

بررسی تجزیه زیستی نفت کوره سنگین توسط مدل‌های سینتیکی و معادله جدید سه پارامتری

علیرضا چکشیان خراسانی^۱، منصور مشرقی^۲، سهیلا یغمایی^۳

پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۴

دریافت: ۹۱/۰۴/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: مدل‌سازی و تعیین روابط ریاضی برای محاسبه و پیش‌بینی یک فرایند زیستی از کاربردهای مهم مهندسی زیستی محسوب می‌شود. هدف از این مطالعه تعیین معادلات مناسب و دقیق برای توضیح تغییرات مختلف در فرایند تجزیه زیستی نفت کوره سنگین از طریق بررسی مدل‌های سینتیکی و معادله سه پارامتری Ch است.

روش بررسی: برای ارائه یک رابطه دقیق و نسبتاً کامل از دو شرایط فرایندی متفاوت استفاده شد که در آن از باکتری‌های بومی جدا شده از محیط استفاده گردید. آزمایش‌ها طی ۱۰ روز انجام شد و نمودارهای رشد میکروبی، تغییرات غلظت مازوت، تغییرات pH و پتانسیل الکتریکی محیط رسم گردید. با برازش داده‌های حاصل روی مدل‌های سینتیکی و رابطه Ch میزان دقت و ثوابت آنها بدست آمد.

یافته‌ها: نتایج نشان دادند مدل‌های سینتیکی توانایی ارائه یک رابطه دقیق و مناسب برای شرایط مختلف را نداشته‌اند. از طرفی معادله Ch با ارائه معادلات بسیار دقیق توانست علاوه بر تغییرات مازوت، تغییرات pH و پتانسیل الکتریکی محیط را نیز براساس گذر زمان و رشد میکروبی به خوبی توضیح دهد.

نتیجه‌گیری: رابطه Ch به دلیل استفاده از دو متغیر در محاسبه متغیر سوم و انتخاب صحیح متغیرها توانست در شرایط متفاوت تغییرات مختلفی در تجزیه زیستی مازوت را در قالب روابط ریاضی توضیح دهد. همچنین می‌توان انتظار داشت که در آینده این رابطه بتواند پدیده‌های گوناگون دیگری را نیز بررسی نماید.

واژگان کلیدی: سینتیک، معادله سه پارامتری، تجزیه زیستی، مازوت، میکروارگانیسم بومی

۱- (نویسنده مسئول): کارشناس ارشد مهندسی بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
alireza.chackoshian@gmail.com

۲- دکترای میکروبیولوژی، دانشیار گروه تحقیقات سلولی و مولکولی پژوهشکده فناوری زیستی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

مقدمه

مازوت باقیمانده تقطیر نفت خام است که معمولاً به خاطر وجود ترکیبات هیدروکربنی سنگین دارای گرانش بالا است و به سختی تجزیه می‌شود (۱). تجزیه زیستی مشتقات نفتی در محیط‌های آلوده موثرتر، قویتر و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر از روش‌های فیزیکی و شیمیایی است. عوامل متعددی بر روی میزان تجزیه زیستی ترکیبات نفتی تأثیر می‌گذارند. از جمله این عوامل می‌توان به عواملی مانند اکسیژن، موجودات زنده، نیتروژن، فسفر، دما و pH اشاره کرد (۲). درک عوامل و شرایط تأثیرگذار بر میزان تجزیه زیستی برای تعیین راهبردهای اساسی به منظور طراحی سیستم‌های زیست‌سالم‌سازی دارای اهمیت خاصی است (۳). متناسب با نوع ماده مورد نظر و فرایندی که باید انجام شود می‌توان میکروارگانیسم خاصی را از محیطی جدا کرد که دارای شرایطی باشد که بتواند ماده مورد نظر را طی فرایند خواسته شده تغییر دهد (۴). در سامانه غذایی رشد میکروبی کم بودن مواد معدنی مانند منابع فسفر و نیتروژن، آهن و غیره نسبت به هیدروکربن‌ها نامناسب است (۵و۶). هر چند منابع فسفر و نیتروژن ممکن است باعث محدود کردن اثرات زیست‌تخریبی هیدروکربن‌ها نیز شود (۷). میزان شوری متناسب با نوع باکتری و نوع هیدروکربن می‌تواند باعث افزایش سرعت تجزیه زیستی یا کاهش آن شود (۸و۹). مدل‌سازی ریاضی و شبیه‌سازی فرایندها می‌تواند با کاهش تعداد آزمایش‌های مختلف برای طراحی یک فرایند، ابزاری تأثیرگذار در طراحی و گسترش فرایندها به شمار آید (۱۰و۱۱). مدل‌های سینتیکی زیستی برای پیش‌بینی فعالیت‌های زیستی در یک سامانه و قانونمند کردن این رفتارها طراحی می‌شوند تا بتوان با بررسی پارامترهای مختلف سینتیکی و نمودارهای سرعت رسم شده بر اساس نتایج واقعی و کنترل شده، آنها را برای حصول نتایج مطلوب بهینه ساخت (۱۲و۱۳). بنابراین شناخت کافی از سینتیک رشد میکروبی و سینتیک تجزیه مواد مورد نظر برای مدل‌سازی سینتیکی زیستی ضروری است (۱۴). تاکنون مدل‌های سینتیکی زیستی ساده و پیچیده‌ای پیشنهاد شده‌اند که معمولاً هر یک از آنها با شرایط خاصی سازگاری دارند و مناسب فرایند ویژه‌ای خواهند بود. در این میان مدل مونود (Monod، سال ۱۹۴۹) ساده‌ترین

مدلی است که تاکنون ارائه شده و مدل‌های دیگر مانند مدل موزر (Moser، سال ۱۹۵۸)، مدل وب (Webb، سال ۱۹۶۳)، مدل آیب (Aiba، سال ۱۹۶۸)، مدل هالدن (Haldane، سال ۱۹۶۸)، مدل یانو و کوگا (Yano & Koga، سال ۱۹۶۹)، مدل تیسیر (Teissier، سال ۱۹۷۰) و مدل لون اشپیل (Levenspiel، سال ۱۹۸۰) رفتار سینتیکی سامانه‌های زیستی پیچیده‌تری را توضیح می‌دهند (۱۵و۱۶). مدل‌های سینتیکی مختلفی برای زیست‌تخریب برش‌های مختلف نفتی بررسی شده‌اند (۱۲) ولی تاکنون مدل‌سازی سینتیکی بر روی سامانه تجزیه و شکست زیستی مازوت انجام نشده است. از طرفی رابطه‌ای که قابلیت بررسی تغییرات مختلف یک سیستم را داشته باشد تاکنون گزارش نشده است. رابطه Ch به عنوان یک معادله عمومی قابلیت‌های مختلفی در بررسی سیستم‌های زیستی و اندازه‌گیری خواص مواد از خود نشان داده است (۱۷-۱۹) که می‌توان از آن برای بررسی و محاسبه تغییرات موجود در فرایند تجزیه زیستی مازوت استفاده کرد.

هدف از این مطالعه بررسی تجزیه زیستی مازوت با بکارگیری مدل‌های سینتیکی ساده و پیچیده؛ و همچنین معادله سه پارامتری جدید Ch است که علاوه بر توانایی برازش تغییرات مازوت، قابلیت برازش تغییرات pH و پتانسیل الکتریکی را داشته است. برای رسیدن به این هدف، سویه‌های بومی باکتری جدا شده از منابع طبیعی آلوده به ترکیبات نفتی مورد استفاده قرار گرفتند. تجزیه مازوت در دو سیستم متفاوت آزمایشی انجام شد. و در نهایت، نتایج حاصل توسط مدل‌ها و معادله Ch بررسی شدند.

مواد و روشها

میکروارگانیسم

میکروارگانیسم‌های استفاده شده در این مطالعه باکتری‌های NO4 (*Enterobacter cloacae* BBRC10061) و NO3 جدا شده از خاک آلوده به فاضلاب‌های نفتی و گازوئیل شرکت اتوبوسرانی واقع در شهر مشهد و باکتری‌های NG2 و PG1 جدا شده از خاک نزدیک مخزن گازوئیل در شهر مشهد بوده‌اند. دو باکتری NO4 و NO3 میله‌ای و گرم منفی بوده که باکتری NO4 در مرکز تحقیقاتی مهندسی

بنابراین برای تغییر در رشد باکتری‌ها در آزمایش ۱ گلوکز اضافه شده ولی در آزمایش ۲ حذف شده است. با توجه به حذف گلوکز از رژیم غذایی باکتری‌ها در آزمایش ۲، میزان فسفات و آمونیم که به عنوان ترکیبات سازنده در رشد باکتری‌ها بسیار موثراند در آزمایش ۱ کمتر از آزمایش ۲ قرار داده شد تا بتوان فعالیت‌های میکروبی کاملاً متفاوتی را ایجاد کرد.

محیط‌های معدنی اولیه تشکیل شده از ترکیب $0.1 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، 0.1 g CaCl_2 ، $0.1 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و 1 g نمک دریایی در 1 L آب مقطر که در بیوراکتورهای لوله‌ای (لوله‌های پایه‌دار سانتریفیوژ) با حجم 50 mL توزیع شده‌اند. سپس محیط‌های معدنی اولیه براساس جدول ۱ تکمیل شدند و با افزودن 2000 ppm (0.1 g) در 50 mL (مازوت به بیوراکتور، محیطها توسط اتوکلاو استریل شدند. شاهد‌ها برای آزمایش‌ها شامل تمام اجزا به جز مازوت است. میکروارگانیزم‌های مورد نظر در شرایط کاملاً استریل به بیوراکتورها تلقیح شدند. برای آزمایش ۱ میزان OD_{600} 0.16 و برای آزمایش ۲ میزان OD_{600} 0.172 (به‌طور مساوی از هر باکتری) تلقیح باکتری انجام شد. در تمام آزمایش‌ها، شیکرانکوباتور به مدت 10 روز در دمای 33°C و دور 160 rpm راه‌اندازی شد. آزمایش‌ها با دوبر تکرار انجام شده‌اند. دمای انتخاب شده براساس آزمایش‌های دمایی انجام شده بر روی باکتری‌های مورد مطالعه تعیین شده است و دمای 33°C دمای بهینه برای فعالیت این باکتری‌ها است.

بیوشیمی و محیط‌زیست دانشگاه صنعتی شریف (BBRC) نگهداری می‌شود. باکتری‌های NG2 و PG1 به ترتیب کروی گرم مثبت و میله‌ای گرم منفی بوده‌اند.

طراحی آزمایش‌ها و شرایط فرایندی

بررسی و مطالعه سینتیکی یک فرایند توسط مدل‌های ریاضی زمانی با ارزش هستند که مدل‌ها بتوانند یک فرایند در شرایط مختلف را توجیه نمایند. بنابراین در این مطالعه دو محیط کاملاً متفاوت برای تجزیه مازوت آماده شد. با توجه به اینکه تجزیه زیستی مازوت تابع عوامل مختلفی می‌تواند باشد، دو محیط کاملاً متفاوت از نظر عوامل موثر تهیه شد. اولین عامل موثر کاتالیزهای زیستی واکنش یا همان باکتری‌ها هستند که با تغییر دادن آن می‌توان بر سرعت تجزیه تاثیر گذاشت. باکتری خالص برای آزمایش ۱ و مخلوط باکتری‌ها برای آزمایش ۲ انتخاب شدند. عوامل دیگر نیز به دلیل تاثیرگذار بودن بر روی عملکرد باکتری‌ها باید متفاوت انتخاب شوند. تعیین pH‌های مختلف در بازه فعالیت باکتری‌ها علاوه بر تغییر سرعت تجزیه نباید سبب مختل شدن فعالیت باکتری‌ها شود؛ به همین دلیل در محدوده خنثی که باکتری‌ها توانایی رشد دارند، pH اسیدی برای آزمایش ۱ و pH قلیائی برای آزمایش ۲ انتخاب گردید. توئین ۸۰ به عنوان ماده‌ای که توانایی حل کردن مازوت را در آب دارد، باعث تغییر سرعت تجزیه می‌شود و تغییر دادن مقدار آن باعث ایجاد اختلاف در شرایط محیطی باکتری‌ها می‌شود. گلوکز به عنوان منبع کمکی کربن سبب افزایش رشد باکتری‌ها می‌شود،

جدول ۱: آزمایش‌های طراحی شده و شرایط فرایندی

شماره آزمایش	کمیت‌های تنظیم شده					
	باکتری	pH	توئین ۸۰	گلوکز	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	آمونیم سولفات
۱	NO4	۶/۸	۲ g/L	۴ g/L	۱ g/L	۳ g/L
۲	NO4, NO3, NG2, PG1	۷/۳	۱ g/L	۰ g/L	۹ g/L	۹ g/L

کلروفورم در زیر قرار گرفته و محیط معدنی در بخش بالایی بیوراکتور قرار می‌گیرد. بخش معدنی که عاری از مازوت و ترکیبات آلی حاصل از تجزیه مازوت است را خالی کرده و فاز آلی جداسازی می‌شود. اکنون با نمونه‌گیری از فاز آلی و رقیق‌سازی نمونه تا حد امکان با حلال کلروفورم و خواندن جذب آن در طول موج $\lambda = 450 \text{ nm}$ در مقابل شاهد با دستگاه

سنجش دستگاهی

برای سنجش میزان مازوت از روش کدورت‌سنجی با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل S2000 UV/VIS ساخت شرکت WPA استفاده شد. به هر بیوراکتور 3 mL کلروفورم اضافه و آنقدر بیوراکتور همزده می‌شود تا کل مازوت در کلروفورم حل شود. پس از حل شدن کامل مازوت، فاز آلی شامل مازوت و

مدل‌های سینتیکی

اصولاً برای فرایندهای زیستی مدل‌های مختلفی ارائه می‌شود. بسته به نوع فرایند و متغیر مورد نظر که توسط مدل باید پیش‌بینی شود، نوع و شکل مدل نیز متفاوت است. برای فرایندی مانند تجزیه زیستی مازوت معمولاً از مدل‌های سینتیکی استفاده می‌شود. این مدل‌ها می‌توانند ساده و یا پیچیده باشند. از طرفی با ترکیب کردن این معادلات می‌توان به مدل‌های جدیدی دست پیدا کرد. بعضی از مدل‌های سینتیکی ساده و ترکیبی در جدول ۲ آورده شده است.

اسپکتروفتومتر، جذب نمونه اصلی بدست می‌آید. غلظت مازوت نمونه اصلی نیز بر اساس نمودار استاندارد غلظت-جذب مازوت حاصل می‌شود. برای سنجش میزان میکروارگانیسم‌های موجود از بیوراکتور مورد نظر، نمونه گیری کرده و جذب نمونه در طول موج $\lambda = 600 \text{ nm}$ در مقابل شاهد خوانده شد و عدد نشان داده شده توسط اسپکتروفتومتر به عنوان دانسیته نوری (OD_{600}) ثبت گردید. از طریق نمونه‌گیری از محیط واکنش میزان pH و اختلاف پتانسیل الکتریکی محیط توسط دستگاه pH متر (مدل ۳۰۲۰، Jenway) اندازه‌گیری گردید.

جدول ۲: تعدادی از مدل‌های سینتیکی زیستی ساده و ترکیبی

مدل	معادله	مرجع	مدل	معادله	مرجع
Monod	$r_s = r_{s \max} \frac{S}{K_s + S}$	(۲۰)	Aiba et al. & Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(e^{-\frac{S}{K_i}}\right)}{1 + K_s(S^{-\lambda})}$	همین مطالعه
Aiba et al.	$r_s = r_{s \max} \frac{S(e^{-\frac{S}{K_i}})}{K_s + S}$	(۲۱)	Aiba et al. & Contois, Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(e^{-\frac{S}{K_i}}\right)}{1 + \beta x(S^{-\lambda})}$	//
Webb	$r_s = r_{s \max} \frac{S\left(1 + \frac{S}{K_1}\right)}{K_s + S + \frac{S^2}{K_1}}$	(۲۲)	Webb & Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(1 + \frac{S}{K_i}\right)}{1 + K_s(S^{-\lambda}) + \frac{S^2}{K_1}}$	//
Levenspiel	$r_s = r_{s \max} \frac{S\left(1 - \frac{S}{K_1}\right)}{K_s + S}$	(۲۳)	Webb & Contois, Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(1 + \frac{S}{K_i}\right)}{1 + \beta x(S^{-\lambda}) + \frac{S^2}{K_1}}$	//
Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{1}{1 + K_s(S^{-\lambda})}$	(۲۴)	Levenspiel & Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(1 - \frac{S}{K_i}\right)}{1 + K_s(S^{-\lambda})}$	//
Contois	$r_s = r_{s \max} \frac{S}{\beta x + S}$	(۲۵)	Levenspiel & Contois, Moser	$r_s = r_{s \max} \frac{\left(1 - \frac{S}{K_i}\right)}{1 + \beta x(S^{-\lambda})}$	//

کونتویز (mg L^{-1})، λ ثابت مدل موزر (بدون بعد) و ζ ثابت مدل‌های ترکیبی (بدون بعد) هستند.

معادله سه پارامتری

رابطه Ch از یک بخش دیفرانسیلی که به شکل عدد بی بعد Ch تعریف شده و یک چند جمله‌ای از درجه n تشکیل شده

که در آن S غلظت مازوت (ppm)، r_s سرعت تجزیه سوبسترا ($\text{mg L}^{-1} \text{ day}^{-1}$)، حداکثر سرعت تجزیه سوبسترا ($\text{mg L}^{-1} \text{ day}^{-1}$)، x دانسیته نوری میکروبی (بدون بعد)، K_1 ثابت بازدارندگی (mg L^{-1})، K_s ثابت نیمه اشباع سوبسترا (mg L^{-1})، K_1 ثابت بازدارندگی (mg L^{-1})، β ثابت مدل

• چند جمله‌ای Ch تابع رشد میکروبی نیست؛ بنابراین بدون تغییر از انتگرال خارج می‌شود.
با استفاده از ابزار Solver در نرم افزار Excel مدل‌های سینتیکی و معادله Ch به صورت عددی حل شده و براساس حداقل کردن مربعات خطا بین داده‌های تجربی و محاسبه شده، ثابت‌های مدل‌های سینتیکی و معادله Ch بدست آمد. با توجه به محاسبات انجام شده و برازش داده‌ها روی معادلات، میزان نزدیکی نتایج حاصل از معادلات به نتایج تجربی با محاسبه ضریب همبستگی (R^2) مشخص شد.

یافته‌ها

نتایج حاصل از مدل‌های سینتیکی

باتوجه به جدول ۳، مدل‌های سینتیکی غیر ترکیبی به جز مدل Contois توانسته‌اند داده‌هایی نزدیک به داده‌های تجربی تولید کنند. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود متفاوت بودن شرایط فرایند در دو آزمایش سبب شده که تغییرات رشد میکروبی و در نتیجه عملکرد آنها در تجزیه زیستی مازوت متفاوت باشد. بنابراین طبیعی است که مدل‌های سینتیکی نیز براساس این رفتارهای متفاوت پاسخ‌های متفاوتی داشته باشند. مدل‌های غیر ترکیبی آزمایش ۱ را بهتر برازش کرده؛ اگرچه مدل Contois آزمایش ۲ را با دقت بیشتری مدل می‌کند ولی در کل نمی‌تواند مدل مناسبی برای این دو آزمایش تلقی شود. از طرفی در مدل‌های ترکیبی که هر یک از مدل‌ها تاثیر خود را می‌گذارند، مدل Contois نیز تاثیر نامناسب خود را داشته و مدل‌های ترکیبی شامل این مدل از دقت کمتری بهره برده‌اند. در مجموع مدل‌های ترکیبی برای آزمایش ۲ مناسب‌تر از آزمایش ۱ بوده؛ زیرا ضرایب همبستگی محاسبه شده برای آزمایش ۲ نسبت به مدل‌های غیر ترکیبی بالاتر بوده و برای آزمایش ۱ برعکس این اتفاق روی داده است. پس مدل‌های ترکیبی می‌توانند به عنوان مدل‌های جدید بعضاً تاثیر مثبت یا منفی در مدل‌سازی یک پدیده از خود نشان دهند. به طور کلی نتایج حاصل از برازش داده‌ها توسط مدل‌های سینتیکی نشان داد که این مدل‌ها توانسته‌اند تجزیه زیستی مازوت را در شرایط متفاوت با دقت بالایی مدل‌سازی نمایند.

است. بخش دیفرانسیلی نشان دهنده تغییرات ویژه پدیده به تغییرات ویژه پدیدآورنده اصلی است که در اینجا غلظت مازوت، pH و پتانسیل الکتریکی به عنوان کمیت‌هایی که توسط رشد میکروبی تحت تاثیر است و تغییرات آن براساس تغییرات دانسیته نوری باکتری خلق می‌شود، تعریف شده است. اما در سیستم تجزیه زیستی مازوت، عامل زمان به عنوان عامل فرعی در پدید آوردن تغییرات سیستم موثر است. بنابراین عدد بیعد Ch باید توسط معادله‌ای به تغییرات زمان مرتبط شود. از این رو یک چند جمله‌ای با متغیر زمان تعریف شده است که بسته به پیچیدگی سیستم می‌تواند بر حسب درجات مختلفی تعریف شود. ضرایب چند جمله‌ای تابعی از شرایط سیستم است و به صورت تجربی محاسبه می‌شود. این فرمول توسط رابطه ۱ ارائه شده است.

$$\frac{dY/Y}{dx/X} = Ch(t) = \sum_0^n A_n t^n \quad (1)$$

که در آن t زمان (روز)، A_n ضرایب رابطه، Y کمیت مورد اندازه‌گیری و X دانسیته نوری میکروبی (بدون بعد) است. بکارگیری فرمول به صورت دیفرانسیلی دشوار است؛ به همین دلیل با توجه به فرضیات رابطه از طرفین معادله انتگرال‌گیری شده و فرمول Ch به صورت رابطه ۲ نوشته می‌شود. که در آن c ثابت انتگرال‌گیری است. در این مطالعه از رابطه ۲ به عنوان معادله Ch استفاده شده است.

$$\int \frac{dY}{Y} = Ch(t) \int \frac{dX}{X} \quad (2)$$

$$\ln(Y) = \ln(X) \sum_0^n A_n t^n + c$$

رابطه Ch براساس فرضیاتی ارائه شده است که عبارتند از:

- گذشت زمان می‌تواند بر کمیت مورد نظر موثر یا بی‌اثر باشد.
- تغییرات رفتاری کمیت‌های سیستم مورد نظر از درجه ۴ است.
- در صورت صفر شدن لگاریتم طبیعی دانسیته میکروبی، این فرمول تعریف نمی‌شود.

جدول ۳: ضریب همبستگی (R^2) بین نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل های سینتیکی

مدل	آزمایش ۱	آزمایش ۲	مدل	آزمایش ۱	آزمایش ۲
Monod	۰/۹۷	۰/۹۱	Aiba et al. & Moser	۰/۹۷	۰/۹۲
Aiba et al.	۰/۹۷	۰/۹۱	Aiba et al. & Contois, Moser	۰/۹۳	۰/۸۶
Webb	۰/۹۷	۰/۹۱	Webb & Moser	۰/۹۶	۰/۹۲
Levenspiel	۰/۹۷	۰/۹۱	Webb & Contois, Moser	۰/۷۷	۰/۸۸
Moser	۰/۹۷	۰/۹۱	Levenspiel & Moser	۰/۹۷	۰/۹۱
Contois	۰/۷۲	۰/۸۹	Levenspiel & Contois, Moser	۰/۹۷	۰/۹۱

نتایج حاصل از معادله سه پارامتری

باتوجه به ناکارآمد بودن مدل های سینتیکی در توضیح تجزیه زیستی نفت کوره سنگین از رابطه توانمند Ch استفاده شد. تفاوت عمده بین این معادله با مدل های سینتیکی سه پارامتری بودن آن و قابلیت برازش تغییرات مختلف در محیط آزمایش است. در همین راستا تغییرات مازوت، تغییرات pH و تغییرات پتانسیل الکتریکی محیط براساس تغییرات رشد میکروبی و گذر زمان بدست آمد. شکل های ۱، ۲ و ۳ میزان دقت و نزدیکی داده های محاسبه شده با داده های تجربی را به خوبی نشان می دهند و ضرایب همبستگی محاسبه شده نیز شکل ها را تایید می کنند. قابل توجه است که با وجود تغییرات زیاد pH و پتانسیل الکتریکی رابطه Ch به راحتی و با دقت تمام داده ها را برازش کرده و براساس جداول ۴-۶، ضرایب و ثوابت معادله Ch بدست آمده است. همان گونه که

انتظار می رفت به دلیل تابعیت ثوابت معادله Ch از شرایط فرایند، این ثوابت برای دو آزمایش متفاوت بوده است. علت دقیق بودن این معادله استفاده از دو متغیر متفاوت در محاسبه متغیر سوم است. افزایش تعداد پارامترهای یک معادله معمولاً سبب افزایش دقت آن می شود. از طرفی متغیرهای وابسته باید صحیح انتخاب شوند و گرنه نمی توان انتظار داشت رابطه Ch بتواند برازش درستی از داده ها بدست دهد. با توجه به اینکه تجزیه زیستی مازوت توسط باکتری انجام می شود و اگر باکتری در محیط نباشد این واکنش اساساً انجام نمی شود؛ در نتیجه عامل اصلی در تمام تغییرات اتفاق افتاده طی فرایند تغییرات باکتری است. از طرف دیگر گذر زمان عامل دیگری است که تمام تغییرات تابعی از آن است. بنابراین با انتخاب زمان و تغییرات باکتری می توان اتفاقات موجود در فرایند را به خوبی بررسی و رابطه مند کرد.

جدول ۴: ثوابت رابطه Ch و ضریب همبستگی برای داده های حاصل از تجزیه مازوت

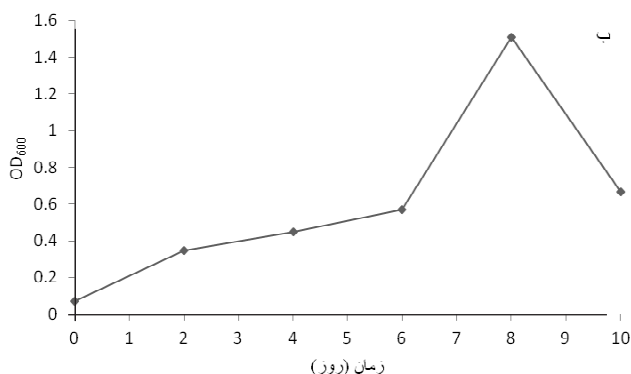
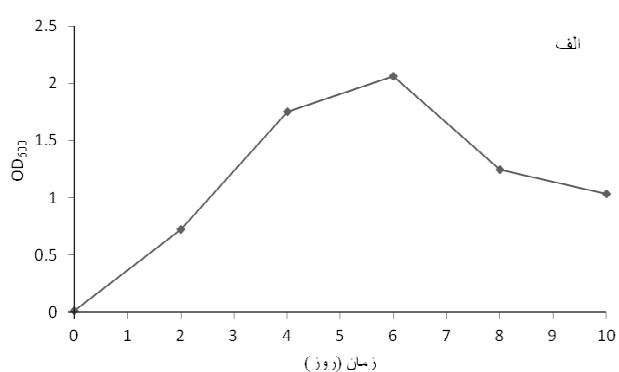
آزمایش	ثوابت						ضریب همبستگی (R^2)
	A ₄	A ₃	A ₂	A ₁	A ₀	c	
۱	-۰/۰۳	۰/۴۹	-۲/۵۹	۴/۱۲	۰/۰۶	۷/۸۵	۱
۲	۰/۰۰	-۰/۰۱	۰/۰۶	-۰/۱۲	-۰/۲۱	۷/۰۶	۱

جدول ۵: ثوابت رابطه Ch و ضریب همبستگی برای داده های حاصل از تغییرات pH در محیط

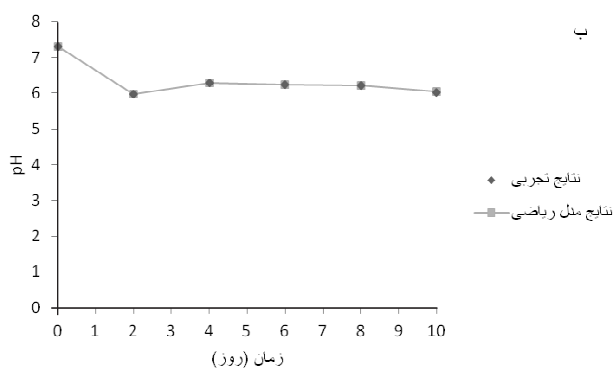
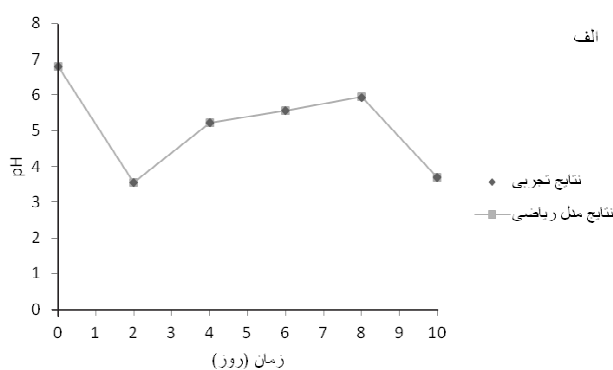
آزمایش	ثوابت						ضریب همبستگی (R^2)
	A ₄	A ₃	A ₂	A ₁	A ₀	c	
۱	-۰/۰۴	۰/۷۳	-۴/۰۳	۶/۸۶	۰/۰۷	۲/۱۹	۱
۲	۰/۰۰	۰/۰۱	-۰/۰۷	۰/۱۴	-۰/۰۷	۱/۸۱	۱

جدول ۶: ثوابت رابطه Ch و ضریب همبستگی برای داده‌های حاصل از تغییرات پتانسیل الکتریکی در محیط

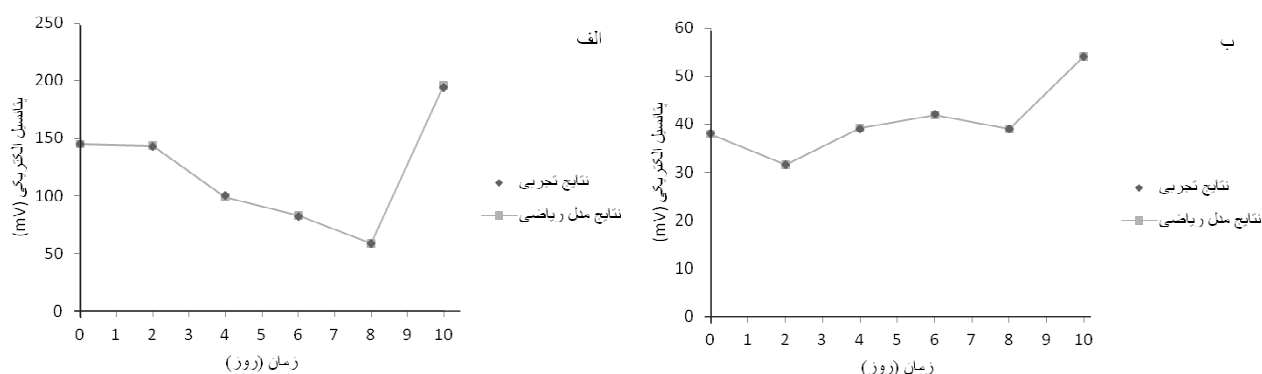
آزمایش	ثوابت						ضریب همبستگی (R^2)
	A_4	A_3	A_2	A_1	A_0	c	
۱	۰/۱۲	-۲/۰۸	۱۱/۲۳	-۱۸/۵۳	-۰/۵۸	۲/۵۹	۱
۲	۰/۰۰	۰/۰۳	-۰/۱۸	۰/۳۷	۰/۰۳	۳/۷	۱



شکل ۱: رشد میکروبی و تغییرات مازوت طی تجزیه زیستی مازوت: الف) رشد میکروبی در آزمایش ۱ ب) رشد میکروبی در آزمایش ۲ پ) تغییرات مازوت در آزمایش ۱ ت) تغییرات مازوت در آزمایش ۲



شکل ۲: تغییرات pH محیط طی تجزیه زیستی مازوت: الف) تغییرات pH در آزمایش ۱ ب) تغییرات pH در آزمایش ۲



شکل ۳: تغییرات پتانسیل الکتریکی محیط طی تجزیه زیستی مازوت: الف) تغییرات پتانسیل الکتریکی در آزمایش ۱ ب) تغییرات پتانسیل الکتریکی در آزمایش ۲

بحث

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۳، توانایی مدل‌ها بر اساس دو آزمایش تغییر کرده و برای هر یک متفاوت از دیگری است. طبیعتاً شرایط حاکم بر فرایندها سبب تحول در رفتار فرایندها شده است؛ بنابراین رفتارهای این دو آزمایش کاملاً با هم متفاوت بوده و به همین علت مدل‌های مورد نظر نیز پاسخ‌های متفاوتی برای هر یک از آنها ارائه داده‌اند. در نتیجه مدلی که بتواند تجزیه زیستی مازوت را در تمام این شرایط مختلف به خوبی پیش‌بینی نماید، مدلی است که قابل اعتماد بوده و می‌تواند تجزیه زیستی مازوت را در هر حالتی قانونمند نماید؛ هر چند نتایج نشان می‌دهند هیچ یک از مدل‌ها نتوانسته‌اند این دو فرایند را با همبستگی بسیار بالا پیش‌بینی نمایند. تجزیه زیستی ترکیبات هیدروکربنی مختلفی توسط مدل‌های سینتیکی به خوبی پیش‌بینی شده است. مدل میکائیلیس-متن تجزیه ترکیبات آروماتیکی توسط مخلوطی از باکتریهای رشتهای را به خوبی بررسی کرده است (۲۶). تجزیه ۴-کلروفنل توسط *Arthrobacter chlorophenolicus* از مدل سینتیکی ادوارد (۱۵)، تجزیه فنل توسط سویه‌های باکتریایی (۱۴ و ۲۷) و مخلوط میکروبی (۲۸)، تجزیه ۴-آمینو بنزن سولفونات (۲۹) و تجزیه TNT توسط *Pseudomonas putida* (۳۰) از مدل سینتیکی هالدن پیروی می‌کنند. تجزیه هوازی پساب کارخانه روغن زیتون توسط مدل کونتویز بررسی شده است (۳۱). تجزیه زیستی فنانترن به خوبی توسط مدل‌های خطی مرتبه ۱، ۲ و ۳ پیش‌بینی شده است و در این بین مدل مرتبه ۳ بهتر از

مدل‌های دیگر بوده است (۳۲). زیست‌درمانی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی نیز در سامانه توده‌ای خاک توسط مدل سینتیکی مرتبه اول پیش‌بینی شده است (۱۲). بنابراین کارایی مدل‌های سینتیکی در توضیح فرایند تجزیه بعضی هیدروکربن‌ها قابل قبول بوده ولی مازوت بدلیل پیچیدگی فرایند تجزیه ناشی از هیدروکربن‌های گوناگون توسط این مدل‌ها به طور کامل مدل‌سازی نشده است. بنابراین مدل‌های سینتیکی بررسی شده به جز در مواردی، به عنوان یک مدل کامل و جامع برای فرایند تجزیه زیستی مازوت انتخاب نمی‌شوند؛ پس باید مدل‌های جدیدی ساخته شوند تا مورد بررسی قرار گیرند.

همان‌گونه که از نتایج جدول ۳ قابل دریافت است، شرایط مختلف آزمایش‌ها سبب شده است تا بعضی مدل‌ها بتوانند فرایند تجزیه زیستی مازوت را ضابطه‌مند کنند. ولی چون مدل مناسب مدلی است که بتواند در تمام شرایط یک فرایند را توضیح دهد؛ هیچ یک از مدل‌های ترکیبی شایستگی ارائه و پیش‌بینی رفتار تجزیه مازوت را ندارند. البته فرایندهایی هم هستند که به خوبی توسط مدل‌های ترکیبی پیش‌بینی شده‌اند. تولید الکل به خوبی توسط مدل‌های ترکیبی Haldane and Moser and Levenspiel, Haldane and Luong, Levenspiel و Moser and Luong توضیح داده شده است (۲۱).

به جز مدل‌های سینتیکی مدل‌های دیگری نیز هستند که بر اساس انتقال جرم مواد ساخته می‌شوند. این مدل‌ها معمولاً پیچیده‌تر و بر اساس کمیت‌ها و متغیرهای خاصی فرایند را

برای تغییرات مازوت، معادلاتی برای محاسبه pH و پتانسیل الکتریکی محیط نیز ارائه کند. بنابراین معادله Ch به عنوان یک رابطه قدرتمند توانایی ارائه روابط ریاضی مناسب برای توضیح پدیده‌های مختلف را می‌تواند داشته باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه با عنوان «تجزیه زیستی مازوت با استفاده از میکروارگانیسم‌های بومی» در مقطع کارشناسی ارشد مصوب دانشگاه صنعتی شریف به تاریخ ۱۳۹۰/۵/۱۲ و کد ۴۳۰۳۲-۰۶ است که با حمایت پژوهشکده فناوری زیستی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شده است. نویسندگان این مقاله بدین وسیله از ریاست محترم پژوهشکده فناوری زیستی دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر حمایت از این پایان‌نامه تشکر و قدردانی مینمایند.

توضیح می‌دهند. تغییرات غلظت هیدروکربن‌های آلوده‌کننده آب‌های جاری توسط روابط انتقال جرم، جذب هم‌دما و سرعت تجزیه مرتبه اول مدل‌سازی شده است. در این مدل میزان غلظت هیدروکربن‌ها بر اساس غلظت اولیه، سرعت جریان آب و مکان هیدروکربن‌ها محاسبه می‌شود (۳۳). پیچیدگی این گونه مدل‌ها سبب می‌شود استفاده و کارایی آنها نسبت به مدل‌های سینتیکی کمتر باشد؛ به همین دلیل از فرضیات ساده‌کننده‌ای استفاده می‌شود که سبب کاهش دقت مدل است. از طرفی ناتوانی مدل‌های ساده و ترکیبی سینتیکی در پیش‌بینی فرایند تجزیه مازوت نیز باعث شده است تا رابطه جدیدی برای پوشش دادن فرایند تجزیه زیستی مازوت در شرایط مختلف ارائه شود. این رابطه جدید که به صورت سه پارامتری در این مطالعه ارائه شد توانست با دقت بسیار بالایی تغییرات مازوت، pH و پتانسیل الکتریکی محیط فرایند را معادله‌سازی نماید. بنابراین با یک معادله چند جمله‌ای از درجه ۴ می‌توان پیچیده‌ترین اتفاقات زیستی را براساس پارامترهای درست انتخاب شده، بررسی و برازش نمود؛ درحالی‌که مدل‌ها و معادلات مختلف هر یک در شرایطی خاص و برای سیستم‌های مشخصی جوابگو هستند. با توجه به توانایی‌های رابطه Ch در زیست فناوری، نانو فناوری و تعیین خواص مواد (۱۷-۱۹) می‌توان انتظار داشت سیستم‌های پیچیده دیگر نیز براساس فرضیات و تعاریف تعیین شده برای معادله Ch رابطه‌مند شوند و این می‌تواند دستاوردی بزرگ در محاسبه و برازش پدیده‌های گوناگون در زمینه‌های مختلفی محسوب شود.

نتیجه‌گیری

تجزیه مازوت توسط باکتری‌های بومی فرایند پیچیده‌ای است که با مدل‌سازی آن می‌توان رابطه‌ای برای محاسبه و تخمین تغییرات موجود در فرایند بدست آورد. مدل‌های سینتیکی مختلفی برای مدل‌سازی استفاده شد ولی هیچ یک نتوانستند تجزیه مازوت در شرایط متفاوت را به خوبی بررسی نمایند. از طرفی ترکیب کردن مدل‌های سینتیکی تا حدودی مدل‌سازی فرایند را بهبود بخشید؛ اما دقت آن افزایش پیدا نکرد. استفاده از رابطه توانمند Ch توانست علاوه بر ارائه معادله مناسب

منابع

- Asghari H. Isolation and identification of hydrocarbons of mazut via extraction methods of column chromatography and high-performance liquid chromatography [dissertation]. Isfahan: University of Isfahan; 1991 (in Persian).
- Xu R, Obbard JP. Effect of nutrient amendments on indigenous hydrocarbon biodegradation in oil contaminated beach sediments. *Journal of Environment Quality*. 2003;32(4):1234-43.
- Sharma SL, Pant A. Biodegradation and conversion of alkanes and crude oil by a marine *Rhodococcus* sp. *Biodegradation*. 2001;11:289-94.
- Niehaus F, Bertoldo C, Kaehler M, Antranikian G. Extremophiles as a source of novel enzymes for industrial application. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1999;51(6):711-29.
- Guerin TF. Long term performance of a land treatment facility for bioremediation of non-volatile oily wastes. *Resources, Conservation and Recycling*. 2000;28(1-2):105-20.
- Cooney JJ. The fate of petroleum pollutants in fresh water ecosystems. In: Atlas RM, editors. *Petroleum microbiology*. New York: Macmillan; 1984.
- Leahy JG, Colwell RR. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiology Review*. 1990;54(3):305-15.
- Ward DM, Brock TD. Hydrocarbon biodegradation in hypersaline environments. *Applied and Environmental Microbiology*. 1978;35(2):353-59.
- Shiaris MP. Seasonal biotransformation of naphthalene, phenanthrene, and benzo[a]pyrene in surficial estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. 1989;55(6):1391-99.
- Law HEM, Lewis DJ, McRobbie I, Woodley JM. Model visualization for evaluation of biocatalytic processes. *Food and Bioproducts Processing*. 2008;86(2):96-103.
- Sayar NA, Chen BH, Lye GJ, Woodley JM. Modeling and simulation of a transketolase mediated reaction: Sensitivity analysis of kinetic parameters. *Biochemical Engineering Journal*. 2009;47(1-3):1-9.
- Maletić S, Dalmacija B, Rončević S, Agbaba J, Petrović O. Degradation kinetics of an aged hydrocarbon-contaminated soil. *Water, Air and Soil Pollution*. 2009;202(1-4):149-59.
- Schoenerklee M, Peev M, De Wever H, Weiss S, Reemtsma T. Micropollutant degradation in wastewater treatment: Experimental parameter estimation for an extended biokinetic model. *Water, Air and Soil Pollution*. 2010;206(1-4):69-81.
- Sahoo NK, Pakshirajan K, Ghosh PK, Ghosh A. Biodegradation of 4-chlorophenol by *Arthrobacter chlorophenicus* A6: Effect of culture conditions and degradation kinetics. *Biodegradation*. 2011;22(2):275-86.
- Agarry SE, Solomon BO. Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous *Pseudomonas* fluorescence. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2008;5(2):223-32.
- Khavarpour M, Najafpour GD, Ghoreyshi AA, Jahanshahi M, Bambai B. Biodesulfurization of natural gas: Growth kinetic evaluation. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2011;7(1):22-29.
- Chackoshian Khorasani A, Dehghani M, Mehrabani A, Mohebi A. Computation of mechanical properties of polystyrene nano composites using Ch model. *Proceedings of the National Conference on High Technologies in Chemical Industries*; 2012 May 23-24; Tehran, Iran (in Persian).
- Chackoshian Khorasani A, Mashreghi M, Yaghmaei S. Prediction of modifier factors influence on mazut biodegradation by three parameters mathematical model. *Proceedings of the National Conference on High Technologies in Chemical Industries*; 2012 May 23-24; Tehran, Iran (in Persian).
- Chackoshian Khorasani A, Yaghmaei S. A new method to predict and estimate properties of semiconductor nano particles using mathematical model. *Proceedings of the National Conference on High Technologies in Chemical Industries*; 2012 May 23-24; Tehran, Iran (in Persian).
- Monod J. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*. 1949;3:371-94.
- Arellano-Plaza M, Herrera-López EJ, Díaz-Montaño DM, Moran A, Ramírez-Córdova JJ. Unstructured kinetic model for tequila batch fermentation.

- International Journal of Mathematics and Computers in Simulation. 2007;1(1):1-6.
22. Webb JL. Enzyme and Metabolic Inhibitors. New York: Academic Press; 1963.
23. Levenspiel O. The Monod equation: A revisit and a generalization to product inhibition situations. *Biotechnology and Bioengineering*. 1980;22(8):1671-87.
24. Moser H. The Dynamics of Bacterial Populations in the Chemostat. Washington: Carnegie Institution of Washington, 1958.
25. Bailey JE, Ollis DF. *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill; 1986.
26. Bielefeldt AR, Stensel HD. Biodegradation of aromatic compounds and TCE by a filamentous bacteria-dominated consortium. *Biodegradation*. 1999;10(1):1-13.
27. Shetty KV, Verma DK, Srinikethan G. Modelling and simulation of steady-state phenol degradation in a pulsed plate bioreactor with immobilised cells of *Nocardia hydrocarbonoxydans*. *Bioprocess and Biosystem Engineering*. 2011;34(1):45-56.
28. Thomas S, Sarfaraz S, Mishra LC, Iyengar L. Degradation of phenol and phenolic compounds by a defined denitrifying bacterial culture. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2002;18(1):57-63.
29. Singh P, Mishra LC, Iyengar L. Biodegradation of 4-aminobenzenesulphonate by a newly isolated bacterial strain PNS-1. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2004;20(8):845-49.
30. Park C, Kim TH, Kim S, Lee J, Kim SW. Biokinetic parameter estimation for degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) with *Pseudomonas putida* KP-T201. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2002;94(1):57-61.
31. Benitez J, Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Ace-ro JL, Cercas V. Aerobic degradation of olive mill wastewaters. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1997;47(2):185-88.
32. Rashid Ashmagh F, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Joneidy Jafari A, Nabizadeh R. Survey of Phen-antherene biodegradation's model in contaminated soils by *Acinetobacter* SP. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):196-203 (in Persian).
33. Chapelle FH, Bradley PM, Lovley DR, Vroblesky DA. Measuring rates of biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. *Ground Water*. 1996;34(4):691-98.

Investigating Biodegradation of Heavy Fuel Oil by Kinetic Models and New Third Parametric Equation

*Ali-Reza Chackoshian Khorasani¹, Mansour Mashreghi², Soheila Yaghmaei³

¹ Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

² Cell and Molecular Research Group, Institute of Biotechnology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

³ Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: 16 July 2012 ; Accepted: 15 October 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: Modelling and specifying mathematical equations to predict and estimate a bioprocess is one of the important applications of bioengineering. Objective of this study was to identify proper and exact equations to describe various changes in biodegradation of heavy fuel oil through investigating kinetic models and third parametric equation of Ch.

Materials and Methods: To submit an exact and perfect enough statement, two different experimental conditions were used in which isolated indigenous bacteria from environment were employed. Experiments were carried out during ten days and microbial growth, mazut concentration, pH, and electric potential curves were drawn. Fitting data onto kinetic models and Ch equation resulted accuracy and their constants.

Results: We found that kinetic models were not capable to present an accurate and appropriate statement under different conditions. On the other hand, Ch equation by extending very accurate equations could satisfyingly illustrate mazut, pH, and electric potential changes based on time and microbial growth.

Conclusion: Ch equation by reason of using two variables for computation of third variable and correctly selecting variables could describe various changes in mazut biodegradation under different conditions via mathematical statements. Moreover, it is possible that this equation can be used to study other various phenomena in future.

Key words: Kinetics, Third parametric equation, Biodegradation, Mazut, Indigenous microorganism

*Corresponding Author: alireza.chackoshian@gmail.com

Tel: +98 511 8797660, Fax: +98 511 8795560, Mob: +98 935 3666908