مروری بر بهره‌گیری از روش‌های زیستی به منظور تصفیه فاضلاب صنعت چرم‌سازی

یونس عبداللهی مفرد[۱]، محمد زندیه[۲]، سهیلا یغمایی[۳*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۶/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۹

پیام‌نگار: yaghmaei@sharif.edu

چکیده

فاضلاب چرم‌سازی حاوی مقادیر زیادی کربن، نیتروژن، فلزات سنگین، چون کرم و مواد شیمیایی سمی است. از این رو، در صورتی که بدون تصفیه وارد محیط زیست شود، پیامدهای زیانباری به‌بار خواهد آورد. در میان روش‌های زیادی که برای تصفیه فاضلاب مطرح است، روش‌های زیستی از اهمیت خاصی برخودارند. این اهمیت از آنجا ناشی می‌شود که عموماً روش‌های زیستی نسبت به سایر روش‌ها کم‌هزینه‌ترند و با محیط زیست سازگارترند. در این روش‌ها، علاوه بر بهره‌گیری از برخی گیاهان، از ریزاندامگانها نیز برای رفع آلودگی ناشی از فلزات و نیز کاهش شاخص‌های BOD، COD و TDS سود می‌جویند. ریزاندامگانهایی که در زیست‌درمانی به‌کار می‌روند، شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها، سیانو باکترها و ریزجلبک‌ها هستند. در تحقیق حاضر برخی از این ریزاندامگانها و نیز توانایی هریک از آن‌ها در زیست‌درمانی فاضلاب چرم‌سازی بررسی شده‌اند. طی این بررسی، پی می‌بریم که تصفیه زیستی فاضلاب چرم‌سازی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های شیمیایی باشد.

کلیدواژه‌ها: فاضلاب چرم‌سازی، تصفیه زیستی، کرم، ریزاندامگان.

۱. مقدمه

ضایعات گوشتی در هنگام جدا کردن پوست[۱]، اصلی‌ترین فاضلاب جامدی‌اند که از صنایع چرم به محیط زیست وارد می‌شوند[۱]. این فاضلاب چرم‌سازی حاوی کرم، آرسنیک، روی، کادمیم، مس و جیوه است که به آلودگی آب، خاک و زمین‌های کشاورزی منجر می‌شوند[۲]. کرم (III) در فرم سولفات کرم پایه که در چرم‌سازی چرم مصرف می‌شود، آلاینده زیانباری برای محیط زیست است. از سوی دیگر، مقدار زیادی از مواد شیمیایی باقیمانده در فرایند نیز، مانند سولفات‌ها و کلرایدها، در فاضلاب تجمع می‌یابند و باعث افزایش BOD، COD و TDS می‌شوند[۳]. باید گفت که کرم (III) که در چرم‌سازی استفاده می‌شود، بر اثر اکسایش به شکل سمی خود یعنی کرم (VI) درمی‌آید که در این حالت سرطان‌زاست[۴].

* تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

1. Animal Fleshing (ANFL)

کرم علاوه بر فاضلاب صنایع چرم‌سازی، از طریق فاضلاب بسیاری از صنایع مانند آبکاری فلزی الکتریکی، رنگ‌ها، محصولات صنایع رنگ کاری و تولید فولاد، وارد محیط زیست آبی می‌شود. غلظت کرم این فاضلاب‌ها، بین یک‌دهم تا صدها میلی‌گرم بر لیتر متغیر است[۵]. حال آن‌که آلودگی طبیعت با این فلزات سنگین یکی از عوامل بروز جهش ژنتیکی در هنگام تولید مثل است[۵].

فاضلاب چرم‌سازی ممکن است حاوی ترکیبات بسیار سمی فنولی نیز باشد[۶]. از سوی دیگر، شوری زیاد فاضلاب چرم‌سازی (۱٪w/v-۱۰٪) باعث دشواری رفع آلودگی در سیستم‌های زیستی می‌شود. گرچه برخی میکروب‌های تحمل‌کننده نمک می‌توانند در این شوری دوام آورند و فاضلاب‌های شور را تجزیه کنند[۷].

در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی در زمینهٔ تأثیر این آلودگی‌ها بر محیط زیست انجام شده است. سینها و همکاران رشد دو نوع متفاوت برنج آسیایی و یک نوع نخود رنگی در تماس با غلظت‌های متفاوت کرم (۰/۰۵ mM و ۰/۱ mM) و فاضلاب چرم‌سازی در رقت‌های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ را بررسی کردند. تأثیر کرم و فاضلاب چرم‌سازی در جوانه زدن، و رشد گونه‌های زراعی مشاهده شد. نیز پی بردند که وجود کرم باعث کاهش رشد گیاهان، از نظر طول ریشه، ساقه و جوانه زدن می‌شود؛ البته نتایج نشان داد که رقت ۲۵٪ از فاضلاب چرم‌سازی باعث بهبود رشد گیاهان یادشده در شرایط آزمایشگاهی می‌شود[۸]. در نتیجه، بنا بر گزارش رائو و همکاران فاضلاب چرم‌سازی تصفیه‌شده توسط ریزاندامگانهای هوازی، چنانچه برای آبیاری مورد استفاده قرار گیرد، هیچ تأثیر منفی بر رشد گیاهان نخواهد داشت[۹]. البته باید پیشتر، مواد سمی و فلزات سنگین آن برطرف شود. همین نتایج برای عدس، گندم و نخود سبز توسط میتیلی گزارش شده است[۱۰].

نوری سپهر و همکاران در سال ۲۰۰۱ کیفیت فاضلاب رها شده از چرم‌سازی چرمشهر ورامین را براساس‌پارامترهای فیزیکی- شیمیایی از این قرار گزارش کردند: کل کربن آلی ۳۱۵۰۰ppm، فسفر ۸۳/۵ppm، کرم (III) ۱۲۳۰ppm و pH برابر ۳/۴ داشت[۱۱]. برای سال ۲۰۰۵ نیز مشابه همین مقدار گزارش شده است[۱۲]. برای سال‌های اخیر علی و همکاران کیفیت فاضلاب رها شده از چرم‌سازی‌های داکای بنگلادش را بر اساس پارامترهای فیزیکی- شیمیایی برای ۹ دباغ‌خانه و سه نقطه بیرون منطقه بررسی کرده‌اند[۱۳]. پارامترهای بررسی شده در جدول (۱) درج شده است.

گرچه، از آنجا که در خود این فاضلاب کرم وجود دارد، کمیت COD گزارش‌شده نمی‌تواند قابل استناد باشد.

جدول ۱. کیفیت فاضلاب رها شده از چرم‌سازی‌ها داکای بنگلادش[۱۳].

ردیف	کمیت	مقدار
۱	TSS[1]	۱۰۷۲-۳۸۳۳ ppm
۲	COD	۱۲۵۱-۶۲۴۰ppm
۳	TDS	۲۳۷۵-۴۳۸۵ ppm
۴	BOD_5	۲۰۰-۱۲۷۵ ppm
۵	فسفر	۷/۸۱-۱۳/۸۵ ppm
۶	SO_4^{2-}	۱۲۴-۵۱۲ ppm
۷	pH	۳/۲-۱۰/۴۳
۸	آلکالینیتی	۶۸۴-۱۰۲۰/۲ ppm
۹	Cr^{3+}	۲/۸۵-۲۲/۳۴ ppm
۱۰	NO^{3-}	۶-۲۸ ppm
۱۱	Cl^-	۴۸۴-۱۹۲۸ ppm
۱۲	NO_2^-	۰/۶۸-۲/۸۸ ppm
۱۳	EC	۲۱۰۰-۹۷۴۵/۸ µs/cm

۲. زیست درمانی

در میان روش‌های زیادی که برای تصفیه فاضلاب مطرح است، روش‌های زیستی از اهمیت خاصی برخوردارند. این اهمیت از آنجایی ناشی می‌شود که عموما روش‌های زیستی نسبت به سایر روش‌ها کم‌هزینه‌تر و با محیط زیست سازگارترند. در این روش‌ها، علاوه بر بهره‌گیری از برخی گیاهان، از ریزاندامگانها نیز برای رفع آلودگی فلزات و نیز کاهش مقادیر BOD، COD و TDS استفاده می‌شود. ریزاندامگانهایی که در این روش‌ها به‌کار می‌روند، شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها، سیانو باکترها و میکرو جلبک‌ها هستند.

۲-۱ باکتری‌ها

باکتری‌هایی از این توانایی برخوردارند که در این محیط‌های سمی رشد کنند، "مقاوم در برابر کرم" گفته می‌شوند. گونه سودوموناس اولین باکتری مقاوم شناخته شده در برابر کرم بود[۳]. راگورامان و همکاران سه نوع سودوموناس را شامل *سودوموناس آئروژینوزا* و

1. Total Suspended Solids

نژادهای ۱ و ۲ *سودوموناس فلوروسنس*، از نمونه‌های فاضلاب جدا کردند. هر سه گونه کاهش ۶۰٪ را برای کرم در غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ ppm نشان دادند[۱۵].

سایل و همکاران برای اولین بار گونه *انتروکوکوس* را معرفی کردند که در محیط کرم‌دار زنده می‌ماند و کروم (VI) را رفع می‌کند. این گونه، از خاک آلوده به فاضلاب چرم‌سازی جدا شد. گونه یادشده توانایی تحمل فلزات سنگین دیگری را از جمله Co^{2+}، Pb^{2+}، Ni^{2+}، Cu^{2+} و Zn^{2+} بروز داد. در این مطالعه، مشخص شد که در شرایط هوادهی، کرومات را در غلظت ۲۰۰mg/L، به طور کامل رفع می‌کند و بهینه شرایط، °C ۳۷ و pH= ۱۰. از سوی دیگر، وجود Cu^{2+} و گلوکوز باعث بهبود کاهش کرم (VI) توسط این ریزاندامگان می‌شود؛ در این مورد، کاهش کرم به واسطه پیوند غشاء سلولی یا پروتئین‌های محلول سلول انجام می‌شود[۱۴].

سیواپراکاسام و همکاران، چهار گونه باکتریایی مقاوم به نمک (نمک‌تاپ) به‌نام‌های *سودوموناس آئروژینوزا*، *باسیلوس فلکسوس*[1]، *اکزیگوباکتریوم هومینس*[2] و *استافیلوکوکوس اورئوس*[3] را از دریا و فاضلاب چرم‌سازی آب شور جدا کردند. فاضلاب چرم‌سازی شور با تک تک گونه‌ها و به صورت گروهی[4] برای تصفیه بررسی شد. سرانجام، گروه باکتری‌ها در کنار هم بهترین عملکرد را برای کاهش COD (۸۰٪) بروز دادند. با افزایش غلظت نمک تا ۱۰%w/v، کاهش COD برای گروه میکروبی دشوارتر شد و از ۸۰٪ به ۶۰٪ رسید[۷].

فعالیت دو گونه باکتریایی *اوکروباکترم آنتروپی*[5] و *کروموباکتریم وایلکیوم*[6] برای رفع کرم توسط سیواسوبرامانیان و همکاران بررسی شد. در این مطالعه، ریزاندامگانها روی فاضلاب چرم‌سازی و محیط مصنوعی نوترینت براث همراه با کرم (VI) بررسی و با هم مقایسه شدند. *آسپارژیلوس نایجر* و دیگر عوامل رسوب نیز روی فاضلاب چرم‌سازی مطالعه شدند. نتایج نشان داد که *کروموباکتریم وایلکیوم* نسبت به *اوکروباکترم آنتروپی* برای رفع کرم از فاضلاب چرم‌سازی از امکان بالقوهٔ بیشتری برخوردار است[۴].

قانع و همکاران ۸۰٪ رفع کرم را برای باکتری *کوماموناس تستوسترونی*[7] در محلول ۵ppm کروم، بعد از ۱ ساعت گزارش کردند[۱۶]. پایسیو و همکاران گونه *رودوکوکوس* را برای توانایی تجزیه فنول بررسی کردند و معلوم شد که این گونه می‌تواند در فنول زنده بماند و آن را با بازدهی زیادی تجزیه کند. رفع فنول در مقیاس آزمایشگاهی در ارلن‌مایر و مقیاس زیست‌راکتور STR برای این گونه بررسی شد. در محدوده ۲۰۰ mg/L تا ۱۰۰۰ mg/L در محیط معدنی در شرایط بهینه ۲°C ± ۳۰ و pH برابر ۷، توانایی حذف کامل فنول را بروز داد. این گونه در حالت نگهداری در اینکوباتور، در حدود ۹ ساعت توانایی تخریب کامل فنول را دارد[۶].

سوجیتا و همکاران میزان حذف فلزات سنگین را برای ۱۰ گونه باکتریایی بررسی کردند. نتایج این تحقیق و دیگر منابع در جدول (۲) درج شده است[۲]. در این جدول، پارامتر کاهش یافته توسط باکتری و غلظت اولیه آن پارامتر درج شده است.

۲-۲ قارچ‌ها

فاضلاب چرم‌سازی توسط شارما و همکاران در معرض تصفیه زیستی با *پیسیلومیسس لیلاسینوس*[8] که از فاضلاب چرم‌سازی جدا شد، قرار گرفت. نمونه جدا شده غلظت بازدارندگی حداقلی[9] را برای کرم (VI)، ۶۰۰ppm نشان داد. تصفیه با این ریزاندامگان میزان کاهش در COD، رنگ، کرم (VI)، کل ذرات جامد معلق[10]، کدورت، Na^+، Cl^- و NO_3^- را بعد از شش روز، به ترتیب، به مقدار ۴۷/۵۵، ۶۱/۸۶، ۸۳/۵۶، ۸۶/۱۴، ۸۴/۱۶، ۴۰/۹۱، ۲۱/۲۸ و ۵۵/۵۰٪ کاهش داد[۲۶].

توانایی تصفیه زیستی برای *فوساریوم کلامیدوسپوریوم*[11] که از خاک غنی شده با فاضلاب چرم‌سازی جدا شده است، توسط شارما و همکاران بررسی شد. نتایج تصفیه فاضلاب در فلاسک لرزان آزمایشگاهی برای کاهش پارامترهای COD، رنگ، کروم(VI)، TSS، کدورت، Na^+، Cl^- و NO_3^-، بعد از شش روز، به ترتیب، ۷۱/۸، ۶۴/۷، ۱۰۰، ۳۶/۵، ۲۲/۸، ۱۱/۷، ۲۷/۹ و ۶۲/۳٪ بود. این نتایج علاوه بر سوخت‌وساز سلولی، به حالت بهینه ترکیب محیط کشت، دما، pH و هوادهی وابسته است[۲۷].

1. *Bacillus Flexus*
2. *Exiguobacterium Homiense*
3. *Staphylococcus Aureus*
4. Consortia
5. *Ochrobactrum Anthropi*
6. *Chromobacterium Violaceum*
7. *Comamonas Testosteroni*
8. *Paecilomyces Lilacinus*
9. Minimum Inhibitory Concentration (MIC)
10. Total Suspended Solids (TSS)
11. *Fusarium Chlamydosporium*

جدول ۲. گونه‌های باکتریایی و توانایی آن‌ها برای تصفیه فاضلاب چرم‌سازی.

ردیف	نام باکتری	غلظت اولیه متغیر	کاهش متغیر	شرایط اجرا	pH	دما (°C)	منبع
۱	*باسیلوس سوبتیلیس*	Cr(VI) ۱۰۰ ppm	Cr(VI) Fr.*٪۵۸/۵ D.**٪۷۰/۴ Im.***٪۷۹/۲	در حضور ۱۰۰ppm از Zn^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Pb^{2+}	---	۲۸	[۲]
۲	*سراشیا مارسسنس*		Fr.٪۵۶/۶ D.٪۶۷/۶ Im.٪۷۵/۶				
۳	*سودوموناس فلورسنس*		Fr.٪۵۳/۲ D.٪۶۴/۸ Im.٪۷۳/۲				
۴	*سودوموناس آئروژینوزا*		Fr.٪۵۱/۳ D.٪۶۳ Im.٪۷۰/۳				
۵	*انتروباکتر آسبوریایی*[1]		Cr(VI) Fr.٪۴۶/۴ D.٪۵۸/۸ Im.٪۶۷/۸				
۶	*آلکالیژنز*[2]		Fr.٪۴۳/۲ D.٪۵۳/۴ Im.٪۶۰/۴				
۷	*اشرشیا کولی*		Fr.٪۴۶/۲ D.٪۵۲/۸ Im.٪۵۹/۶				
۸	میکروکوکوس		Fr.٪۳۸/۶ D. ٪۴۸/۹ Im.٪۵۵/۴				
۹	پروتئوس		Fr.٪۳۶/۴ D.٪۴۵/۲ Im.٪۵۳/۸				
۱۰	*استافیلوکوکوس اورئوس*		Fr.٪۳۳/۲ D.٪۴۲/۴ Im.٪۵۰/۴				

1. *E. Asburiae*
2. *Alcaligenes Sp.*

(ادامه) جدول ۲. گونه‌های باکتریایی و توانایی آن‌ها برای تصفیه فاضلاب چرم‌سازی.

ردیف	نام باکتری	غلظت اولیه متغیر	کاهش متغیر	شرایط اجرا	pH	دما (°C)	منبع
۱۱	*اکروباکتروم انتروپی*[1]	Cr(VI) ۱۰۵۰ ppm	Cr(VI)٪۸۰	---	۷/۲	۳۷	[۴]
۱۲	*کروموباکتریوم ویولاسیوم*		Cr(VI)٪۸۴				
۱۳	رودوکوکوس	---	فنول ٪۱۰۰	---	۷	۳۰	[۶]
۱۴	گروه باکتریایی *باسیلوس فلکسوس*[2] *اگزیگو باکتر هومینز*[3] *استافیلوکوک اورئوس*	---	COD٪۸۰	در حضور ٪۸ w/v MSM##	۷/۵	۳۷	[۷]
۱۵	*انتروکوک گالیناروم*	---	Cr(VI)٪۱۰۰	در حضور Cu^{2+}& glucose	۱۰	۳۷	[۱۴]
۱۶	*سودوموناس آئروژینوزا*	Cr(VI) ۱۰۰۰ ppm	Cr(VI)٪۸۱	---	۸	۲۷	[۱۵]
۱۷	*سودوموناس فلورسنس نژاد۱*		Cr(VI)٪۷۵/۶				
۱۸	*سودوموناس فلورسنس نژاد۲*		Cr(VI)٪۷۵/۹				
۱۹	*باسیلوس سرئوس*	BOD ۸۳۴ ppm	BOD٪۲۱/۱	بعد از ۷۲ساعت	---	۲۸	[۱۷]
۲۰	کنسرسیوم *اسینتوباکتر B9* *اسینتوباکتر B1* *اسینتوباکتر C2* *آرتروباکتر B2*	Phenol ۴۷ ppm Cr(VI) ۱۶ppm	فنول ٪۱۰۰ Cr(VI) ٪۷۸	بعد از ۹۶ساعت	۴/۶	۳۰	[۱۸]
۲۱	*سراشیا مارسسنس*	Cr(VI) ppm۲۶	Cr(VI) Fr.٪۸۰ Im.٪۸۶	بعد از ۴۸ساعت	---	۳۰	[۱۹]
۲۲	گونه *باسیلوس*	Cr(VI) ۱۴۰ ppm	Cr(VI)٪۸۶	بعد از ۴۸ساعت	۷	۳۵	[۲۰]
۲۳	گونه *استافیلوکوکوس*		Cr(VI)٪۷۴				
۲۴	*سودوموناس استاتزری*[4]	۲۱۰۰ Cr(VI) ppm ۳۵۰۰ BOD ppm	Cr(VI)٪۹۴ BOD٪۹۵	بعد از ۲۴ساعت	---	---	[۲۱]
۲۵	*پرووویدنسیا ورمیکول*[5]		Cr(VI)٪۸۶ BOD٪۹۱				

1. *O. Anthropi*
2. *B. Flexus*
3. *Exiguobacterium Homiense*
4. *Pseudomonas Stutzeri*
5. *Providencia* Vermicola

(ادامه) جدول ۲. گونه‌های باکتریایی و توانایی آن‌ها برای تصفیه فاضلاب چرم‌سازی.

ردیف	نام باکتری	غلظت اولیه متغیر	کاهش متغیر	شرایط اجرا	pH	دما (°C)	منبع
۲۶	*باسیلوس آمیلولیکوفاسین*[1]		Cr(VI)٪۸۶ BOD٪۸۵				
۲۷	*کوماموناس تستوسترونی*[2]	---	TOC# ٪۹۰	بعد از ۳۳ ساعت در حضور MSM	---	---	[۲۲]
۲۸	*کنسرسیوم باسیلوس سوبتیلیس سودوموناس آئروژینوزا ساکارومایسس سرویزیه*	۷۷۰ Cr(VI) ppm	Cr(VI)٪۱۰۰	بعد از ۱۰ روز	۷	۳۷	[۲۳]
۲۹	*کنسرسیوم اشرشیاکولی سودوموناس آئروژینوزا گونه اسینتوباکتر*	---	Cr(VI)٪۹۰	بعد از ۷ روز	۷	---	[۲۴]
۳۰	*انتروکوکوس کاسلیفلاووس*[3]	Cr(VI) ۵۰ ppm	Cr(VI)٪۷۶	بعد از ۲۴ ساعت	۷	۴۰	[۲۵]

*Free Cell ** Dead Cell *** Immobilized Cell #Total Organic Carbon ## Mineral Salt Medium

شوگابا و همکاران تصفیه زیستی فاضلاب سنتزی چرم‌سازی را در محیط گسسته با استفاده از هاگ و میسلیوم *آسپاژیلوس نایجر* و *آسپاژیلوس پاراسیتیکوس* به صورت آزاد و تثبیت شده، بررسی کرده‌اند. بعد از ۹۶ساعت، کاهش چشمگیری در میزان TDS، BOD، COD، کروم (VI) و غلظت تانیک اسید در محیط‌های هر دو کپک مشاهده شد. پارامترهای TDS، BOD و غلظت تانیک اسید نیز برای محیط کشت آسپارژیلوس نایجر نسبت به آسپاژیلوس پاراسیتیکوس کمتر بود[۲۸].

آنیزمحمد و همکاران پارامترهایی چون TDS، TSS، BOD و COD فاضلاب چرم‌سازی را اندازه‌گیری و برای کاهش BOD و COD، گونه باکتریایی *باسیلوس سرئوس* و کپک *آسپارژیلوس نایجر* را انتخاب کردند. نتایج نشان داد که عملکرد کپک *آسپارژیلوس نایجر* نسبت به گونه باکتریایی *باسیلوس* در کاهش BOD و COD بیشتر است[۱۷].

کاروپایاه و همکاران گزارش کردند که برای گونه *آسپارژیلوس*، در حالت تلقیح ۵۰٪، BOD فاضلاب چرم‌سازی از ۲۵۲mg/L به mg/L ۴۵، COD از ۵۱۲mg/L به ۳۰۴mg/L و کلراید از ۳۶,۹mg/L به ۲۵,۳mg/L می‌رسد[۵]. بیشت و همکاران نیز مقدار ۵۷,۸٪ کاهش غلظت کروم(VI) را در تصفیه توسط این گونه گزارش کردند[۲۹].

تاکور و همکاران زیست درمانی کرم (VI) و پنتاکلروفنول را با گونه باکتری *آسینتوباکتر* و پس از آن با *آسپارژیلوس نایجر* را مورد بررسی قرار دادند که بعد از ۱۲۰ساعت، کاهش ۸۲٪ در غلظت کرم (VI) و ۸۵٪ در غلظت پنتاکلروفنول گزارش شد[۳۰]. در جدول (۳) اطلاعات بیشتری درباره گونه‌های کپک استفاده شده و توانایی آن‌ها در تصفیه فاضلاب چرم‌سازی درج شده است.

1. *Bacillus Amyloliquefaciens*
2. *Comamonas* Testosteroni
3. *Enterococcus Casseliflavus*

جدول ۳. گونه‌های کپکی به‌کار گرفته شده و توانایی آن‌ها در تصفیه فاضلاب چرم‌سازی.

ردیف	نام کپک	غلظت اولیه متغیر کاهش یافته	درصد کاهش متغیر مورد نظر	شرایط اجرا	pH	دما (°C)	منبع
۱	*آسپرژیلوس اوریزا*	ppm۲۴۰Cr(VI)	٪۹۷/۶Cr(VI)	بعد از ۳۰ ساعت	۵	۳۰	[۱۲]
۲	*پورپورئوس لیلاسینوس*[1]	ppm۵۷۷۶COD ppm۹/۹Cr(VI)	٪۴۷/۶COD ٪۸۳/۶Cr(VI)	بعد از ۶ روز	۵/۳	۳۰	[۲۶]
۳	فوزاریوم کلادوسپوریوم	COD ppm۵۷۷۶ Cr(VI) ppm۹/۹	٪۷۱/۸COD ٪۱۰۰Cr(VI)	بعد از ۶ روز	۵/۳	۳۰	[۲۷]
۴	*آسپارژیلوس نایجر*	Cr(VI) ppm۱۴/۷	٪۹۸/۶Cr(VI)	بعد از ۲۴ ساعت	۴/۵	۳۰	[۲۸]
۵	*آسپرژیلوس پارازیتیکوس*		٪۹۸/۴Cr(VI)				
۶	گونه *تریکودرما*	ppm۱۰Cr(VI)	٪۹۷/۴Cr(VI)	بعد از ۲ ساعت	۵/۶	---	[۳۱]
۷	*تریکوسپورون کوتانئوم*[2]	---	٪۲۴/۱Cr(VI)	بعد از ۲۴ ساعت	---	۳۰	[۳۲]
۸	*سینسفالاستروم راسموسوم*[3]	ppm۱۰۰Cr(VI)	٪۹۹/۶Cr(VI)	بعد از ۱۴ روز	۷/۵	۲۸	[۳۳]

۲-۳ سیانوباکترها

یک جاذب بالقوه برای تصفیه فاضلاب جلبک‌های سبز- آبی‌اند که برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات به‌کار گرفته می‌شود. شِشیرِخا و همکاران از گونه‌های *اسپیرولینا*[4]، *اوسیلاتوریا*[5] و *سینکوسیستیس*[6] به صورت جداگانه و نیز به صورت گروهی برای رفع Cr^{3+} از فاضلاب غلیظ کرم و محلول سنتزی سولفات کرم پایه، استفاده کردند. گونه‌های انتخاب شده در کنار کاهش BOD و COD، در رفع Cr^{3+} با غلظت‌های متنوع مؤثر بودند. در میان تصفیه جداگانه سه گونه، گونه *اسپیرولینا* بیشترین توانایی جذب را داشت. نکته درخور توجه این گزارش، رسیدن به تعادل در عرض دو ساعت بود که برای تصفیه زمان بسیار کوتاهی است. رفع کرم برای لیکور کرم خروجی، بسیار بالا بود (۱۰۰٪) که ظرفیت بالای جذب را نشان می‌دهد.

استفاده گروهی از گونه‌ها، کارایی بسیار زیادی بروز داد (تقریباً رفع ۱۰۰٪کروم)؛ هرچند در مقایسه با حالت استفاده از هر گونه به تنهایی، با سرعت کمتری انجام شد. گروه گونه‌ها در مقایسه با گونه *اسپیرولینا*، گونه مرجع، جذب اختصاصی ۸۰٪ داشت. گونه‌های انتخاب شده در این مطالعه و شکل گروهی آن‌ها، در مقایسه با خیلی از نمونه‌های مطالعاتی دیگر در ظرفیت جذب و وابستگی به یون‌های محلول، کارایی بهتری دارد[۳].

کاروپایاه و همکاران ارزیابی تصفیه فاضلاب چرم‌سازی را با استفاده از سیانوباکتر دریایی گونه *لینگبیا*[7] به همراه کوکوپیت[8] انجام دادند. رنگ فاضلاب به تنهایی و در حضور کوکوپیت و گونه *لینگبیا* و ترکیبی از آن دو بعد از ۳۰ روز مقایسه شد (به ترتیب قهوه‌ای پررنگ، قهوه‌ای، سبز و زرد). در مقایسه با کوکوپیت تنها، گونه *لینگبیا* بازدهی بیشتری در رنگ بری داشت. بیشترین بازدهی توسط گونه *لینگبیا* به تنهایی مشاهده شد. این مقاله مشخص کرد که

1. *Purpureocillium Lilacinus*
2. *Trichosporon Cutaneum*
3. *Syncephalastrum Racemosum*
4. *Spirulina*
5. *Oscillatoria*
6. *Synechocystis*
7. *Lyngbya Sp.*
8. Coir Pith

گونه *لینگبیا* با کوکوپیت بهترین ظرفیت کاهش را برای همه پارامترهای فیزیکی- شیمیایی دارد[۵]. توانایی تصفیه فاضلاب چرم‌سازی با یک گونه از سیانو باکتر رشته‌ای *خزه بالارو*[1] و همچنین کارایی آن توسط کانان و همکاران مطالعه شد. نتایج، بهبود چشمگیری را در رنگ دانه‌های سنتز نوری نشان داد[۳۴].

۲-۴ ریزجلبک‌ها

شکری خوبستانی از جرم خشک ریز جلبک *سندسموس کوادریکائودا*[2] برای جذب کرم (III) و کرم (VI) استفاده کرد. در pH ۶ و ۱ به ترتیب برای حذف کرم (III) و (VI) درصد حذف ۹۷٪ و ۴۸٪ در زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه بود. بر اساس مدل لانگ مویر حداکثر ظرفیت برای جذب کرم (III) و (VI)، به ترتیب، برابر ۵۸/۴۷ و ۴۶/۵۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نکته مهم این فرایند احیای جاذب توسط NO_3 برای کرم (III) حدود ۸۵٪ و توسط NaOH برای کرم (VI) حدود ۶۰٪ بود[۳۵]. آدام و همکاران نیز پنج گونه ریزجلبک را با هم مقایسه کردند. *مارینا کلرلا*[3]، *ایزوکریسیس گالبانا*[4]، گونه *تتراسلمیس*[5]، *نانوکلروپسیس سالینا*[6] و *دونالیلا سالینا*[7] که بازدهی آنها در رفع کرم بعد از ۲ ساعت به ترتیب ۲۵/۲ و ۵/۵ و ۳۴ و ۱۳ و ۱۶/۴٪ گزارش شد[۳۶].

۲-۵ گیاه پالایی

گیاهان در زمینه تصفیه زیستی، به عنوان گردآور فلزات سنگین، بسیار خوب عمل می‌کنند و می‌توانند مقدار زیادی از این فلزات را در قسمت‌های فوقانی خود انباشته کنند. در گیاه، آنزیم خاصی تولید می‌شود که باعث می‌شود Cr^{6+} به Cr^{3+} تبدیل و در واکوئل‌ها ذخیره شود[۳۷].

وبر و همکاران دانه‌های پاپایا را برای جذب رنگ چرم‌سازی از محلول آبی معرفی کردند. دانه‌های پاپایا دارای بافت متخلخل ماکرو- مزو، اندازه منافذ بزرگ و سطحی دارای گروه‌های شیمیایی مختلف است. غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و pH تأثیر بسزایی روی ظرفیت جذب دارند. داده‌های تعادلی با همدمای لانگمویر و فرندلیک تجزیه‌وتحلیل شد. داده‌های تعادلی با همدمای لانگمویر به بهترین حالت با ظرفیت جذب بالای ۴۴۰mg/g بیان شدند[۳۸].

۳. اثر متغیرهای مختلف بر زیست درمانی

۳-۱ pH

pH در کنار شیمی محلول و نوع فلزات، همانند خواص سطحی سلول باکتریایی، نقش مهمی در جذب فلزات ایفا می‌کند. وبر و همکاران گزارش کرده‌اند که که با کاهش pH میزان جذب رنگ توسط دانه‌های پاپایا تغییر می‌کند؛ یعنی در pHهای مختلف میزان جذب متفاوت است و هر ریزاندامگان در pH معینی حداکثر توانایی خود را بروز می‌دهد[۳۸]. تأثیر pH بر رفع فنول از فاضلاب چرم‌سازی توسط پایزیو و همکاران بررسی شد. بعد از انجام آزمایشها در pHهای بین ۱۱تا ۷، حالت بهینه در pH =۷ اتفاق افتاد[۶]. سایر منابع نیز به همین شکل تأثیر pH را بر عملکرد ریزاندامگانها بررسی کرده‌اند و آزمایشهای خود را در pHهای مختلف انجام داده‌اند.

۳-۲ دما

علاوه بر pH، دما نیز بر عملکرد ریزاندامگانها مؤثر است. پایزیو و همکاران تأثیر دما را نیز بر رفع فنول از فاضلاب چرم‌سازی بررسی کردند. بین دمای ۲۵°C تا ۴۰°C، حالت بهینه در دمای ۳۰ °C اتفاق افتاد[۶]. سایل و همکاران دمای بین ۲۵°C تا ۴۵°C را برای عملکرد باکتری گونه *انتروکوکوس* بررسی و دمای بهینه را ۳۷°C اعلام کردند[۱۴]. در جدول‌های (۲) و (۳)، دمای بهینه عملکرد ریزاندامگانها درج شده است.

۳-۳ تثبیت ریزاندامگان

تصفیه زیستی فاضلاب سنتزی چرم‌سازی در محیط گسسته با استفاده از هاگ و میسلیوم *آسپاژیلوس نایجر* و *آسپاژیلوس پاراسیتیکوس* به صورت آزاد و تثبیت شده توسط شوگابا و همکاران بررسی شد. در محدوده زمان ماند هیدرولیکی ۲۴ساعت، نمونه‌های تثبیت شده روی کلسیم آلژینات باقیمانده کرم (VI) کمتری در محیط خود داشتند (کرم بیش‌تری رفع کردند). شوگابا گزارش کرده است که اگر نسبت بستر تثبیت شده با هاگ نسبت به بستر تثبیت شده با میسلیوم از ۱۰ به ۱۰۰ تغییر کند، آنگاه کاهش

1. *Anabaena Flos-Aquae West*
2. *Scenedesmus Quadricauda*
3. *Chlorella Marina*
4. *Isochrysis Galbana*
5. *Tetraselmis Sp.*
6. *Nannochloropsis Salina*
7. *Dunaliella Salina*

کرومات از محدوده ۴۰٪ تا ۴۸٪ به محدوده ۹۷٪ تا ۹۹٪ تغییر می‌کند. در حالت تثبیت، کاهش تانیک اسید نیز بهبود می‌یابد[۲۸]. سوجیتا و همکاران ۱۰ باکتری مقاوم به فلزات سنگین را با سه روش شامل تجمع زیستی (استفاده از سلول زنده)، جذب زیستی (استفاده از سلول مرده) و تثبیت کردن برای تصفیه فاضلاب بررسی کردند. روش تثبیت شده بهترین بازدهی را در رفع فلزات سنگین نسبت به دو روش دیگر داشت. شکل تثبیت شده *باسیلوس سوبتیلیس* بیشترین جذب را برای فلزات سنگین داشت و بعد از آن حالت تثبیت‌شده *سودوموناس فلوروسنس* دارای بیشترین جذب بود[۲]. در ردیف ۱ تا ۱۰ جدول (۲)، نتایج سه حالت یادشده درج شده است.

علاوه بر دما، pH و تثبیت شدن، میزان همزدگی و هوادهی نیز بر تصفیه فاضلاب توسط ریزاندامگانها مؤثر است. حالت بهینه این متغیرها می‌تواند تصفیه زیستی را با توجیه اقتصادی عملیاتی کند[۶]. مثلاً باکتری بی‌هوازی اختیاری *انتروکوکوس گالیناروم*[1] می‌تواند در شرایط هوادهی کرومات را در غلظت ۲۰۰mg/L، به طور کامل رفع کند[۱۴].

راویندران و همکاران نوعی کرم خاکی[2] را برای تبدیل ضایعات گوشتی موجود در فاضلاب چرم‌سازی به همراه کود گاوی و لاشبرگ[3] به محصولات ارزش افزوده، در زیست‌راکتور ورمی[4]، در دوره اقامت کم (۲۵ روز)، بررسی کردند. نتایج نشان داد که این مواد به خوبی به گیاه‌خاک تبدیل می‌شوند و در ترکیب تخمیر و کودسازی باکتریایی- کرمی، زمان کلی برای تولید کود کشاورزی آلی را کاهش می‌دهند[۱]. از تلفیق فرایندهای شیمیایی، مثل الکترواکسایش شیمیایی، با فرایند زیستی نیز می توان استفاده کرد. این امر موجب کاهش حجم کلی مورد نیاز برای واحد تصفیه، کاهش انرژی و کاهش میزان لجن تولیدشده طی فرایند تصفیه می‌شود[۱۳].

۴. نتیجه‌گیری کلی

پس از انجام عملیات پیش‌تصفیه، نظیر تصفیه فیزیکی و ته‌نشین‌سازی یا شناورسازی، تصفیه زیستی فاضلاب چرم‌سازی، جایگزین مناسبی برای روش‌های شیمیایی است؛ چرا که در اکثر روش‌های شیمیایی معمولا آلودگی از بین نمی‌رود، بلکه فقط از فازی به فاز دیگر منتقل می شود. ضمن آنکه عموماً روش‌های زیستی در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه، هزینه کم‌تری دارند. از آنجا که رقت‌های کم فاضلاب در رشد گیاهان تاثیر مثبتی بر جای می‌گذارد، می‌توان با بهینه کردن فرایند تصفیه فاضلاب، از آن برای آبیاری کشاورزی استفاده کرد.

پیشنهاد می‌شود با توجه به توانایی ریزجلبک‌ها در جذب فلزات سنگین، ابتدا فاضلاب را با ریزجلبک پیش‌تصفیه کرد. سپس با توجه به کاهش آلودگی فلزات سنگین، فاضلاب را در آبیاری کشاورزی به‌کار گرفت. مزیت این روش آن است که درکنار رفع آلودگی فلزی، از زیست توده ریزجلبک که فلزات سنگین در آن وجود دارد، می‌توان محصولات غیر خوراکی، مثل زیست‌سوخت استخراج کرد. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که اگر از ترکیب کشت باکتری و ریزجلبک استفاده شود، نتایج بهتری به‌دست می‌آید. چون در این روش بخشی از اکسیژن مورد نیاز باکتری به وسیله ریزجلبک تامین می‌شود و احتمالاً هزینه‌های هوادهی و عملیاتی نیز کاهش می‌یابد.

در حال حاضر به دلیل پتانسیل زیاد ریزاندامگانها و ایمنی فرایند آن‌ها در تصفیه فاضلاب و نیز تنوع و قابلیت تغییر ژنتیکی آن‌ها برای بهبود عملکرد، استقبال به روش‌های زیستی در همه زمینه‌ها در حال افزایش است.

مراجع

[1] Ravindran, B., Sravani, R., Mandal, A. B., Contreras-Ramos, S. M., Sekaran, G., "Instrumental evidence for biodegradation of tannery waste during vermicom-posting process using Eudrilus eugeniae", Journal of thermal analysis and calorimetry, 111(3): p. 1675-1684, (2013).

[2] Sujitha, D., Jayanthi, M., "Efficiency of immobilized microbial combination for the bioremediation of tannery effluents in Vellore District, Tamil Nadu, India", International Journal of Advanced Research in Biological Sciences, 1(9): p. 181-190, (2014).

[3] Shashirekha, V., Sridharan, M. R., Swamy, M., "Bioremediation of Tannery Effluents Using a Consortium of Blue–Green Algal Species", CLEAN–Soil, Air, Water, 39(9): p. 863-873, (2011).

[4] Priya, K. S., Roja, K, Priya, A. S., Sivasubramanian, A., Muthuraman, M. S., "Detoxification And Bioremediation Of Chromium (VI) From The Tannery Effluents", International Journal of ChemTech Research, vol. 5: p. 2177-2185, (2013).

1. *Enterococcus Gallinarum*
2. Eudrilus Eugeniae
3. Leaf Litter
4. Vermibioreactor

[5] Karuppaiah, L., Suntharam, R., Perumal, M., "Bioremediaton of Tannery Effluent Using Lyngbya Sp. with Coir Pith", International Journal of Science and Research (IJSR), 4(1): p. 2736-2743, (2015).
[6] Paisio, C. E., Talano, M. A., González, P. S., Busto, V. D., Talou, J. R., Agostini, E., "Isolation and characterization of a Rhodococcus strain with phenol-degrading ability and its potential use for tannery effluent biotreatment", Environmental Science and Pollution Research, 19(8): p. 3430-3439, (2012).
[7] Sivaprakasam, S., Mahadevan, S., Sekar, S., Rajakumar, S., "Biological treatment of tannery wastewater by using salt-tolerant bacterial strains", Microbial Cell Factories, 7(1): p. 1-7, (2008).
[8] Sinha, V., Patil, P., Nath, G., Rajasekran, C., "Effect of Tannery Effluent on Seed Germination, Growth and Development of Cultivable Crops in Ambur, Tamil Nadu", IJISET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2(5): p. 318-324, (2015).
[9] Rao, S., Kumar, P. N., Reddy, P. H., Inayat, Md., "Study on effect of raw and diluted tannery effluent on the seed germination and seedling growth of selected crops", European Journal of Biotechnology and Bioscience, 2(3): p. 1-4, (2014).
[10] Mythili, K., Karthikeyan, B., "Bioremediation of tannery effluent and its impact on seed germination (blackgram and sunflower)", Current Botany, 2(8): p. 40-45, (2011).
[11] Noorisepehr, M., Nasseri, S., Assadi, M., Rostami, Kh., Shariat, M., Naddafi, K., "Decolorization of tanning house effluent by Aspergillus niger in tannery industries for biological removal of chromium", koomesh, 2(3): p. 193-199, (2001).
[12] Nouri Sepehr, M., Nasseri, S., Mazaheri Assadi, M., Yaghmaian, K., "Chromium bioremoval from tannery industries effluent by Aspergillus oryzae", Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2: p. 273-279, (2005).
[13] Farhad Ali, Md., Naher, U. H. B., Chowdhury, A. S. M. U., Rahman, G. M. S., Mahamudul Hasan, Md., "Investigation on Physicochemical Parameters of Tannery Effluent", Universal Journal of Environmental Research & Technology, 5(3): p. 122-130, (2015).
[14] Sayel, H., Bahafid, W., Joutey, N. T., Derraz, K., Benbrahim, K. F., Koraichi, S. I., El Ghachtouli, N., "Cr(VI) reduction by Enterococcus gallinarum isolated from tannery waste-contaminated soil", Annals of microbiology, 62(3): p. 1269-1277, (2012).
[15] Raghuraman, T., Geoffrey, C. J., Suriyanarayanan, S., Thatheyus, A. J., "Chromium removal by using chosen pseudomonads", American Journal of Environmental Protection, 1(1): p. 14-16, (2013).
[16] Ghane, M., Tabandeh, F., Bandehpour, M., Ghane, Mo., "Isolation and characterization of a heavy metal resistant Comamonas sp. from industrial effluents", Iranian Journal of Science & Technology, 37(2): p. 173-179, (2013).
[17] Mohamed, M. A., Sekar, P, John, G., "EFFICACY OF MICROBES IN BIOREMEDIATION OF TANNERY EFFLUENT", International Journal of Current Research, 3(4): p. 324-326, (2011).
[18] Bhattacharya, A., Gupta, A., Kaur, A., Malik, D., "Simultaneous bioremediation of phenol and Cr (VI) from tannery wastewater using bacterial consortium", International Journal of Applied Sciences and Biotechnology, 3(1): p. 50-55, (2015).
[19] Mondaca, M., Campos, V., Moraga, R., Zaror, C. A., "Chromate reduction in Serratia marcescens isolated from tannery effluent and potential application for bioremediation of chromate pollution", The Scientific world Journal, 2: p. 972-977, (2002).
[20] Mythili, K., Karthikeyan, B., "Bioremediation of Chromium [Cr (VI)] In Tannery Effluent Using Bacillus sp. and Staphylococcus sp.", International Journal of Pharmaceutical & Biological Archive, 2(5): p. 1460-1463, (2011).
[21] El-bestawy, E., Al-Fassi, F., Amer, R., Aburokba, R., "Biological treatment of leather-tanning industrial wastewater using free living bacteria", Advances in Life Science and Technology, vol. 12: p. 46-65, (2013).
[22] Song, Z., Edwards, S. R., Burns, R. G., "Biodegradation of naphthalene-2-sulfonic acid present in tannery wastewater by bacterial isolates Arthrobacter sp. 2AC and Comamonas sp. 4BC", Biodegradation,. 16(3): p. 237-252, (2005).
[23] Benazir, J. F., Suganthi, R., Rajvel, D., Pooja, M. P., Mathithumilan, B., "Bioremediation of chromium in tannery effluent by microbial consortia", African journal of biotechnology, 9(21): p. 3140-3143, (2010).
[24] Srivastava, S., Thakur, I. S., "Evaluation of biosorption potency of Acinetobacter sp. for removal of hexavalent chromium from tannery effluent", Biodegradation, 18(5): p. 637-646, (2007).
[25] Saranraj, P., Stella, D., Reetha, D., Mythil, K., "Bioadsorption of Chromium Resistant Enterococcus casseliflavus Isolated from Tannery Effluents", Journal of Ecobiotechnology, 2(7): p. 17-22, (2010).
[26] Sharma, S., Malaviya P., "Bioremediation of Tannery Wastewater by Paecilomyces lilacinus SPFT3-b", International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR), 6(3): p. 412-417, (2015).
[27] Sharma, S., Malaviya, P., "Bioremediation of Tannery Wastewater by Chromium Resistant Fungal Isolate Fusarium chlamydosporium SPFS2-g", Current World Environment, Vol. 9(3): p. 721-727, (2014).
[28] Shugaba, A., Wuyep, P. A., Nok, A. J., Ameh, D. A., Lori, J. A., "Bioremediation of hexavalent chromium and tannic acid in synthetic tannery wastewater using free and calcium alginate–immobilized spores and mycelia of Aspergillus niger and Aspergillus parasiticus", Bioremediation Journal, 14(3): p. 142-149, (2010).
[29] Bisht, J., Harsh,N., "Utilizing Aspergillus Niger for Bioremediation of Tannery Effluent", Octa Journal of Environmental Research, vol 2: p.77-81, (2014).

[30] Thakur, I. S., Srivastava, S., "Bioremediation and Bioconversion of Chromium and Pentachlorophenol in Tannery Effluent by Microorganisms", International Journal of Technology, 2: p. 244-233, (2011).
[31] Vankar, P. S., Bajpai, D., "Phyto-remediation of chrome-VI of tannery effluent by Trichoderma species", Desalination 222: p. 255-262, (2008).
[32] Bajgai, R. C., Georgieva, N., Lazarova, N., "Bioremediation of chromium ions with filamentous yeast Trichosporon cutaneum R57", Journal of Biology and Earth Sciences, 2(2): p. 70-75, (2012).
[33] Sharma, N., Srivastava, N., "Bioremediation of Phenol from Tannery Effluents by Syncephalastrum racemosum ", International Journal of Recent Scientific Research, Vol. 4: p. 31-35, (2013).
[34] Kannan, V., Vijayasanthi, V., Chinnasamy, M., "Bioremediation of chromium in tannery effluent by filamentous Cyanobacteria Anabaena flos-aquae West", International Journal of Environmental Sciences, 2(4): p. 2360-2366, (2012).
[35] Shokri Khoubestani, R., Mirghaffari, N., Farhadian, O., "Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass- derived biosorbent", Environmental Progress & Sustainable Energy, 34(4): p. 949-956, (2015).
[36] Adam, S., Kumar, P. S., Santhanam, P., Kumar, D. S., Prabhavathi, P., "Bioremediation of Tannery Wastewater Using Immobilized Marine Microalga Tetraselmis sp.: Experimental Studies and Pseudo-Second Order Kinetics", Journal of Marine Biology & Oceanography, vol. 4: p. 15-25, (2015).
[37] Evelyne, R., J., Ravisankar, V., "Bioremediation of chromium contamination - A review", International Journal of Research In Earth & Environmental Sciences, vol 1: p. 20-26, (2014).
[38] Weber, C.T., Foletto, E. L., Meili, L., "Removal of tannery dye from aqueous solution using papaya seed as an efficient natural biosorbent", Water, Air, & Soil Pollution, 224(2): p. 1-11, (2013).