



تحلیلی بر روش‌های جدید حذف نیترات از منابع آب

نویسندگان: محمد ملکوتیان^۱، سید یاسر هاشمی^۲

۱. نویسنده مسئول: استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان

Email: m.malakootian@yahoo.com

تلفن تماس: ۰۳۴۱-۳۲۰۵۱۲۸

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان

چکیده

مقدمه: نیترات به عنوان یک آلاینده مقدم در منابع آب شناخته شده است. این آلاینده باعث ایجاد مشکلات بهداشتی مانند سندرم بچه آبی در نوزادان و ایجاد سرطان در دستگاه گوارش می‌گردد. بدلیل عدم وجود مطالعه‌ای جامع در زمینه روش‌های جدید حذف نیترات از منابع آب در ایران لزوم معرفی فن‌آوری‌های حذف نیترات، ویژگی‌ها، راندمان و نحوه تاثیر آن‌ها بر حذف نیترات و معایب و مزایای هر کدام محسوس می‌باشد.

روش بررسی: در این بررسی مطالعات مرتبط صورت گرفته در دهه اخیر از بانکهای اطلاعاتی Google Scholar, Pub med, Elsevier, Scopus و SID با کلید واژه‌های نیترات، منابع

آب، روشهای فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی به صورت فارسی و انگلیسی جستجو شد.

یافته‌ها: در بین روش‌های معمول حذف نیترات صرفه نظر از مسائل اقتصادی به ترتیب کارایی روش تبادل یونی، اسمز معکوس، روش‌های احیای الکتریکی، دنیتریفیکاسیون و جذب در حذف نیترات موثر بوده‌اند.

نتیجه‌گیری: با توجه به اینکه روش‌های مذکور استاندارد سازمان جهانی بهداشت در زمینه یون نیترات در آب آشامیدنی را فراهم می‌آورد انتخاب یک روش بهینه منوط به در نظر گرفتن جنبه‌های اقتصادی، فنی و مهندسی، منطقه‌ای و شرایط آب و هوایی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نیترات، آب آشامیدنی، روش‌های فیزیکوشیمیایی، روش‌های بیولوژیکی

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال سیزدهم

شماره: ششم

بهمن و اسفند ۱۳۹۳

شماره مسلسل: ۴۸

تاریخ وصول: ۱۳۹۲/۹/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۱۴

**مقدمه**

می‌شود (۵). خاک توانائی نگهداری این ترکیب را در خود دارد اما به مرور طی پدیده دیگری به نام نیتریفیکاسیون بخشی از یون آمونیم ابتدا به نیتريت و سپس به نیترات تبدیل می‌گردد (۶). لایه سطحی خاک قادر به حفظ و نگهداری این دو ترکیب نبوده و در نتیجه این ترکیبات به آب‌های زیرزمینی راه می‌یابند. در بسیاری از مناطق کره زمین آب‌های زیرزمینی به عنوان منبع عمده تامین آب آشامیدنی در جوامع شهری و روستایی استفاده می‌شود و نگرانی‌هایی به دلیل وجود این یون‌ها ایجاد می‌گردد (۲۰۷).

نیترات معدنی در سیستم گوارشی به نیتريت احیاء شده و عارضه متهموگلوبینا (Blue Baby) را سبب می‌شود (۸). این سندرم اولین نشانه مسمومیت با نیترات است. همچنین مطالعات گوناگون نشان داده است که نیترات باعث ایجاد نیتروزآمین در معده می‌گردد (۳،۹). سازمان جهانی بهداشت حدود مجازی را برای غلظت نیترات به میزان ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات و غلظت نیتريت را به میزان ۳ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتريت تعیین کرده است. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا نیز حداکثر مجاز ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیتروزن را جهت یون نیترات قرار داده که معادل با ۴۴/۸۲ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات می‌باشد (۲). با توجه به پیشرفت در زمینه روش‌های حذف نیترات از منابع آب، روش‌هایی که امروزه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل روش تبادل یونی، اسمز معکوس،

نیترات به دلیل حلالیت بالا در آب، از آلاینده‌های مرسوم آب-های زیرزمینی در سطح جهان به شمار می‌رود و با توجه به ایجاد خطرات مهم بهداشتی برای انسان و همچنین غنی‌سازی منابع آب و شرکت در فرآیند اوتروفیکاسیون از اهمیت بسیاری برخوردار است (۱). استفاده کنترل نشده از کودهای نیتروزن‌دار در کشاورزی و دفع فاضلاب شهری تصفیه نشده به آب‌های سطحی و زیرزمینی از دلایل عمده افزایش نیترات در این منابع می‌باشد (۲).

آنیون‌های غیرآلی دارای سمیت بالا در غلظت‌های پایین بوده و در اکثر منابع آب تهدیدی جدی علیه سلامت انسان و حیوانات می‌باشند. از بین این آنیون‌ها نیترات به عنوان اولین سطح خطر در مقیاس جهانی مطرح است (۱۰۳). نیترات در نتیجه اکسیداسیون طبیعی نیتروزن عنصری به وجود آمده و به وفور در محیط زیست یافت می‌شود. این ماده از عناصر بسیار ضروری جهت سنتز پروتئین در گیاهان بوده (۴) و به طور طبیعی در چرخه هوازی نیتروزن به شکل یک یون پایدار تشکیل می‌گردد (۳).

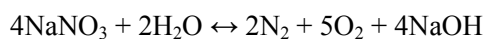
در اثر دفع فاضلاب‌های شهری و صنعتی، مواد دفعی حیوانی، تجزیه بقایای گیاهی در شهرهای بزرگ و همچنین استفاده بی‌رویه از کودهای نیتروزن‌دار در کشاورزی مقادیر زیادی نیتروزن آلی به خاک دفع می‌گردد. در اثر فعالیت میکروارگانیزم‌های خاک، طی پدیده آمونیفیکاسیون نیتروزن آلی به یون آمونیم تبدیل



عدم تولید لجن، نیاز به فضای کم، هزینه سرمایه گذاری پایین و عدم نیاز به بهبود دهنده های شیمیایی قبل و بعد از عملیات تصفیه می باشند (۱۱).

۱-۱) احیای الکتریکی

در این روش یون های نیترات به نیتروژن و آمونیاک کاهش می یابند (۱۳). کوپارال در مطالعه خود در سال ۲۰۰۲ در ترکیه واکنش احیای الکترو شیمیایی نیترات منجر به تولید نیتروژن را بدین صورت عنوان نموده است (۱۱):



برتوتی و همکاران در سال ۲۰۱۲ در برزیل مطالعه ای بر روی احیاء کاتدیک نیترات با استفاده از الکترودهایی از جنس مس انجام دادند. با استفاده از محلول کلراید، مقدار جریان ایجاد شده در سلول را افزایش داده و یک مکانیسم بر پایه ساختار کلرید مس که به احیاء فعال نیترات کمک می کرد ایجاد نمودند. پس از جذب نیترات در سطوح مس، احیاء نیترات در الکترودهای مسی صورت پذیرفت (۱۴).

در بین روش های احیاء شیمیایی و مطرح در حذف موثر نیترات، استفاده از نانو ذره آهن در سالهای اخیر به دلیل قیمت پایین و کاربرد آن به عنوان یک روش جایگزین طرفداران زیادی بدست آورده است (۱۵). نانو ذره آهن از مزایای متعددی همچون دوز

روش های احیای الکتریکی، دنیتریفیکاسیون و جذب می باشند. هدف از این مطالعه معرفی فن آوری های جدید حذف نیترات، ویژگی ها، راندمان، نحوه تاثیر آن ها بر حذف نیترات و معایب و مزایای هر کدام می باشد.

بحث و نتیجه گیری

چرخه نیترات سازی در شهرهایی که دفع نادرست فاضلاب از طریق چاه های جذبی انجام می شود همچنان ادامه دارد و مشکل تولید پیوسته نیترات و انتشار آن به آب های زیرزمینی را سبب می گردد (۱۰). تکنولوژی های موجود جهت حذف نیترات عمدتاً شامل فرآیندهای استخراجی و تصفیه بیولوژیکی است. گرچه تمامی این روش ها دارای معایبی همچون سختی بهره برداری، کنترل pH، نیاز به منابع کربن اضافی و یا به وجود آمدن آلودگی ثانویه است (۲). با این وجود هنوز هم این روش ها به عنوان روش هایی که می تواند استانداردهای سازمان جهانی بهداشت را تامین کند مورد تایید می باشند (۱۰، ۷، ۵).

۱) روش های الکتروشیمیایی

حذف نیترات از منابع آب، با روش های الکتروشیمیایی به دو روش الکترو کواگولاسیون و احیای الکتریکی انجام می گردد (۱۱). یون های نیترات طی واکنش های احیاء و اکسیداسیون به ترکیبات بی ضرری همچون نیتروژن، اکسیژن و آب تبدیل می گردند (۱۲). روش های الکتروشیمیایی دارای مزایایی چون



همکاران در سال ۲۰۱۲ در ژاپن با استفاده از مطالعات سینتیک حذف نشان دادند که نیترات به شکل مستقیم الکترون را از Fe^0 دریافت می‌کند و یک مکانیسم کاهش مستقیم را دنبال می‌نماید (۱۶).

اغلب مطالعاتی که در آنها از نانو ذره آهن در حذف نیترات استفاده شده، نشان داده که نیتريت، گاز نیتروژن و آمونیاک می‌توانند به عنوان محصول نهایی واکنش تولید شوند (۲۱). محصول نهایی در اکثر این واکنش‌ها یون آمونیوم بوده که به عنوان یک محصول ناخواسته تولید می‌گردد (۲۱، ۱۶). اگر آمونیاک به عنوان محصول عمده احیاء نیترات به وسیله نانو ذره آهن تولید شود می‌توان آنرا در pH بالا حذف نمود (۲۲). در مطالعه‌ای که توسط هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ در کره جنوبی انجام گرفت نیترات به دنبال حذف آمونیاک تحت شرایط قلیایی قوی به یون آمونیوم تبدیل می‌شود و منجر به کاهش مقدار نیترات می‌گردد (۲۱).

۱-۲) الکتروکواگولاسیون

در الکتروکواگولاسیون آلاینده‌های محلول توسط جریان الکتریکی حذف می‌گردند (۱). یک راکتور الکتروکواگولاسیون از یک سلول الکترولیتیک به همراه یک آند و کاتد و صفحات فلزی که وظیفه هدایت جریان الکتریکی را دارند تشکیل شده است. زمانی که یک جریان الکتریکی گذر می‌کند در نتیجه تولید

مصرفی پایین، پایداری و واکنش پذیری بالا برخوردار است (۹). محصول نهایی در حذف نیترات بوسیله نانو ذره آهن می‌تواند گاز نیتروژن باشد که بعنوان یک محصول نهایی ایده آل پذیرفته است (۱۶). در یکی از مطالعات که توسط تانز و همکاران در جهت حذف نیترات از منبع آب بوسیله نانو ذره آهن انجام شد، نیتروژن به میزان ۷۸٪ بازیافت گردید (۱۷). ملکوتیان و همکاران در سال ۲۰۱۱ در ایران کارایی حذف نیترات از آب شرب را با استفاده از نانو ذره آهن مورد بررسی قرار دادند و شرایط بهینه آن را شامل pH برابر ۴ و زمان تماس ۶۰ دقیقه تحت تاثیر غلظت نانو ذره آهن ۱۵ میلی‌گرم در لیتر با غلظت اولیه نیترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین نمودند (۹).

گرچه این مطالعات به شکل موفقیت آمیزی کارایی NZVI (Nano Zero Valent Iron) را در حذف نیترات نشان دادند اما تعدادی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار جهت ارزیابی کامل این تکنولوژی در حذف نیترات می‌بایست مورد بررسی قرار گیرند (۱۸). نخست، زمانی که حذف موثر نیترات در pH پایین در بسیاری از مطالعات عنوان شده است، مکانیسم کاهش آن نیز مانند فرآیند انتقال الکترون از الکترون دهنده به نیترات باید به شکل واضح مورد بحث قرار گیرد (۱۹). بعلاوه کاهش نیترات در pH طبیعی با افزایش غلظت یون Fe^{2+} اتفاق می‌افتد و این یون می‌تواند مشکلاتی مانند بو و مزه را ایجاد نماید (۱۸، ۲۰). سوزوکی و



انجام گرفت کارایی حذف نیترات به روش الکتروکواگولاسیون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله این روش را یک تکنولوژی موثر در حذف نیترات از منابع آبی عنوان نمود (۲۳). گول و کومار در سال ۲۰۱۰ در هند در یک راکتور الکتروکواگولاسیون با جریان پیوسته تعدادی از فاکتورهای موثر بر حذف نیترات مانند غلظت‌های متفاوت اولیه نیترات، منابع مختلف دارای آلودگی به نیترات و کارایی راکتور طراحی شده در حذف نیترات را مورد بررسی قرار دادند و در نهایت مقدار ۸۴٪ حذف نیترات را در ولتاژ ۲۵ ولت بدست آوردند (۱۳).

۲) اسمز معکوس

اسمز معکوس یکی از شیوه‌های پر استفاده جداسازی است و اخیر در امر تصفیه آب کاربرد فراوانی دارد (۲۴). این روش نیازمند کنترل و نگهداری ویژه، نیروی متخصص و مصرف بالای انرژی برق دارد اما به دلیل راندمان بالای آن در حذف TDS و آنیون‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۲۵). در اسمز معکوس آب با فشار زیاد از یک سری غشاء نیمه تراوا عبور داده می‌شود و نوعی فیلتراسیون است که نیاز به مواد شیمیایی ندارد (۲۶). این فشار خارجی از فشار اسمزی طبیعی بیشتر است و در نتیجه مولکول‌های کوچکتر از منافذ غشاء عبور می‌کنند در حالی که مولکول‌های بزرگتر قادر به عبور از غشاء نیستند و در جریانی جانبی از کنار غشاء دفع می‌گردند (۲۴).

کاتیون‌های فلزی قسمت آند سلول الکترولیت حل می‌شود و این کاتیون‌ها خود به خود به شکل گونه‌های هیدروکسیدهای فلزی پلیمریک درمی‌آیند (۱۱). کاتیون‌ها و دیگر گونه‌های هیدروکسید فلزی پلیمریک باردار می‌توانند ذرات باردار منفی را خنثی نموده و زمانی که بار ذرات خنثی شود به یکدیگر چسبیده و تشکیل فلوک می‌دهند و از محلول جدا می‌گردند (۱۱،۲۳). واکنش دیگری که در الکتروکواگولاسیون علاوه بر انعقاد، لخته سازی و ته نشینی اتفاق می‌افتد فرآیند شناورسازی الکتریکی می‌باشد. زمانی که حباب‌های گاز در الکترودها آزاد می‌گردند شناورسازی الکتریکی اتفاق می‌افتد (۲۳). از ویژگی‌های برجسته این فرآیند کاهش تولید لجن، سادگی اجرا و عدم نیاز به مواد شیمیایی اضافی و بهبود دهنده می‌باشد. اخیراً، فرآیند الکتروکواگولاسیون به عنوان یک روش پربازده و باصرفه اقتصادی مورد توجه قرار گرفته و کارایی حذف ۹۹ درصدی در حذف برخی آلاینده‌ها در بررسی‌های متفاوت گزارش شده است (۲۳). فقدان یک رویکرد سیستماتیک در طراحی راکتور الکتروکواگولاسیون و بهره برداری مناسب از آن از محدودیت‌های اجرای این روش می‌باشد (۱۳).

در یک پژوهش که توسط کوپارال و اوگورتورن در سال ۲۰۰۲ در ترکیه انجام شد توجه اقتصادی روش الکتروکواگولاسیون نسبت به احیای الکتریکی در حذف نیترات گزارش گردید (۱۱). در پژوهشی که توسط فرناندز و همکاران در سال ۲۰۱۱ در اسپانیا



گذر از غشا، کاهش اکسیژن محلول آب، تغییر در مزه آب و دفع پساب تولیدی از معایب این روش است (۲۵). ترابیان و همکاران در سال ۲۰۰۶ حذف نیترات از آب آشامیدنی را به دو روش تبادل یونی و اسمز معکوس مورد بررسی قرار دادند و نتایج به دست آمده نشان داد اسمز معکوس در حذف نیترات با غلظت‌های متفاوت ورودی از راندمان حذف بالایی برخوردار است. اما در مجموع سیستم‌های تبادل یونی در مقایسه با روش اسمز معکوس با حفظ شرایط آزمایشگاهی یکسان دارای راندمان بالاتری هستند (۲۶).

۳) تبادل یون

در میان روش‌های حذف نیترات، روش تعویض یونی بوسیله رزین‌ها به عنوان یک تکنولوژی با کارایی بالا شناخته شده است (۱۰، ۱۲). از مزایای این روش کارایی بالا و بهره‌برداری نسبتاً ساده آن می‌باشد (۱۰، ۲۸). تبادل یون توانسته تا حدی مشکلات مربوط به حذف یون نیترات را برطرف کرده و شرایط را تا حدی ساده کند (۲۹). حذف مؤثر نیترات به دلیل آنیون‌های در حال رقابت در آب‌های زیرزمینی مانند کراید، کربنات و سولفات کار دشواری است. رزین‌های تعویض آنیونی متداول دارای یک توالی یونی انتخابی به شکل سولفات < نیترات < کلراید < بی‌کربنات می‌باشند. رزین‌ها تمایل به گرفتن نیترات نسبت به کلراید و بی-کربنات از خود نشان می‌دهند اما سولفات‌ها را سریع‌تر از نیترات

نمک‌های نیترات در آب بسیار محلول بوده و در سیستم اسمز معکوس به لحاظ ایجاد رسوب و جرم مشکلی ایجاد نمی‌نمایند (۲۷). با افزایش pH سطوح غشاءها دارای بار منفی شده و در نتیجه حذف بیشتر نیترات را به همراه دارد. ریچاردز و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با بررسی تعیین اثر pH بر میزان حذف نیترات از آب به روش اسمز معکوس این مسئله را تایید نمودند (۲۵). کیم و همکاران نیز در سال ۲۰۰۷ حذف غلظت بالای نیترات را از فاضلاب صنعت فولاد ضد زنگ با مقایسه ۳ واحد متفاوت اسمز معکوس مورد بررسی قرار دادند. تمامی غشاهای اسمز معکوس درصد حذف مطلوب و مابین ۹۰-۹۹ درصد را نشان دادند (۲۴). بسته به نوع غشاء، کنترل جریان، دمای آب، کیفیت آب ورودی مانند کدورت، TDS، pH و فشار اسمزی عملکرد یک سیستم اسمز معکوس تعیین می‌گردد (۲۶، ۲۵). در اغلب مطالعات از روش اسمز معکوس به عنوان روشی موفق و اقتصادی در درازمدت یاد شده است. شومن و استین در سال ۲۰۰۳ حذف نیترات را از منابع آب روستایی در آفریقای جنوبی مورد بررسی قرار دادند و میزان حذف ۹۸٪ نیترات را به دست آوردند و این روش را در حذف یون نیترات اقتصادی برآورد نمودند (۲۷).

کارایی بالا، عدم نیاز به مواد شیمیایی و هزینه نگهداری پایین‌تر نسبت به سیستم‌های تبادل یون از مزایای عمده اسمز معکوس در حذف نیترات می‌باشد (۲۶). محدود بودن ظرفیت حجمی آب قابل



تکنولوژی موفق در حذف آنیونهای غیر آلی مانند فلوراید، نیترات و بروماید از منابع آب با استفاده از جاذب های متفاوت می باشد (۳۱). جاذب های بسیاری در حذف نیترات از آب به شکل متداول و غیر متداول استفاده می شوند که از بین آنها می توان جاذب های کربنی، رسی و جاذب های گیاهی را نام برد (۷،۳۲). پودر کربن فعال و نانو لوله های کربنی به عنوان یک جاذب پر مصرف مورد استفاده قرار می گیرند (۷). گرچه کربن فعال جذب نسبتاً ضعیفی در مورد آلاینده های آنیونی دارد و تنها مطالعات محدودی جذب مطلوب نیترات را توسط کربن فعال گزارش کرده اند. ظرفیت جذب نیترات توسط نانو لوله های کربنی به مراتب بالاتر از ظرفیت جذب توسط پودر کربن فعال می باشد (۳۲). رجایی و همکاران در سال ۲۰۱۲ حذف نیترات را از طریق اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/Fe_2 و جذب بر روی کربن فعال را مورد بررسی قرار دادند و طبق نتایج به دست آمده جذب با کربن فعال قادر به کاهش موثر نیترات تحت شرایط بهینه بوده است (۳۳). دمیرال در سال ۲۰۱۰ در مطالعه خود جاذب کربن فعال را از باگاس چغندر قند تهیه کردند و اثرات pH، دما و زمان تماس را در حذف یون نیترات مورد بررسی قرار داد (۳۴).

جاذب های گیاهی مانند پوست نارگیل، پوست عدس و پوست گندم جهت حذف آلاینده های آب مورد استفاده قرار گرفته اند. ژینگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ حذف نیترات توسط پوشال گندم

مبادله می کنند که این امر خود باعث کاهش ظرفیت مفید رزین در حذف نیترات می گردد و پدیده تلنار نیترات اتفاق می افتد (۱۰،۲۸،۳۰). بسترهای تعویض یون مورد استفاده در حذف نیترات شامل ۲ بستر رزین های غیرانتخابی و رزین های انتخابی نیترات - سولفات می باشند (۳۰). رزین های انتخابی حذف نیترات به دلیل نبود رقابت در حذف یون سولفات نتیجه مطلوبتری به همراه دارند و معمولاً رزین هایی با اندازه کوچکتر نسبت به رزین های معمولی کاربرد مناسبی دارند (۶). یانگ ژو و همکاران در سال ۲۰۱۲ در چین به بررسی کارایی رزین تعویض آنیونی (Non-NDM-1 Distribution Media) در حذف انتخابی نیترات پرداختند و توانستند با وجود یون رقیب سولفات به سطح بالایی از حذف نیترات دست یابند (۱۲). حکمت زاده و همکاران در سال ۲۰۱۲ حذف نیترات از محلول های آبی را با استفاده از رزین انتخابی تعویض یون با نام (Indion Non-Selective IND NSSR Sulphate Resin) در هر دو بستر منقطع و پیوسته مورد مطالعه قرار دادند. این رزین یک جاذب موثر در حذف نیترات هم در محلول های سنتتیک آزمایشگاهی و هم در منابع آب زیرزمینی شهر شیراز حتی با وجود سولفات می باشد (۱۰).

(۴) جذب

فرایند جذب به دلیل سهولت انجام، سادگی و هزینه نسبتاً پایین در بین روش های تصفیه آب آشامیدنی مورد توجه بسیار است و یک



دنیتریفیکاسیون یک روش بیولوژیکی در حذف نیترات محسوب می‌گردد (۴۰). در مقایسه با دیگر روش‌ها دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی روشی اقتصادی‌تر است و به منظور تصفیه آب‌های آشامیدنی و زدودن منابع آب از یون نیترات بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۵). اغلب فرآیندهای دنیتریفیکاسیون در حذف نیترات از منابع آب توسط باکتری‌های هتروتروف صورت می‌گیرد (۴۱، ۶). کریستسون و همکاران تاثیر اتانول و متانول را به عنوان منبع کربن خارجی در فرآیند دنیتریفیکاسیون را مورد بررسی قرار دادند و متانول را به دلیل بالا بردن سرعت دنیتریفیکاسیون تا میزان ۳ برابر مناسب‌تر از اتانول ارزیابی نمودند (۴۲). راجاکومار و همکاران نیز در مطالعه خود استات را منبع مناسب خارجی کربن عنوان کردند (۴۳). تاثیر توالی استفاده از منابع کربن در فرایند دنیتریفیکاسیون به منظور حذف نیترات در یک رآکتور توسط سیرنادران و همکاران مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج این مطالعه کارآیی حذف نیترات و تبدیل آن به N_2 به دلیل استات < گلوکز < متانول < اتانول بود (۴۴).

روش نوین دیگر استفاده از باکتری‌های اتوتروف در حذف بیولوژیکی نیترات از منابع آب است. این باکتری‌ها مانند نیترات-زدهای تیوباسیلوس و نیترات زدهای تیمیکروسپرا توانایی احیای نیترات به گاز نیتروژن را دارند (۴۵). نیترات زدهای اتوتروفیک بر خلاف هتروتروف‌ها به ترکیبات معدنی به‌عنوان منبع کربن نیاز

را مورد بررسی قرار دادند و نتایج مطلوبی به دست آوردند (۳۵). در ایران نیز مطالعات بسیاری با جاذب‌های گیاهی متفاوت انجام گرفته است. برای نمونه می‌توان بررسی حذف نیترات را با استفاده از نانوجاذب‌های گیاهی نی و پوشال نی‌شکر که در سال ۲۰۱۲ توسط فراستی و همکارانش انجام گرفت را نام برد. نتایج نشان داد نانوجاذب‌های نی و پوشال نی‌شکر اصلاح شده قابلیت حذف یون-های نیترات را دارا بوده و از بین این دو جاذب، نانوجاذب نی توانایی بیشتری را در حذف نیترات از خود نشان داده است (۳۲). خاک رس نیز به دلیل سطح وسیع و توانایی جذب بالا جاذب مناسبی جهت آلایندگی‌های آب می‌باشد (۳۶). ستون خاک رس به دلیل اسیدیته سطحی می‌تواند به عنوان یک کاتالیست در کاهش آلایندگی‌های آب عمل کند و همچنین می‌تواند هر دو فرایند تعویض یون و جذب را انجام دهد (۳۷، ۳۱). موسوی و اسدی در سال ۲۰۱۱ ستون جاذب حاوی رزین آنیونی Purolite - A400 را طراحی و مورد استقرار دادند توانستند با شناسایی آنیون‌های آب حذف مناسبی را برای هر کدام به دست آورند (۳۸). ابراهیمی و همکاران نیز در سال ۲۰۱۲ حذف نیترات از محلول‌های آبی را با استفاده از یک جاذب نانو مورد بررسی قرار دادند و نتایج حاصله مطلوبیت این ستون جذب را در حذف آنیون نیترات نشان داد (۳۹).

(۵) دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی



هزینه اجرا و سرمایه‌گذاری پایین و کارایی حذف بالا از مزایای یک فرآیند کارا و اقتصادی است. بررسی‌های متعددی در جهت بهینه‌سازی هرکدام از روش‌های حذف نیترات انجام گرفته است. انتخاب یک فرآیند مناسب جهت حذف نیترات از آب به فاکتورهای متعددی بستگی دارد. از جمله: (۱) غلظت اولیه نیترات (۲) غلظت یون‌های رقیب (۳) بهینه‌سازی دوز مصرفی ماده حذف کننده (۴) تنظیم pH آب (۵) نگهداری و بهره‌برداری صحیح از فرآیند (۶) استاندارد نیترات خروجی از تصفیه‌خانه. بنابراین انتخاب فرآیند مناسب بررسی کامل و دقیق شرایط را ایجاب می‌نماید. مسائلی همچون ارزیابی میزان حذف آلاینده، اجرای صحیح روش می‌تواند در راندمان حذف موثر باشد. از آنجاییکه امروزه پیشرفت های چشم گیری در زمینه حذف آلاینده ها از جمله نیترات از منابع آب حاصل شده است و هنوز این روش ها در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می‌گیرند و همچنین با توجه به مطالب ذکر شده در این بررسی، مطالعات بیشتری در جهت ایمن نگه داشتن محیط و حذف نیترات از آن می‌بایست صورت پذیرد.

دارند. نیترات زدایی اتوتروفیک به ۲ دسته برپایه سولفور و هیدروژن تقسیم می‌شود (۸). در یک بررسی واقعی و همکاران دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک هیدروژنی را در یک بیوراکتور با مواد بستری از دانه‌های رسی پخته شده موسوم به لیکا مورد مطالعه قرار دادند و با توجه به نتایج به دست آمده در مقایسه با روش‌هایی چون اسمز معکوس، تبادل یون و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروفیک با منبع کربن خارجی مزیت‌های این روش را قابلیت‌های انتخاب پذیری یون نیترات، حجم بیومس تولیدی بسیار پایین، مصرف انرژی الکتریکی کم، راهبری آسان و عدم بروز مشکلات ناشی از افزودن منبع کربن آلی نظیر ایجاد طعم و بو عنوان نمودند (۴۶). حذف بیولوژیکی نیترات دارای معایبی همچون تولید بیومس اضافی و محصولات میکروبی محلول می‌باشد (۵). به علاوه اینکه فرایندهای میکروبی عموماً آهسته اتفاق می‌افتند و گاهی بصورت ناتمام در مقایسه با روش های احیاء شیمیایی باقی می‌ماند که دلیل آن حساس بودن میکروارگانیسم‌ها به شرایط محیطی است (۴۱).

References

- 1-Malakootian M, Yousefi N, Fatehizadeh A. Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution. *Int J Environ Sci Tech* 2011; 8(1): 107-14. [Persian]
- 2-Karpuzcu ME, Stringfellow WT. Kinetics of nitrate removal in wetlands receiving agricultural drainage. *Ecological Engineering* 2012; 42: 295-303.



- 3-Mahvi AH, Malakootian M, Fatehizadeh A, Ehrampoush MH. Nitrate removal from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment* 2011; 29(1-3): 326-30. [Persian]
- 4-Misiti TM, Hajaya MG, Pavlostathis SG. Nitrate reduction in a simulated free-water surface wetland system. *Water research* 2011; 45(17): 5587-98.
- 5-Cameron SG, Schipper LA. Hydraulic properties, hydraulic efficiency and nitrate removal of organic carbon media for use in denitrification beds. *Ecological Engineering* 2012; 41: 1-7.
- 6-Templer P, Weathers K. Use of mixed ion exchange resin and the denitrifier method to determine isotopic values of nitrate in atmospheric deposition and canopy throughfall. *Atmospheric Environment* 2011; 45(11): 2017-20.
- 7-Chakravarthy SS, D'souza G, Srivastava N, Nayak BB, Nerurkar AS. Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. *Bioresource Technology* 2012; 117: 292-9.
- 8-Vaghei R, Ganji Doost H, Azimi AA, Ayati B. Nitrate removal from drinking water and water used for food processing biofilter hydrogen. *Journal of Food Science and Technology* 2008; 7(2): 85-92. [Persian]
- 9-Malakootian M, Yaghmaeian K, Tahergoorabi M. Removal efficiency of nitrate in drinking water using iron nano-particles and determine the optimum conditions. *Journal of Toloobehdast* 2011; 10(2): 35-43. [Persian]
- 10-Hekmatzadeh A, Karimi-Jashani A, Talebbeydokhti N, Kløve B. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination* 2011; 284: 22-31.
- 11-Koparal AS, Ögütveren ÜB. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of hazardous materials* 2002; 89(1): 83-94.
- 12-Zhou Y, Shuang CD, Zhou Q, Zhang MC, Li PH, Li AM. Preparation and application of a novel magnetic anion exchange resin for selective nitrate removal. *Chinese Chemical Letters* 2012; 23: 813-6.
- 13-Kumar NS, Goel S. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of hazardous materials* 2010; 173(1): 528-33.
- 14-Lima AS, Salles MO, Ferreira TL, Paixao TR, Bertotti M. Scanning electrochemical microscopy investigation of nitrate reduction at activated copper cathodes in acidic medium. *Electrochimica Acta* 2012: 446-51.



- 15-Jiang Z, Zhang S, Pan B, Wang W, Wang X, Lv L, et al. A fabrication strategy for nanosized zero valent iron (nZVI)-polymeric anion exchanger composites with tunable structure for nitrate reduction. *Journal of hazardous materials* 2012; 233: 1-6.
- 16-Suzuki T, Moribe M, Oyama Y, Niinae M. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal* 2012; 183: 271-7.
- 17-Tang C, Zhang Z, Sun X. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil. *Journal of hazardous materials* 2012; 231-232: 114-9.
- 18-Chen YM, Li CW, Chen SS. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere* 2005; 59(6): 753-9.
- 19-Huang YH, Zhang TC. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water research* 2004; 38(11): 2631-42.
- 20-Li X, Elliott DW, Zhang W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical reviews in solid state and materials sciences* 2006; 31(4): 111-22.
- 21-Hwang YH, Kim DG, Shin HS. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of hazardous materials* 2011; 185(2): 1513-21.
- 22-Malakootian M, Jafarzadeh Haghighifard N, Moussavi GH, Hossaini H. The investigation of ammonium ion adsorption onto the regenerated spent bleaching earth: parameters and equilibrium study. *Environmental Engineering and Management Journal* 2013. [In press]
- 23-Lacasa E, Cañizares P, Saez C, Fernández FJ, Rodrigo MA. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171(3): 1012-7.
- 24-Kim YH, Hwang ED, Shin W, Choi JH, Ha T, Choi S. Treatments of stainless steel wastewater containing a high concentration of nitrate using reverse osmosis and nanomembranes. *Desalination* 2007; 202(1): 286-92.
- 25-Richards LA, Vuachère M, Schäfer AI. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis. *Desalination* 2010; 261(3): 331-7.
- 26-Torabian A, Hasani AH, Abedi S. Comparison of two methods of nitrate removal from drinking water, reverse osmosis, ion exchange. *Environmental Science and Technology* 2006; 8(3): 21-8. [Persian]
- 27-Schoeman J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* 2003; 155(1): 15-26.



- 28-Song HO, Zhou Y, Li AM, Mueller S. Selective removal of nitrate by using a novel macroporous acrylic anion exchange resin. *Chinese Chemical Letters* 2012; 23(5): 603–606
- 29-Li M, Feng C, Zhao R, Zhang Z, Liu X, Xue Q, et al. Efficient removal of nitrate using electrochemical-ion exchange method and pretreatment of straw with by-products for biological fermentation. *Desalination* 2011; 278(1): 275-80.
- 30-Sasai R, Norimatsu W, Matsumoto Y. Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of Mg (II) and Fe (III). *Journal of hazardous materials* 2012; 215: 311-4.
- 31-Bouras O, Bollinger JC, Baudu M, Khalaf H. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied clay science* 2007; 37(3): 240-50.
- 32-Farasati M, Jafarzadeh N, Boroomand S, Moazed H, Abedi J, Seyedian M. Use of Agricultural Nano Adsorbents for Nitrate Removal from Aqueous Solutions. *Iran-Water Resources Research* 2013; 8(3): 28-38. [Persian]
- 33-Karimi B, Rajaei MS, Ganadzadeh MJ, Mashayekhi M, Jahanbakhsh M. Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H₂O₂ and adsorption on activated carbon. *Arak Medical University Journal* 2013; 15(69): 67-76. [Persian]
- 34-Demiral H, Gunduzoglu, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology* 2010; 101: 1675–80.
- 35-Xing X, Gao B, Zhong Q, Yue Q. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186: 206–11.
- 36-Manohar D, Noeline B, Anirudhan T. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied clay science* 2006; 31(3): 194-206.
- 37-Belkhadem F, Maldonado A, Siebenhaar B, Clacens JM, Perez Zurita M, Bengueddach A, et al. Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange. *Applied clay science* 2008; 39(1): 28-37.
- 38-Mousavi GH, Asadi H. Nitrate Removal from Groundwater by Purolite A-400 Resin in a Fixed bed Column. *Journal of Soil and Water* 2011; 21(4): 17-34. [Persian]



- 39-Ebrahimi Gatkash M, Younesi, H, Shahbazi A. Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group. *Journal of Water and Wastewater* 2011; 1(1): 69-76. [Persian]
- 40-Aslan S, Turkman A. Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor. *Process biochemistry* 2005; 41(4): 882-6.
- 41-Godini H, Rezaei A, Beyranvand F, Jahanbani N. Nitrate removal from water using bacterial consortium Denitrifier on activated carbon in a fixed bed reactor vessel. *Journal of Lorestan University of Medical Sciences* 2012; 14(2): 15-27.
- 42-Christensson LE, Welander T. A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. *Water Science Technology* 1994; 30(6): 83-90.
- 43-Rajakumar AP, Shanthi K, Thavamani P, Velmurugan P, Song YC, Lakshmanaperumalsamy P. Nitrate removal efficiency of bacterial consortium (*pseudomonas* sp. KW1 and *bacillus* sp. YW4) in synthetic nitrate-rich water. *Journal of Hazard Materials* 2008; 157: 553-63.
- 44-Srinandan C, D'souza G, Srivastava N, Nayak BB, Nerurkar AS. Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. *Bioresource Technology* 2012; 117: 292-9.
- 45-Till BA, Weathers LJ, Alvarez PJJ. Fe(0)-supported autotrophic denitrification. *Environmental science & technology* 1998; 32(5): 634-9.
- 46-Vaghei R, Ganji Doost H, Azimi AA, Ayati B. Treatment of Nitrate-contaminated Drinking Water Using Autotrophic Denitrification in a Hydrogenised Biofilter. *Journal of Water and Wastewater* 2009; 1(1): 34-9. [Persian]



New Methods Analysis of Nitrate Removal from Water Resources

Malakootian M (Ph.D)¹, Hashemi SY (M.Sc)²

1. Corresponding Author: Professor of Environmental Health Engineering Research Center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
2. MSc student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

Abstract

Introduction: Nitrate is known as a major water pollutant. This pollutant can cause health problems such as Blue Baby syndrome in infants and cancer of the gastrointestinal tract. Lack of a comprehensive study of the methods for nitrate removal from water requires introducing recent technologies of nitrate removal, characteristics, efficiency, and the way they affect on nitrate removal and advantages and disadvantages of each.

Methods: This study was carried out on the surveys accomplished in recent decades and published in databases such as Elsevier, Google Scholar, Pub med, Scopus and SID using nitrate, water resources, biological and physicochemical methods as the keywords.

Results: In addition to economic efficiency, other approaches such as ion exchange, reverse osmosis, electro reduction methods, denitrification and absorption have also been respectively effective in removing nitrates.

Conclusion: Regarding that removal of nitrate ion in drinking water should be in line with standards of the World Health Organization, providing an efficient method should also be dependent on considering engineering and economic aspects and regional atmospheric conditions.

Keywords: Nitrate, Potable water, Physicochemical methods, Biological methods