

## حذف بیولوژیکی هیدروکربن‌ها

مهندس میترا غلامی - عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی استان زنجان

### خلاصه

امروزه هیدروکربن‌ها بعنوان آلاینده‌های محیط از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. مقادیر زیادی از هیدروکربن‌ها، از طریق مواد زائد جامد و مایع، صنایع مختلف و همچنین از طریق مبارزه با آفات، وارد محیط زیست شده و سبب ایجاد مخاطرات محیطی می‌گردند. نظر به اینکه میکروارگانیسم‌ها قادر به استفاده از هیدروکربن‌ها برای تأمین انرژی، کربن و همچنین اکسیژن بعنوان گیرنده نهایی الکترون هستند، حذف میکروبی این ماده مورد توجه قرار گرفته است.

طی چند دهه اخیر، در بهسازی میکروبی<sup>(۱)</sup> و بیوتکنولوژی<sup>(۲)</sup>، کاربرد میکروارگانیسم‌های مختلف برای حذف این آلاینده‌ها بعنوان آلوده‌کننده‌های محیط، بررسی و تابع چشمگیری نیز حاصل شده است. در این راستا بعنوان مثال می‌توان از حذف آفتکش‌های باقیمانده در محیط توسط سیانو باکترها نام برد.

در این مقاله به چگونگی متابولیسم هیدروکربن‌ها و همچنین حذف بعضی از آنها توسط میکروارگانیسم‌های مشخص، اشاره مختصری شده است.

### واژه‌های کلیدی :

ایران، زنجان، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده پیراپزشکی، هیدروکربن‌ها، بهسازی میکروبی، میکروارگانیسم هوازی و بیهوازی، آلوده‌کننده‌های محیطی و بیوتکنولوژی.

### مقدمه :

هیدروکربن‌های حلقوی یا سیکلیک (با زنجیره مسته) تقسیم‌بندی کرد. در هیدروکربن‌های زنجیری اتم‌های کربن به دنبال یکدیگر زنجیروار، (بدون شاخه یا با شاخه فرعی)، به یکدیگر پیوند دارند و دو انتهای زنجیره کربن، آزاد است. در هیدروکربن‌های حلقوی، اتم‌های کربن به صورت حلقه یا حلقه‌های متعدد، (بدون شاخه یا با شاخه فرعی)، به یکدیگر پیوند دارند.

هیدروکربن‌های زنجیری به سه دسته تقسیم می‌شوند:  
۱- آلkanها(پارافینها) مانند متان که هیدروکربن‌های سیرشدۀ نامیده می‌شوند. $(C_nH_{2n+2})$ .

به دلیل اهمیت هیدروکربن‌ها بعنوان آلوده‌کننده‌های محیط و کاربرد آن بعنوان ساپسبریت در تولید پروتئین سلول، متابولیسم هیدروکربن‌ها باید مورد توجه قرار گیرد. می‌دانیم که مواد آلی را بر حسب عنصرهای تشکیل دهنده آنها، به سه دسته کلی تقسیم می‌کنند:

۱- هیدروکربنها ۲- مواد اکسیژن‌دار مانند الکل و کربوهیدراتها ۳- مواد نیتروژن‌دار مانند پروتئین. هیدروکربن‌ها دسته‌ای از مواد آلی هستند که تنها دارای دو عنصر کربن و هیدروژن می‌باشند. فرمول کلی آنها  $C_xH_y$  می‌باشد.

هیدروکربن‌ها را از نظر وضعیت زنجیره کربنی می‌توان به دو گروه زنجیری یا خطی (با زنجیره باز) و

باکتریها و قارچ‌ها برای احتی اکسید می‌شوند. برای متابولیسم میکروبی هیدروکربنها، اکسیژن مولکولی مورد نیاز است، بنابراین تجزیه در شرایط هوایی مطلق صورت می‌گیرد. مهمترین حالت متابولیسم این ماده، اکسیداسیون گروه متیل انتهایی به الكل نوع اول می‌باشد این مرحله نیاز به اکسیژن دارد. الكل نیز توسط آنزیم‌های دی‌هیدروژناز به صورت آلدید اکسید شده، سپس به اسید چرب تبدیل می‌شود و اسید چرب نیز طی مراحل مختلفی در واکنشی تحت عنوان بتا‌اکسیداسیون تجزیه شده و تبدیل به استیل کوآنزیم A گشته، وارد چرخه کربن می‌شود. تمام هیدروکربنها زنجیری اشباع و غیراشباع از طریق این مسیر اکسید می‌گردند.

شکل ۱ مسیر تجزیه هیدروکربن آلفاتیک توسط اکسیداسیون به اسیدهای چرب را نشان می‌دهد.

۲- آلکن‌ها (آلکین‌ها) مانند اتیلن که دارای پیوند دوگانه بوده و در دسته هیدروکربن‌های سیرنشده قرار می‌گیرند. ( $C_nH_{2n}$ )

۳- آکین‌ها مانند استیلن که دارای پیوند سه‌گانه بوده و در دسته هیدروکربن‌های سیرنشده قرار می‌گیرند. ( $C_nH_{2n-2}$ )

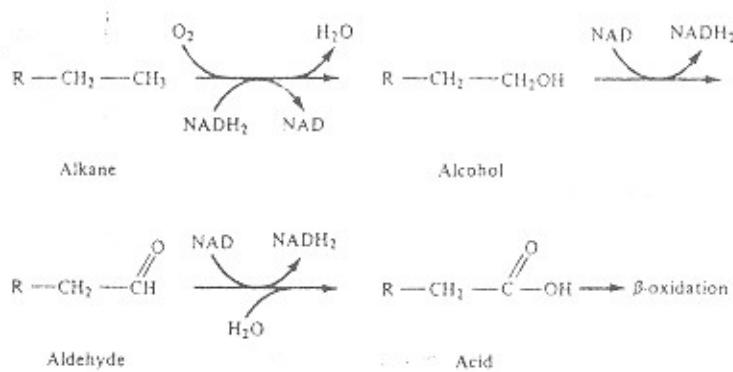
هیدروکربنها حلقوی نیز به دو دسته هیدروکربن‌های حلقوی سیرنشده و معطر تقسیم می‌شوند. هیدروکربنها حلقوی سیرنشده که فرمول کلی آنها  $C_nH_{2n}$  ( $n > 3$ ) می‌باشد، با پیشووند سیکلو که نشانه حلقوی بودن آنهاست، نامگذاری می‌شوند، مانند سیکلوهگزان.

هیدروکربنها معطر یا آرومانتیک که به عنوان بتنز (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) مشتق می‌شوند. نام دیگر بتنز، فن یا بتنزول است و بنیان آن را فنیل (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) می‌نامند.

الف- متابولیسم هوایی هیدروکربنها.

هیدروکربنها آلفاتیک، (با زنجیره مستقیم)، توسط

شکل ۱- متابولیسم یک هیدروکربن آلفاتیک توسط اکسیداسیون به اسید چرب



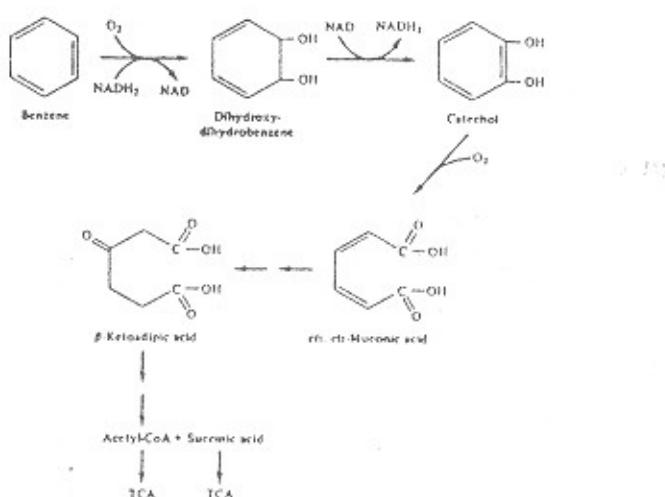
حلقه، واکنش اولیه متفاوت است، اما به هر ترتیب مولکول اکسیژن در یک یا چند واکنش آن مورد نیاز است. در بعضی موارد، گروههای

هیدروکربنها معطر، شامل بتنز و مشتقان آن، توسط شکستن حلقه و تبدیل آن به شکل اسید با زنجیره مستقیم متابولیز می‌گردند. بسته به محل قرار گرفتن

مشخص شده است، به استیل کوآنزیم A و اسید ساکسینیک که ترکیبات واسطه چرخه TCA هستند، متابولیز وارد چرخه TCA می‌گردد.

جانشین قبل از شکستن حلقه، حذف یا اکسید می‌شوند. شکستن حلقه معمولاً بین گروههای هیدروکسیل با اضافه کردن اکسیژن صورت گرفته و اسید دی کربوکسیلیک خطی تشکیل می‌شود. بنزن پس از طی مسیری که در شکل ۲

شکل ۲- متابولیسم بنزن



لوله، باید از صافی استریل عبور کنند تا از رشد میکرووارگانیسم‌ها در تانک و خطوط لوله جلوگیری به عمل آید. قارچ‌ها نیز بدليل اینکه می‌توانند در رطوبت کم زنده بمانند، در این تأسیسات ایجاد مشکل می‌کنند.

ب- متابولیسم بیهوازی هیدروکربنها هیدروکربنها بطور معمول طی متابولیسم بیهوازی تخمیر نمی‌شوند. بعضی گونه‌های باکتریایی به تنها یا با کمک هم قادر به تجزیه بیهوازی ترکیبات متواتر ایجاد می‌کنند. هم‌چنانکه هموسیکلیک مانند ترکیبات فنولیک، متیل بنزن‌ها و آمینوبنزن‌ها می‌باشند.

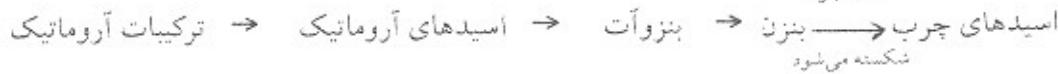
برخلاف شرایط هوازی که این ترکیب توسط اکسیژن، به مواد واسطه‌ای دی‌هیدروکسیل تجزیه می‌شوند؛ بیشتر ترکیبات آروماتیک

بیشتر هیدروکربنها میکرومولکول توسط میکرووارگانیسم‌ها به آرامی تجزیه می‌شوند. در بعضی موارد متابولیسم کامل، تنها به وسیله یک ارگانیسم صورت نمی‌گیرد. در مطالعه چنین واکنشهایی با استفاده از کشت خالص، دیده شده است که ارگانیسم به ماده غذایی دومی که بتواند بعنوان منبع کربن و احتمالاً منبع انرژی اضافی مصرف شود نیاز دارد. به چنین واکنش‌هایی کوآکسیداسیون گویند<sup>(۱)</sup>.

از مولکولهای بزرگ هیدروکربنها (ماکرومولکولها)، مولکولهایی با وزن مولکولی پائین‌تر بدست می‌آید که براحتی توسط فرایندهای میکروبی در حضور آب و اکسیژن تجزیه می‌شوند.

شایان ذکر است که وجود میکرووارگانیسم‌ها در تأسیسات ذخیره مواد سوختی و خطوط انتقال لوله‌های محتوی این مواد، ایجاد اشکال می‌نماید. بهمین دلیل این مواد قبل از ورود به مخازن و خطوط

اسیدهای چرب، اسیدهای آروماتیک به بنزوآت تبدیل می‌شوند. مسیر تجزیه به صورت زیر است:



سولفات نمی‌تواند جایگزین PCE، فرمات و نیترات گردد. علاوه بر هیدروژن، دهنده الکترونی دیگری مانند پیروات، لاکتان، فرمات و گلیسرول نیز توسط ارگانیسم استفاده می‌شود.

در محیط پیروات و PCE، محصولات اصلی تخمیر توسط این باکتری، استات، لاکتان، PH (دی کلرواتان) و  $H_2$  می‌باشد. در متناسب (۷/۳-۷/۶) و درجه ۳۰ سانتی گراد و در حضور پیروات و PCE سرعت کلرزاپی این باکتری بالا می‌رود. این ارگانیسم برای بہسازی میکروبی (۲) محیط‌های آسوده به تراکلرواتان به کار می‌رود.

TCE از طریق فرایند هوازی نیز قابل تجزیه می‌باشد. باکتریهای فعال در این مورد، در دسته گزان‌توباکترها قرار دارند. گزان‌توباکترها باکتریهای گرم منفی، کاتالاز مثبت هستند. تجزیه TCE توسط این باکتری بستگی به غلظت TCE و جرم سلولی دارد. البته باکتریهای هوازی مختلفی قادر به تجزیه TCE هستند. این باکتریهای محیط‌های حاوی هیدروکربنهای حلقوی سیرشده و آروماتیک رشد می‌کنند. از گونه‌های گزان‌توباکتر، گونه PY<sub>2</sub> قادر به تجزیه TCE، در زمانی که روی محیط حاوی پروین رشد می‌کند، می‌باشد. سمیت TCE یک مشکل اساسی در تجزیه هوازی این ترکیب است. نوع دیگری از گزان‌توباکترها، بنام گزان‌توباکتر فلاووس (۳) که از لجن رودخانه جدا می‌شود نیز می‌تواند از دی‌کلروبنزن بعنوان منبع

تحت شرایط بیهوزی به ترکیبات واسطه‌ای اسید آروماتیک نظر نیتروبنزوآت، هیدروکسی بنزووات یا فنیل استات متابولیزه می‌گردند.

قبل از احیا و شکستن حلقه بنزن و تبدیل آن به

در مرحله‌ای از این مسیرهای کاتابولیکی، کوآنزیم A گروه کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک اضافه می‌شود. این وضعیت، مسیر تبدیل آنزیماتیک اسیدهای آروماتیک به بنزوایل کوآنزیم A و در مراحل بعدی تجزیه آن توسط یک سری از باکتریها تحت شرایط بیهوزی می‌باشد. البته این باکتریها تحت شرایط هوازی نیز قادر به تجزیه بعضی ترکیبات آروماتیک می‌باشند، همچنین برای رشد، نیاز به ATP بعنوان انتقال دهنده انرژی  $Mg^{2+}$  و COASH بعنوان کوفاکتور دارند. PH مناسب برای رشد آنها بین ۸/۹-۲/۲ می‌باشد.

نوع دیگری از باکتریهای بیهوزی مطلق وجود دارد که تراکلرواتان یا پرکلرواتین PCE را به تری‌کلرواتان TCE تبدیل و آن را هم به سین ۲-۱-دی‌کلرواتان تجزیه می‌کند و از آن همراه با پیروتیت بعنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند. این باکتری دی‌هالوسپیریلیوم مولنی ورانس (۱) نامیده می‌شود. این ارگانیسم باکتری گرم منفی - اسپیرل ماریچی شکل بدون اسپور است که جزو فامیل پروتوباکترها می‌باشد. باکتری دی‌هالوسپیریلیوم قادر به ترشح کوآنزیم‌های کوئینوز، سیتوکروم b و c و کورنیویلز می‌باشد. این ارگانیسم در محیط حاوی  $H_2$  و PCE می‌تواند تجزیه بنزن را در شرایط میزان تولید سلولی آن ۱/۴ گرم پروتئین سلول در مول کلر آزاد می‌باشد. علاوه بر PCE، باکتری D.M قادر است از فرمات و نیترات بعنوان گیرنده نهایی الکترون استفاده کند.

1. Dehalospirillum Multivorans(D.M)

2. Bioremediation      3. ex.flavus

طی چندین دهه گذشته کاربرد وسیع بتنزنهای کلرینه شده منجر به رها کردن این ترکیبات در محیط شده است. بدلیل پایدار بودن بتنزنهای کلرینه شده در طبیعت، تجزیه بیولوژیکی آنها تنها فراستنی است که می‌تواند گسترش این ترکیبات را محدود سازد. استفاده از دو باکتری سودوموناس و الکالی ژنزکه ۱ و ۴ دی‌کلروبنزن را بعنوان تنها منبع کربن و انرژی مصرف می‌کنند، روشی برای کاهش این ترکیبات می‌باشد. باکتری‌های گرم مشتت مایکروب‌اکتیویتما و اکتینومیتیها نیز قادر به تجزیه ترکیبات آروماتیک می‌باشند. کار این میکروارگانیسم‌ها در بیوتکنولوژی بسیار جالب توجه است زیرا پتانسیل تجزیه بیولوژیکی بالایی دارند و همچنین بخوبی در خاک رشد می‌کنند.

یکی از باکتری‌ها که قادر به استفاده از بتنزنهای هالوژنه است، گونه *Rodococcus apiculatus* می‌باشد این گونه که به GM-14 معروف است، در خاک آلوده به کلروبنزن یافت می‌شود.

این ارگانیسم قادر به استفاده از این ترکیب بعنوان منبع انرژی و کربن می‌باشد، این گونه همچنین به طور وسیع سایستراتیت‌های هالوآروماتیک را مصرف می‌کنند. باکتری GM-14 باکتری گرم مشتت اکتینومیت است که در مقابل اسید مقاومت آن کم می‌باشد. این باکتری دارای سیکل مرفولوژیک از کوکسی و باسیل‌های کوتاه به باسیل‌های طویل و باکتری‌های رشته‌ای شاخه‌ای شکل می‌باشد.

کربن و انرژی استفاده کند. در طی تجزیه DCB، یونهای کلر، آزاد می‌شوند. این باکتری باگرفتن اکسیژن از DCB و سپس شکستن حلقه بتنز، آن را تجزیه می‌کند. این گونه تنها از DCB می‌تواند استفاده کند. سیانوباکترها نیز قادر به تجزیه هیدروکربنها اروماتیک و ترکیبات ساخته شده توسط انسان می‌شوند. سیانوباکترها میکروارگانیسم‌های فتوتروف با زندگی آزاد هستند که انرژی مورد نیاز خود را از نور خورشید و کربن مورد نیاز خود را از هوا تأمین می‌کنند. بعضی از آنها قادر به تشییت نیتروژن اتمسفریک می‌باشند.

سیانوباکترهای رشته‌ای که حاوی گونه تشییت کننده نیتروژن، هستند در سلولهای گیاهی خود، متابولیسم هوایی و بیهوازی را ادغام می‌کنند. این ارگانیسم‌ها به بطور وسیعی در بعضی اکوسیستم‌ها پراکنده‌اند؛ هتروکیست‌ها نامیده می‌شوند.

آخر از سیانوباکترها در بهسازی میکروبی آبهای سطحی بخصوص آبهای حاوی مواد شیمیایی مصنوعی بجای باکتریهای هتروتروف، که نیاز به مواد آلی غذی در محیط دارند، استفاده می‌شود. دو نوع سیانوباکتر رشته‌ای وجود دارند که قادر به تجزیه آفتکش‌های آلیفاتیک کلرینه شده یعنی لیندن و همچنین ترکیبات حلقوی معطر مانند ۴-کلروبنزوآت می‌باشند. این دو گونه آنابنا و نستوسیلیپ سپوریوم<sup>(۱)</sup> هستند. این گونه قادر به کلرزدایی بوده و اغلب می‌توانند هالوژنهای دیگر مانند ید و برم را نیز از ترکیب حذف کنند.

### مأخذ

- 1.Elefisniotis-p;Oldham-WK."Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge",Environmental Technology,Vol.15,No .8,PAGE 741-751,1994.
- 2.Elke SPIESS, and others."Degradation of 1,4-Dichlorobenzene by Xantobacter flavus 14 PI.",Applied and Environmental Microbiology,Vol.61,No.11,1995,Page 3884-3888.
- 3.MartinW.and others,"Continuous degradation of Trichloroethylene by xentobacter SP.Strain PX2 during growth on propene Applied and Environmental Microbiology ,Vol .61 ,No.8,P.2936-2942 ,1995.
- 4.Gennad-M;and others;"Utilization of Halogenated Benzenes, Phenols and Benzoates by RhodococcusOpacusGM-14.",Applied and Environmental Microbiology ,Vol .61,No.12 ,p.4191-4201,1995.
- 5.Gaudy E.;G.A;" Microbiology for environmental scientists and engineers."Mcgrow hill book company,1976.
- 6.Scholz-M and others,"Isolation and characterization of Dehalospirillum multivorans gen.nov.,a tetrachloroethene utilizing, strictly anaerobic bacterium.",Archives of Microbiology,Vol.163,No.1,p.48-56,1995.
- 7.Shirley F.and others,"Oxidative path Way for the biodegradation of nitrobenzene by comamonas sp.strainJS765."Applied and Environmental Microbiology ,Vol .6 ,No.6,p. 2308-2313,1995.
- 8.Tanya K.and C.peter wolk,"Use of filamentous cyanobacteria for biodegradation of organic pollutants.",Applied and Environmental Microbiology,Vol.61,No.1,p.234-238,1995.
- 9.Yaguchi-k and others,"Tetrachloroethylen degradation by culture suspernatant of the anaerobic bacterium,strainT.",JPN-J-Toxicol\_Environmental Health, Vol. 40,No.3,p .252- 258 ,1994.

۱. امینی حسام ، ملازدی محمدرضا،"آشنایی با مبانی شیمی"متکران، چاپ پنجم، ۱۳۷۳.
۲. سهرابی مرتضی،"زیست شیمی و زیست شناسی"دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، چاپ اول، ۱۳۷۴.