوئن اضافه شده در مرحله‌های مختلف نشان دهنده افزایش جمعیت باکتریایی و تثبیت آن‌ها بر روی ذرات ماسه می‌باشد. سپس ماسه‌ها در مجاورت شعله از بطری‌ها به داخل ستون ماسه‌ای منتقل شده و به آرامی کوبیده شدند. در هر مرحله حدود یک سانتی متر ماسه داخل ستون ریخته شده و با هاون بلند تفلونی استریل کوبیده شد تا زمانی که ستون به‌طور کامل پر شد. در آزمایش‌های مربوط به PBB در منطقه اشباع نیز فقط از تولوئن استفاده شده است. آب زیرزمینی استریل شده به همراه مواد مغذی مطابق نتایج بهینه سازی پارامترهای موثر بر زیست‌پالایی تهیه شد. در فواصل ۲۵، ۵۰ و ۷۵ سانتی متری در مجموع حدود ۹۰ گرم نانوپودر پراکسید کلسیم به‌همراه ماسه داخل ستون ریخته و قبل و بعد از ماسه‌های مخلوط شده با CaO_2 از فیلتر کاغذی شیشه‌ای استفاده شد. با توجه به اینکه واکنش CaO_2 با آب، افزون بر افزایش اکسیژن محلول آب زیرزمینی سبب افزایش pH نیز می‌شود بنابراین برای کنترل pH از بافر فسفات استفاده شد و به محلول آب زیرزمینی قبل از تزریق به ستون اضافه شد. غلظت تولوئن در محلول آب زیرزمینی در محدوده ۲۵ ppm تنظیم شد ولی با این وجود مقدار دقیق غلظت ورودی به ستون در ابتدای ستون، نمونه‌گیری و اندازه‌گیری شده است. دبی ورودی به ستون ۰/۵ میلی لیتر بر دقیقه با استفاده از پمپ پری استالتیک تنظیم شد. عملکرد PBB با اندازه‌گیری مقدار تولوئن در خروجی ستون در فاصله‌های زمانی مشخصی اندازه‌گیری شده است. آزمایش‌های PBB به‌مدت ۱۶ روز به‌طول انجامید.

مدل‌سازی انتقال و زیست پالایی آلودگی در PBB

ترکیب‌های BTEX برخلاف بیشتر ترکیب‌های نفتی از حلالیت به‌نسبت بالایی در آب برخوردار هستند. زمانی که یک آلاینده محلول وارد آب زیرزمینی می‌شود، به‌صورت طبیعی از جایی که وارد شده در امتداد جریان آب زیرزمینی حرکت می‌کند. مدل‌سازی مهاجرت آلاینده محلول در آب زیرزمینی دو بخش مجزا را شامل می‌شود که عبارتند از ۱) جریان آب زیرزمینی و ۲) انتقال آلودگی. در قلمرو جریان آب زیرزمینی، پارامترهای مؤثر بر سیستم جریان آب زیرزمینی در آبخوان مورد توجه قرار می‌گیرند و در قلمرو انتقال آلودگی، پارامترهایی نظیر شبکه خلل و فرج آبخوان و برهم‌کنش آن با آلاینده، مواد تشکیل دهنده آبخوان، غلظت آلاینده در آب و هوا و سرنوشت آلاینده در طول مسیر حرکت مورد توجه قرار می‌گیرند.

در PBB آلاینده در طی فرآیند انتقال توسط باکتری‌ها

تجزیه شده و به‌دلیل زیست‌پالایی، غلظت آلاینده به‌شدت کاهش پیدا می‌کند. در سیستمی که زیست‌پالایی با انتقال آلودگی حاکم می‌شود، بزرگی و نرخ زیست‌پالایی نه تنها به ویژگی‌های جمعیت باکتریایی بستگی دارد بلکه به ویژگی‌های هیدرودینامیکی (مانند زمان ماندگاری، پخشیدگی و غیره) نیز بستگی دارد (Brusseau *et al*., 1999). فرآیندهای حاکم بر PBB شامل جریان آب زیرزمینی، انتقال آلودگی توسط فرآیندهای همرفتی و پخشیدگی، جذب آلاینده توسط ذرات خاک، زیست‌پالایی، رشد و مرگ سلولی و قابلیت دسترسی به پذیرنده‌های الکترون می‌شوند. رابطه‌های تک بعدی حاکم بر فرآیندهای بالا عبارت است از:

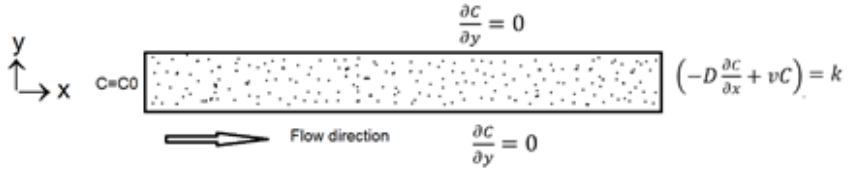
$$(\theta + \rho K_d)\frac{\partial C}{\partial t} = -q\frac{\partial C}{\partial x} + \theta D_C\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\mu_m M\theta}{Y}\left(\frac{C}{K_C+C}\right)\left(\frac{O}{K_O+O}\right) \quad (۲)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \mu_m M\left(\frac{C}{K_C+C}\right)\left(\frac{O}{K_O+O}\right) - b(M - M_O) \quad (۳)$$

$$\theta\frac{\partial O}{\partial t} = -q\frac{\partial O}{\partial t} + \theta D_O\frac{\partial^2 O}{\partial x^2} - \gamma_O\mu_m M\theta\left(\frac{C}{K_C+C}\right)\left(\frac{O}{K_O+O}\right) \quad (۴)$$

که در آن: θ، محتوای حجمی رطوبت؛ ρ، چگالی کل؛ K_d، ضریب جذب تعادلی؛ C، غلظت آلاینده؛ t، زمان؛ q، سرعت دارسی؛ D_c، ضریب پخشیدگی مکانیکی آلاینده؛ μ_m، حداکثر نرخ رشد ویژه میکروارگانیسم؛ ، غلظت توده سلولی؛ K_c، غلظت آلاینده متناسب با ۵۰٪ حداکثر نرخ مخصوص رشد؛ K_o، غلظت اکسیژن (پذیرنده الکترون) متناسب با ۵۰٪ حداکثر نرخ مخصوص رشد؛ b، ضریب مرگ و میر مرتبه اول سلولی؛ O، غلظت پذیرنده الکترون (اکسیژن)، γ_o ضریب استوکیومتری معادل با جرم پذیرنده الکترون مصرف شده توسط میکروارگانیسم به ازای جرم واحد آلاینده تجزیه شده است.

شکل ۳ به‌صورت شماتیک، شرایط مرزی اعمال شده به مدل را نشان می‌دهد. شرایط مرزی برای ورودی ستون از نوع سوم (کوچی)[۱۳] با جریان ثابت و غلظت ثابت برای هر دوره تنش $\left(-D\frac{\partial C}{\partial x} + vC\right)_{x=0} = C_0$ و برای خروجی ستون $\left(-D\frac{\partial C}{\partial x} + vC\right) = k$ در نظر گرفته شده است. غلظت اولیه تولوئن در محدوده مدل برابر صفر لحاظ شده است ($C(x.t = 0) = 0$).



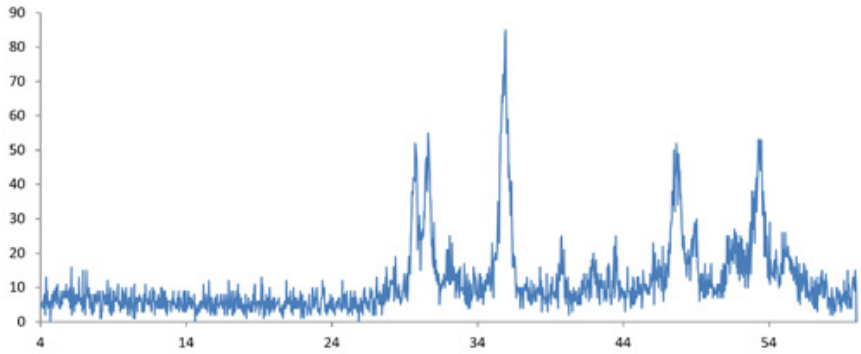
شکل ۲- شرایط مرزی در نظر گرفته شده برای مدل عددی تک بعدی
Fig. 2- Boundary conditions assigned to the numerical model

مدل ریاضی عملکرد PBB توسط نرم افزار GMS و ماژول SEAM3D (Sequential Electron Acceptor Model, 3 Dimentinal) انجام شده است. SEAM3D یک مدل عددی برای شبیه سازی انتقال آلاینده و زیست‌پالایی هوازی، زیست‌پالایی بی هوازی سکانسی (سکانسی از پذیرنده‌های الکترون) و انحلال NAPL در آب می‌باشد.

نتایج و بحث

زیست‌پالایی آلودگی آب زیرزمینی با استفاده از PBB به‌صورت برجا هم می‌تواند به روش هوازی و هم به روش بی‌هوازی انجام شود. نرخ زیست‌پالایی و سرعت پاک‌سازی در روش هوازی بسیار بیشتر از روش بی‌هوازی است. با این وجود میزان اکسیژن محلول در آب زیرزمینی خیلی کم است (Yeh *et al*., 2010). با استفاده از مواد آزاد کننده اکسیژن (ORC)، می‌توان کمبود اکسیژن آب زیرزمینی را جبران کرد. با این‌کار از شکل‌گیری محیط احیایی جلوگیری می‌شود و فرآیند هوازی حاکم خواهد شد و بنابراین سرعت زیست‌پالایی افزایش می‌یابد. مواد آزاد کننده اکسیژن شامل مخلوطی از پراکسید کلسیم یا منیزیم، سیمان و ماسه در مطالعات کاربردی و پروژه‌های پاک‌سازی آلودگی آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته است (Bianchi *et al*., 1994; Kao *et al*., 2003; Liu *et al*., 2006; Yeh *et al*., 2010; Lin *et al*., 2012). این مواد می‌توانند شش تا ۱۰ ماه کارایی خود را حفظ کنند (Vezzulli *et al*., 2004). در PBB مواد آزاد کننده اکسیژن برای بهبود واکنش‌های هوازی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Kao *et al*., 2003). در این پژوهش

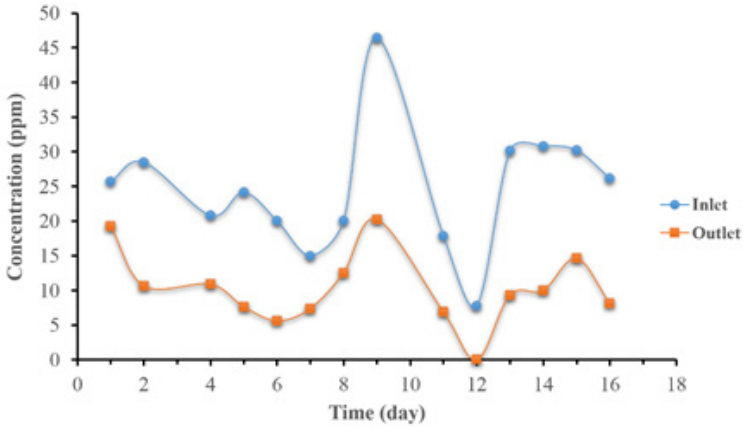
برای ایجاد PBB از پراکسید کلسیم استفاده شده است. آنالیز XRD محصول نانوپودر پراکسید کلسیم سنتز شده، تأییدی بر تولید می‌باشد (شکل ۲). پیک‌های ۲۰, ۳۰, ۳۵, ۴۷ نشان دهنده پراکسید کلسیم می‌باشد (Card number 03-0865).



شکل ۳- نتایج XRD نانوپودر پراکسید کلسیم
Fig. 3- Results of XRD analysis for calcium peroxide nano-particles

آزمایش PBB در ستون خاک اشباع به‌مدت ۱۶ روز به‌طول انجامید. شکل۴ غلظت تولوئن ورودی به ستون و خروجی از ستون را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.

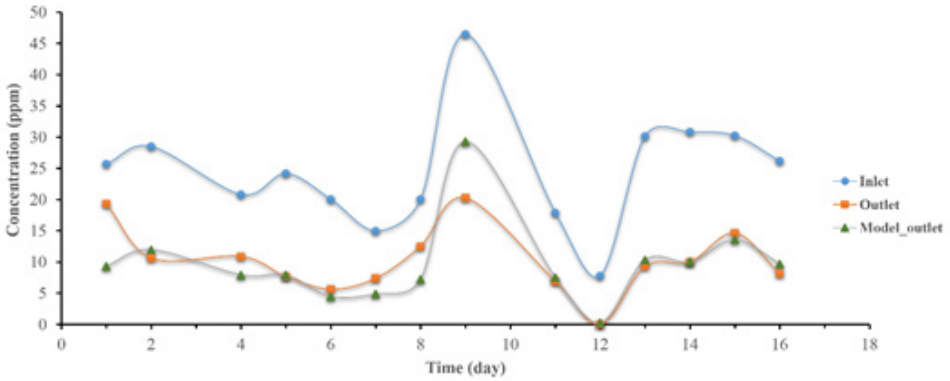
غلظت تولوئن در روز اول اختلاف زیادی با غلظت ورودی ندارد. ولی از روز دوم اختلاف قابل توجهی بین غلظت تولوئن ورودی به سد بیولوژیکی و خروجی از آن مشاهده می‌شود. با وجود اینکه برای تثبیت باکتری‌ها روی ماسه‌ها حدود ۱۰ روز زمان در نظر گرفته شد ولی پس از انتقال به ستون به‌نظر می‌رسد سازگار شدن باکتری‌ها با شرایط محیطی و رسیدن به شرایط بهینه عملکردی نیازمند حدود یک تا دو روز زمان می‌باشد. برای بررسی اثر تنش‌ها بر روی عملکرد سد بیولوژیکی در روزهای هفتم و هشتم آزمایش، دمای محیط آزمایش از ۲۵ درجه به حدود ۱۵ درجه سانتی گراد کاهش داده شد. به‌همین دلیل عملکرد باکتری نیز تا حدودی کاهش پیدا کرده است. در روز نهم آزمایش، دوباره شرایط مناسب دمایی ایجاد گردیده و غلظت ورودی کمابیش به‌میزان دو برابر افزایش داده شد. هر چند که غلظت خروجی نیز افزایش دارد ولی سد بیولوژیکی عملکرد بسیار خوبی در مقابل تنش غلظت از خود نشان می‌دهد. در روز یازدهم، غلظت تولوئن ورودی به حدود ۱۰ ppm کاهش داده شد و در خروجی ستون غلظت تولوئن صفر شد. سپس به مدت چند روز غلظت تولوئن حدود ۳۰ ppm تنظیم گردید که سد بیولوژیکی عملکرد مناسبی از خود نشان می‌دهد. ضرایب پخشیدگی با استفاده از آزمایش ردیابی در ستونی مشابه با ستون PBB ولی بدون باکتری و پراکسید کلسیم با دبی سه میلی لیتر و آب شور انجام و محاسبه شده است.



شکل ۴- تغییرات غلظت تولوئن قبل از ورود به سد بیولوژیکی و در خروجی سد بیولوژیکی را نشان می‌دهد
Fig. 4- Inlet and outlet concentration of toluene during the bio-barrier column experiment

مدل ریاضی عملکرد PBB در نرم افزار GMS و با استفاده از ماژول‌های MODFLOW و SEAM3D انجام شده است. دوره‌های تنش، روزانه در نظر گرفته شده است. SEAM3D اطلاعات جریان را از MODFLOW دریافت کرده و بر پایه آن مدل انتقال و زیست‌پالایی را اجرا می‌کند. ورودی و خروجی به ستون PBB در MODFLOW با استفاده از چاه شبیه سازی شده است. مدل به شکل ناپایدار و با ۱۶ دوره تنش اجرا شده است. دبی چاه‌های تغذیه (ورودی ستون) و تخلیه (خروجی از ستون) در طول همه دوره‌های تنش ثابت و معادل ۰/۵ میلی لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شده است. تخلخل معادل ۳۶ درصد و هدایت هیدرولیکی اشباع ۴۷ متر بر روز لحاظ شده است. دوره‌های تنش بر حسب تاریخ و ساعت در مدل اعمال گردید. غلظت اولیه تولوئن در کل PBB صفر در نظر گرفته شد و غلظت ورودی به ستون PBB از طریق چاه تغذیه در دوره‌های تنش مختلف اعمال گردید. با توجه به اینکه محلول ورودی به ستون PBB در مخزن با استفاده از همزن مغناطیسی به‌طور کامل هم‌زده می شد، و بر حسب چند مورد اندازه‌گیری، غلظت اکسیژن محلول ورودی به ستون ppm ۱۲ در نظر گرفته شد. با توجه به استفاده از نانوپودر پراکسید کلسیم به‌عنوان مواد آزاد کننده اکسیژن در فاصله‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ سانتی متری طول ستون، میزان اکسیژن آزاد شده از این روش، معادل ۷ تا ۹ میلی گرم بر لیتر فرض شده و با روش غلظت ثابت به مدل اعمال گردید مقادیر کنتیک به‌دست آمده در آزمایش‌های ناپیوسته به‌عنوان مقادیر اولیه پارامترهای مدل برای زیست‌پالایی اعمال شد. پارامترهای ورودی مدل با توجه به رابطه‌های حاکم در جدول ۱ بیان شده است.

نتایج حاصل از مدل انتقال و زیست‌پالایی در ستون PBB در شکل ۵ نشان داده شده است. به‌طور کلی نتایج مدل ریاضی عملکرد PBB را در ستون اشباع آب زیرزمینی به‌خوبی شبیه سازی کرده است و انطباق مناسبی بین نتایج مدل و آزمایش‌ها مشاهده می‌شود. در روز اول غلظت تولوئن خروجی از ستون بیشتر از مقداری است که توسط مدل شبیه‌سازی شده است. به‌عبارتی PBB نتوانسته است عملکرد مناسبی داشته باشد و غلظت تولوئن کاهش کمتری داشته است. این مسأله به احتمال زیاد به‌دلیل زمان‌بر بودن سازگاری باکتری‌ها با شرایط محیطی جدید می‌باشد. در روزهای هفتم و هشتم که PBB تحت تنش دمایی قرار گرفته بود و دمای محیط حدود ۱۵ درجه کاهش یافته بود، مدل غلظت تولوئن را در خروجی ستون کمتر از نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد. با توجه به اینکه امکان تغییر پارامترهای زیست‌پالایی در استرس پریودهای مختلف وجود ندارد، طبیعی است که مدل به تنش‌هایی مانند تنش دمایی واکنش مناسبی نشان نمی‌دهد. در روز نهم تنش غلظت به سیستم PBB اعمال شده است که نشان دهنده واکنش مناسب سیستم به تنش اعمالی است. در مدل ریاضی فقط زیست‌پالایی هوازی شبیه سازی شده است و در صورت اعمال غلظت‌های بالای تولوئن، سیستم با کمبود اکسیژن مواجه شده و زیست‌پالایی کاهش پیدا می‌کند، ولی در سیستم‌های طبیعی با اتمام اکسیژن محلول، پذیرنده‌های دیگر الکترون مورد استفاده قرار گرفته و هم چنان امکان زیست‌پالایی حفظ می‌شود. با توجه به اینکه باکتری مورد



شکل ۵- مقایسه مقادیر حاصل از اندازه‌گیری غلظت تولوئن در ستون PBB و مقادیر محاسبه شده توسط مدل عددی را نشان می‌دهد.

Fig. 5- Comparison of observed concentration of toluene in outlet and calculated concentration by the numerical model

استفاده در این تحقیق امکان زیست‌پالایی بی‌هوازی هم دارد، با اعمال تنش غلظت، چه بسا که سیستم بی‌هوازی هم فعال شده باشد. به‌همین دلیل غلظت خروجی ستون PBB کمتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل می‌باشد. انطباق نتایج مدل ریاضی و مقادیر مشاهده‌ای از روز یازدهم به بعد بسیار مناسب است.

جدول ۱- پارامترهای استفاده شده برای شبیه سازی عملکرد PBB
Table 1. Parameters used for simulation of permeable reactive barrier

پارامتر Parameter	مقدار Value
تخلخل (Porosity) Ø	3.6×10^{-1}
هدایت هیدرولیکی (Hydraulic conductivity) (m/d)	47
پخشیدگی طولی (Longitudinal dispersion) (m)	1.2×10^{-2}
پخشیدگی عرضی (Transvers dispersion) (m)	1.2×10^{-3}
بیشترین نرخ مخصوص رشد (μ_m) (d/1) Maximum specific rate of substrate utilization	4×10^{-1}
غلظت تولوئن معادل نصف بیشترین نرخ رشد (K_c) (mg/l) Toluene concentration for μ_m	10
کمترین غلظت اکسیژن که سبب توقف زیست‌پالایی می‌شود (mg/l) Minimum concentration of oxygen for inhibition of remediation	0
کمترین غلظت تولوئن که سبب توقف زیست‌پالایی می‌شود (mg/l) Minimum concentration of toluene for inhibition of remediation	0.005
کمترین غلظت سلولی (mg/l) Minimum cell concentration	1×10^{-1}
ضریب بازدهی میکروارگانیسم (میلی گرم توده زیستی تولید شده در ازای میلی گرم تولوئن مصرف شده) Yield coefficient	5×10^{-1}
ضریب نرخ انحلال تولوئن در آب Toluene dissolution rate in water	1.3×10^{-5}

نتیجه‌گیری

ترکیب‌های BTEX از حلالیت به‌نسبت بالایی در آب برخوردار هستند و به‌صورت محلول در آب زیرزمینی انتقال می‌یابند. ایجاد سد بیولوژیکی نفوذپذیر در مسیر جریان آب زیرزمینی از جدیدترین فناوری‌های مورد استفاده برای حذف آلودگی نفتی محلول آب زیرزمینی به‌صورت درجا می‌باشد. درواقع باکتری‌ها با تجزیه ترکیب‌های نفتی نقش اصلی را در سدهای بیولوژیکی ایفا می‌کنند. مهمترین پارامترهای کنترل‌کننده عملکرد باکتری‌ها شرایط فیزیکوشیمیایی حاکم بر محیط مانند دما، pH، مواد مغذی و پذیرنده‌های الکترون (اکسیژن، نیترات، سولفات، اکسید آهن و ...) می‌باشد. زمانی که باکتری از اکسیژن به‌عنوان پذیرنده الکترون استفاده می‌کند، انرژی بیشتری نسبت به دیگر پذیرنده‌های الکترون به‌دست می‌آورد و عملکرد زیست‌پالایی بالاتری دارد. بنابراین تا زمانی که در محیط اکسیژن موجود باشد، شرایط هوازی غالب است. ولی اکسیژن در آب زیرزمینی از حلالیت کمتری برخوردار است و به‌طور معمول از ۱۲ میلی گرم بر لیتر بالاتر نمی‌رود. بنابراین برای حفظ شرایط هوازی از مواد آزادکننده اکسیژن مانند پراکسید کلسیم استفاده می‌کنند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد نانوپودر پراکسید کلسیم به‌خوبی اکسیژن مورد نیاز برای فعالیت باکتری‌ها را فراهم می‌کند. با این وجود کنترل شرایط محیطی از جمله PH، با توجه به نوع باکتری در میزان کارایی سد بیولوژیکی بسیار تأثیرگذار است. نتایج آزمایش‌های PBB در ستون اشباع از آب زیرزمینی نشان می‌دهد که غلظت تولوئن در روز اول اختلاف زیادی با غلظت ورودی ندارد. ولی از روز دوم اختلاف قابل توجهی بین غلظت تولوئن ورودی به سد بیولوژیکی و خروجی از آن مشاهده می‌شود. با وجود اینکه برای تثبیت باکتری‌ها روی ماسه‌ها حدود ۱۰ روز زمان در نظر گرفته شد ولی پس از انتقال به ستون به‌نظر می‌رسد سازگار شدن باکتری‌ها با شرایط محیطی و رسیدن به شرایط بهینه عملکردی

نیازمند حدود یک تا دو روز زمان می‌باشد. سد بیولوژیکی پس از نه روز از شروع آزمایش‌ها، در مقابل تنش افزایش غلظت تا حدود دو برابر غلظت ورودی عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داد و بیش از ۵۰ درصد غلظت ورودی را حذف کرد. با کاهش غلظت تولوئن ورودی به حدود ppm ۱۰، غلظت تولوئن خروجی از PBB صفر شد. نتایج نشان داد PBB عملکرد بسیار خوبی را در ازای غلظت تولوئن ورودی معادل حدود ppm ۳۰ دارد. مدل ریاضی زیست‌پالایی با استفاده از ضرایب کنتیک به‌دست آمده در آزمایش‌های ناپیوسته برای سد بیولوژیکی منطقه اشباع آب زیرزمینی اجرا شد. مقادیر غلظت تولوئن محاسبه شده توسط مدل در خروجی PBB در بیشتر دوره‌های تنش، انطباق مناسبی با مقادیر اندازه‌گیری شده نشان داد.

پی‌نوشت‌ها

[1] Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene
[2] Kinetic
[3] Ottawa
[4] Peristaltic pump
[5] Permeable bio-barrier
[6] Pump and treat
[7] Permeable reactive barriers
[8] Aerobic
[9] Anaerobic
[10] Methyl tert-butyl ether
[11] Oxygen releasing compounds
[12] Toluene
[13] Cauchy

منابع

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007. Toxicological profile for xylene, Atlanta, GA. 330. Available online at: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf.

Bianchi-Mosquera, G.C., Allen-King, R.M. and Mackay, D.M., 1994. Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound. Ground Water Monitoring and Remediation. 14, 120-128.

Brusseau, M.L., Xie, L.H. and Li, L., 1999. Biodegradation during contaminant transport in porous media: 1. mathematical analysis of controlling factors. Journal of Contaminant Hydrology. 37, 269-293.

Chen, Y., Li, J., Lei, C. and Shim, H., 2011. Interactions between BTEX, TPH, and TCE during their bioremoval from the artificially contaminated water. In proceeding of The Second International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies, 22th -27th May, Venice, Italy. pp. 33–37.

da Silva, M.L.B., Gomez, D.E. and Alvarez, P.J.J., 2013. Analytical model for BTEX natural attenuation in the presence of fuel ethanol and its anaerobic metabolite acetate. Journal of Contaminant Hydrology. 146, 1-7.

Di Martino, C., López, N.I. and Raiger Iustman, L.J., 2012. Isolation and characterization of benzene, toluene and xylene degrading *Pseudomonas* sp. selected as candidates for bioremediation. International Biodeterioration & Biodegradation. 67, 15-20.

Firmino, P.I.M., Farias, R.S., Barros, A.N., Buarque, P.M.C., Rodríguez, E., Lopes, A.C. and 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.

ITRC, Interstate Technology & Regulatory Council, 2011. Permeable Reactive Barrier: Technology Update. PRB: Technology Update Team, Washington, D.C, USA.

Jin, H.M., Choi, E.J. and Jeon, C.O., 2013. Isolation of a BTEX-degrading bacterium, *Janibacter* sp. SB2, from a sea-tidal flat and optimization of biodegradation

conditions. Bioresource Technology. 145, 57-64.

Johnson, S.J., Woolhouse, K.J., Prommer, H., Barry, D.A. and Christofi, N., 2003. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater. Engineering Geology. 70, 343–349.

Kao, C.M., Chen, S.C., Wang, J.Y., Chen, Y.L. and Lee, S.Z., 2003. Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies. Water Research. 37, 27-38.

Khodaei, K., Nassery, H.R., Asadi, M.M., Mohammadzadeh, H. and Mahmoodlu, M.G., 2017. BTEX biodegradation in contaminated groundwater using a novel strain (*Pseudomonas* sp. BTEX-30). International Biodeterioration & Biodegradation. 116, 234-242.

Khodaveisi, J., Banejad, H., Afkhami, A., Olyaie, E., Lashgari, S. and Dashti, R., 2011. Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. Journal of Hazardous Materials. 192, 1437-1440.

Kober, R., Schafer, D., Ebert, M. and Dahmke, A., 2002. Coupled in situ reactors using Fe0 and activated carbon for the remediation of complex contaminant mixtures in groundwater. In: Thornton, S.F., Oswald, S.E. (Eds.), In Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference. 18th -21th June, Sheffield, UK, pp. 18–21.

Lin, C.W., Wu, C.H., Tang, C.T. and Chang, S.H., 2012. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water. Bioresource Technology. 124, 45-51.

Liu, S.J., Jiang, B., Huang, G.Q. and Li, X.G., 2006. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier. Water Research. 40, 3401-3408.

Liu, S.J., Zhao, Z.Y., Li, J., Wang, J. and Qi, Y., 2013. An anaerobic two-layer permeable reactive bio-barrier for the remediation of nitrate contaminated groundwater. Water Research. 47, 5977-5985.

Mahmoodlu, M.G., 2014. Oxidation of volatile organic compound vapors by potassium permanganate in a horizontal permeable reactive barrier under unsaturated conditions; Experiments and modeling. Ph.D. Thesis. Utrecht University, Netherlands.

Nagarajan, K., Loh K.C., 2015. Formulation of microbial cocktails for BTEX biodegradation. Biodegradation. 26, 51-63.

Nassery, H.M. and Khodaei, K., 2017. Modelling the biodegradation kinetics of BTEX contaminated groundwater. Environmental Sciences. 14(4), 149-164.

Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J. and Malina, G., 2014. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. Chemosphere. 111, 243-259.

Ramírez, E.M., Jiménez, C.S., Camacho, J.V., Rodrigo, M.A.R. and Cañizares, P., 2015. Feasibility of coupling permeable bio-barriers and electro kinetics for the treatment of diesel hydrocarbons polluted soils. Electrochimica Acta. 181, 192-199.

Skinner, S.J. and Schutte, C.F., 2006. The feasibility of a permeable reactive barrier to treat acidic sulphate-and nitrate-contaminated groundwater. water sA, 32(2), 129-136.

Stasik, S., Wick, L.Y. and Wendt-Potthoff, K., 2015. Anaerobic BTEX degradation in oil sands tailings ponds: Impact of labile organic carbon and sulfate-reducing bacteria. Chemosphere. 138, 133-139.

U.S. EPA, 1995. In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls. EPA542-K-94-004, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC., USA.

Vesela, L., Nemecek, J., Siglova, M. and Kubal, M.,

2006. The biofiltration permeable reactive barrier: practical experience from Synthesia. International Biodeterioration & Biodegradation. 58(3–4), 224–230.

Vezzulli, L., Pruzzo, C. and Fabiano, M., 2004. Response of the bacterial community to in situ bioremediation of organic-rich sediments. Marine Pollution Bulletin. 49, 740-751.

Wilson, R.D., Mackay, D.M. and Scow, K.M., 2001. In situ MTBE biodegradation supported by diffusive oxygen release. Environmental Science Technology. 36(2), 190–199.

Xin, B.P., Wu, C.H., Wu, C.H. and Lin, C.W., 2013. Bioaugmented remediation of high concentration BTEX-contaminated groundwater by permeable reactive barrier with immobilized bead. Journal of Hazardous Materials. 244-245, 765-772.

Yang, X., Fan, L.T. and Erickson, L.E., 1995. A conceptual study on the bio-wall technology: feasibility and process design. Remediation. 6(1), 55–67.

Yeh, C.H., Lin, C.W. and Wu, C.H., 2010. A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: microbial community distribution and removal efficiencies. Journal of Hazardous Materials. 178(1–3), 74–80.

Yerushalmi, L., Manuel, M. and Guiot, S., 1999. Biodegradation of gasoline and BTEX in a microaerophilic biobarrier. Biodegradation. 10(5), 341–352.

Zhang, L., Zhang, C., Cheng, Z., Yao, Y. and Chen, J., 2013. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by the bacterium Mycobacterium cosmeticum byf-4. Chemosphere. 90, 1340-1347.

Environmental Sciences Vol. 18/ No. 2/ Summer 2020

151-164

Application of calcium peroxide nano-powder in a bio-barrier for remediation of groundwater oil pollution

Kamal Khodaei,[1*] Hamid Reza Nassery,[2] Hadi Tabani[1] and Zahra Kazemizadeh[1]

[1] Environmental Geology Department, Research Institute of Applied Sciences, ACECR, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

[2] Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2019.12.01 Accepted: 2020.01.22

Khodaei, K., Nassery, H.R., Tabani, H. and Kazemizadeh, Z., 2020. Application of calcium peroxide nano-powder in a bio-barrier for remediation of groundwater oil pollution. Environmental Sciences. 18(2): 151-164.

Introduction: Groundwater pollution occurs during refining processes, transportation, storing, and distribution of oil products. Most of the oil components are insoluble in water, however, there are some components such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (known as BTEX) that are soluble in groundwater. These compounds are carcinomic and categorized as very dangerous pollutants. Permeable bio-barrier (PBB) technologies are extensively used to remove groundwater oil pollution. However, providing oxygen to improve the bioremediation efficiency in groundwater is a challenge. This research aimed to test the application of calcium peroxide nano-particles to provide more dissolved oxygen in a permeable bio-barrier.

Material and methods: *Pseudomonas* sp. BTEX-30 strain isolated from polluted groundwater around Tehran's oil refining area was used to establish the permeable bio-barrier. Bioremediation kinetics and environmental conditions required for optimum bioremediation of bacteria were evaluated. Calcium peroxide nanoparticles have been synthesized and used for increasing the dissolved oxygen in groundwater. Bio-barrier was simulated using a glass column and Ottava sand as a porous media. The inflow rate was 0.5 ml/s with different toluene concentration for 16 days. Water samples from the inlet and outlet of the bio-barrier were taken during the test and analyzed using GC for defining the toluene concentration. Fate and transport processes in bio-barrier have been simulated by numerical models.

Results and discussion: There were no significant differences in the toluene concentration between inlet and outlet on day one. Differences in toluene concentration between inlet and outlet started from day two. Bio-barrier showed a good response to increasing and decreasing in inlet concentration stresses after nine days. According to

*Corresponding Author. *Email Address*: khodaei@acecr.ac.ir

the results, PBB showed the best performance at 30 ppm concentration of inlet. The calculated concentration of toluene by the PBB numerical model showed a very good correlation in most stress periods.

Conclusion: PBB showed a very good performance for biodegradation of toluene by using calcium peroxide nanoparticles as an oxygen releasing compound.

Key words: Groundwater bioremediation, Calcium peroxide, Permeable bio-barrier.