

حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از ارگانسیم‌های دنیتریفایر اتوتروف در راکتور با بستر شناور

عبدالمطلب صیدمحمدی^۱، حسین موحدیان عطاری^۲، مهناز نیک آئین^۳

نویسنده مسئول: اصفهان، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط nikaeeen@hlth.mui.ac.ir

پذیرش: ۹۰/۰۵/۰۱

دریافت: ۹۰/۰۲/۰۳

چکیده

زمینه و هدف: آلوده شدن منابع مختلف آب آشامیدنی به نیترات می‌تواند اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان داشته باشد. مشکلات موجود در استفاده از فناوری‌های فیزیکوشیمیایی حذف نیترات، لزوم استفاده از فرایندهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی از آب را که دارای کمترین اثرات جانبی باشند مطرح نموده است. هدف از انجام این پژوهش حذف نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از باکتری‌های خودپرور رشد یافته بر روی بستر کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری در راکتور با بستر شناور است.

روش بررسی: در این مطالعه پس از اصلاح کربن فعال با گوگرد عنصری به عنوان بستر رشد میکروبی و خالص‌سازی ارگانسیم‌های دنیتریفایر اتوتروفیک، یک راکتور با بستر شناور در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته و کارایی آن در حذف نیترات و سایر پارامترهای شیمیایی آب نظیر pH، نیتريت، سختی، کدورت و کل کربن آلی در غلظت نیترات ورودی 90 mg/L بر حسب ازت و در زمان‌های مختلف هیدرولیکی $1/5$ و $2/4$ ، $2/94$ ، $5/53 \text{ h}$ مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج این مطالعه نشان داد که زمان ماند هیدرولیکی در راکتور با بستر شناور بر میزان حذف نیترات تاثیرگذار بوده و زمان ماند هیدرولیکی بهینه $2/4 \text{ h}$ ساعت بوده است. در این شرایط بالاترین میزان حذف نیترات بیش از ۹۸٪ و غلظت نیتريت در آب تصفیه شده کمتر از 1 mg/L است. همچنین میزان سختی در آب خروجی از راکتور به علت استفاده از بی‌کربنات سدیم به عنوان منبع کربن جهت رشد باکتری‌های دنیتریفایر در مقایسه با سختی آب ورودی تغییری نداشته است. مقدار کدورت، کل کربن آلی و pH در آب خروجی از راکتور منطبق با استانداردهای کیفی آب آشامیدنی است.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که امکان استفاده از کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری به عنوان بستر رشد میکروبی و منبع تامین انرژی به منظور رشد باکتری‌های خودپرور در یک راکتور با بستر شناور جهت حذف نیترات از آب آشامیدنی وجود دارد.

واژگان کلیدی: نیترات زدایی، کربن فعال اصلاح شده، باکتری‌های اتوتروف، راکتور با بستر شناور

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- دکترای بهداشت محیط، استاد مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

مقدمه

در سالیان اخیر عدم تصفیه مناسب فاضلاب‌های شهری و صنعتی و استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی در کشاورزی منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به یون نیترات در کشورهای مختلف دنیا شده است (۳-۱). در کشور ما نیز هر چند اطلاعات دقیقی در این زمینه وجود ندارد اما با عنایت به عدم گسترش شبکه‌های متمرکز جمع‌آوری و تصفیه‌خانه فاضلاب‌های شهری و صنعتی از یک طرف و استفاده گسترده از منابع آب زیرزمینی به منظور تامین آب شرب در اکثر مناطق کشور از سوی دیگر مشکلات ناشی از حضور نیترات در غلظت بالاتر از حد مجاز ($10 \text{ mgNO}_3\text{-N/l}$) (۴) در آب شرب محتمل به نظر می‌رسد.

مصرف آب‌های آلوده به نیترات می‌تواند اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان داشته باشد. سندرم کودکان آبی در شیرخواران یکی از عوارض نیترات در انسان است (۴ و ۵). همچنین تحقیقات اخیر در این زمینه نیز افزایش بروز سرطان در انسان بر اثر مصرف آب‌های با غلظت بالای نیترات را تایید نموده است (۷). از این رو حذف نیترات در منابع تامین آب آشامیدنی به ویژه منابع آب زیرزمینی به شکل گسترده‌ای مورد توجه محققین قرار گرفته است. در این میان کاربرد فناوری‌های معمول فیزیکی شیمیایی حذف نیترات از جمله اسمز معکوس، تعویض یون و الکترودیالیز به دلیل هزینه‌های اولیه بالا و مشکلات بهره‌برداری همواره با مشکلاتی همراه بوده است (۳).

امروزه در برخی نقاط دنیا به کارگیری فرایندهای دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی که از ارگانسیم‌های هتروتروف و اتوتروف جهت آلوده‌زدایی آب‌های آلوده به نیترات استفاده می‌شود مورد توجه قرار گرفته است (۳-۱ و ۵-۸). مجموعه ارگانسیم‌های ذکر شده در فرایندی تحت عنوان "نیترات زدایی بیولوژیکی" از نیترات به عنوان گیرنده نهایی الکترون استفاده نموده و آن را به گاز ازت تبدیل می‌کنند (۹). به دلیل کم بودن غلظت ماده آلی در اکثر منابع آب زیرزمینی، در حین استفاده از باکتری‌های هتروتروف

اضافه نمودن مواد آلی نظیر اتانول و متانول اجتناب‌ناپذیر است که به سهم خود می‌تواند مشکلاتی را در بر داشته باشد (۲ و ۱۰). در فرایندهای نیترات‌زدایی اتوتروفیک باکتری‌ها از منابع کربن معدنی نظیر دی‌اکسید کربن، یون‌های کربنات و بی‌کربنات به عنوان منبع کربن و ترکیبات گوگرد نظیر گوگرد عنصری و یون سولفات به عنوان منبع انرژی جهت رشد و نمو خود استفاده می‌کنند (۳ و ۷ و ۱۱).

مهم‌ترین مزیت استفاده از باکتری‌های اتوتروف در مقایسه با باکتری‌های هتروتروف عدم نیاز به افزودن منبع کربن آلی به سیستم است که خود کاهش هزینه‌های بهره‌برداری و نگهداری را به همراه دارد. همچنین به دلیل کند بودن رشد این گروه از باکتری‌ها، لجن کمتری تولید شده و به دلیل کاهش خروج باکتری از راکتور تشکیل بیوفیلم در شبکه‌های توزیع آب آشامیدنی به حداقل می‌رسد (۱، ۳، ۱۲ و ۱۳). از میان انواع ترکیبات گوگردی، گوگرد عنصری (S^0) به علت عدم سمیت برای ارگانسیم‌ها، مقاومت بالا و ارزان بودن به عنوان یک منبع انرژی قابل اعتماد جهت رشد ارگانسیم‌های اتوتروف از جمله تیوباسیلوس دنیتریفیکانس (*Thiobacillus denitrificans*) و تیومیکروسپیرا دنیتریفیکانس (*Thiomicrospira denitrificans*) مورد توجه قرار گرفته است (۱، ۳ و ۱۴-۱۶). در سیستم‌های بیولوژیکی اتوتروفیک حذف نیترات به دلیل مصرف قلیابیت در جریان راهبری، تامین قلیابیت لازم جهت رشد میکروارگانسیم‌ها از طریق اضافه نمودن سنگ آهک انجام می‌گیرد که خود منجر به افزایش سختی آب تصفیه شده از راکتور می‌گردد (۳، ۸ و ۱۴). از طرفی مطالعات انجام گرفته در چند دهه اخیر حاکی از ارجحیت استفاده از راکتورهای با سیستم بسترشناور نسبت به راکتورهای با بستر ثابت در عملیات تصفیه فاضلاب دارد. این در حالیست که استفاده از سیستم‌های دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی با بستر شناور که حاوی مدیای گوگرد عنصری باشند تا کنون در عملیات نیترات زدایی آب مورد استفاده قرار نگرفته است.

باریک تعبیه شده در محفظه استوانه‌ای گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ در طی مدت انجام فرایند به راکتور تزریق و از لوله دیگر خارج می‌شد. دما و زمان فرایند اصلاح به ترتیب 600°C و 120min بود (۱۸ و ۱۹).

جداسازی و تلقیح میکروبی

جهت جداسازی و رشد میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این پژوهش از یک راکتور به حجم تقریبی $3/5\text{ L}$ مجهز به پمپ جهت برگشت جریان تعبیه شده در حمام و در شرایط ثابت دمایی $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ با جریان منقطع که در آن شرایط آنوکسیک فراهم شده بود استفاده گردید. پس از پر نمودن فضای داخلی راکتور با استفاده از گرانول سولفور عنصری در اقطار $5-7\text{ mm}$ لجن برگشتی از هاضم بی‌هوازی تصفیه‌خانه فاضلاب صنایع گوشت ایران (گوشتیران، تهران) به راکتور اضافه شد.

علاوه بر آن به راکتور نیترات در غلظت NO_3^-/N 20 و 30 mg مواد مغذی اختصاصی مورد نیاز رشد باکتری‌های دنیتریفایر شامل (در هر لیتر) $\text{K}_2\text{HPO}_4 = 1\text{ g}$ ، $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0/3\text{ g}$ ، $\text{MgSO}_4 = 0/1\text{ g}$ ، $\text{NH}_4\text{Cl} = 0/4\text{ g}$ ، $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1/2\text{ g}$ ، 30 mg ، $\text{FeCl}_3 = 2\text{ mg/L}$ و مواد کمیاب شامل (در هر لیتر) $\text{MnCl}_2 = 50\text{ mg/L}$ ، $\text{CaCl}_2 = 55\text{ mg/L}$ ، $\text{ZnSO}_4 = 40\text{ mg/L}$ ، $\text{CuSO}_4 = 20\text{ mg/L}$ ، $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} = 20\text{ mg/L}$ و CoCl_2 و $\text{EDTA} = 500\text{ mg/L}$ اضافه گردید (۲ و ۱۴). پس از ۴۵ روز و حذف ۹۰٪ نیترات توسط میکروارگانیسم‌های رشد یافته، گرانول‌های گوگرد عنصری از راکتور خارج و بیوفیلم چسبیده به آن با استفاده از دستگاه سانتریفوژ در مدت زمان 10min و سرعت چرخش 5000rpm جدا شده و در مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت.

در سیستم‌های پیشین اتوتروفیک حذف نیترات از گوگرد عنصری علاوه بر تامین انرژی مورد نیاز رشد ارگانیسم به عنوان بستری جهت رشد بیوفیلم استفاده شده است (۱۲). در حالی که در دیگر مطالعات استفاده از دیگر بسترهای مناسب نظیر پلی وینیل الکل، سرامیک، شن، کربن فعال و... به دلیل ایجاد شرایط مناسب بهره‌برداری مورد توجه قرار گرفته است (۵)، (۱۳ و ۱۷). در این میان کربن فعال گرانوله به دلیل بالا بودن سطح ویژه، ارزان بودن و بالا بودن ظرفیت جذب باکتریایی بیش از سایر مواد دیگر مورد استفاده قرار گرفته است (۵ و ۱۷). به منظور استفاده توأم از گوگرد عنصری به عنوان منبع انرژی جهت رشد باکتریایی و کربن فعال به عنوان بستری مناسب جهت تشکیل بیوفیلم در نیترات زدایی بیولوژیکی آب کربن فعال اصلاح شده با گوگرد می‌تواند به عنوان جایگزین روش‌های پیشین مورد توجه قرار گیرد. چنانچه در حال حاضر استفاده از این ماده جدید جهت حذف جیوه از واحدهای نیروگاهی استفاده می‌شود (۱۸ و ۱۹). در این پژوهش امکان نیترات زدایی آب آشامیدنی با استفاده از باکتری‌های اتوتروف در راکتور با بستر شناور حاوی بستر کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری مورد مطالعه قرار گرفته شده است.

مواد و روش‌ها

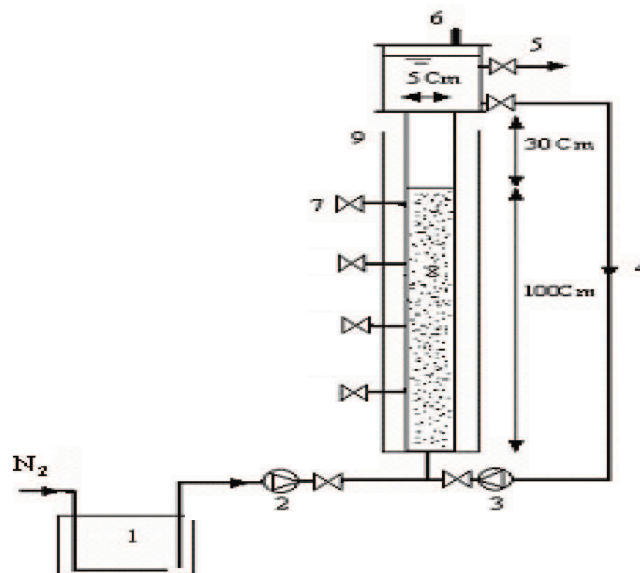
تهیه کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری

به منظور اصلاح کربن فعال یک محفظه استوانه‌ای کوارتزی مقاوم در برابر حرارت مجهز به سیستم ورود و خروج گاز به حجم تقریبی 150 mL طراحی، ساخت و مورد استفاده قرار گرفت. پس از دانه‌بندی کربن فعال و گوگرد عنصری با استفاده از الک استاندارد به ترتیب در مش‌های $45-18$ با روزه‌های به قطر $1-0/3\text{ mL}$ و $200-100$ با روزه‌های به قطر $150-74\text{ }\mu\text{m}$ ، مخلوطی از دو ماده فوق در نسبت وزنی ۱ به ۱ به محفظه کوارتزی اضافه و به صورت افقی در کوره الکتریکی قرار داده شد. به منظور فراهم نمودن خلاء از طریق یک لوله

مشخصات راکتور با بستر شناور

راکتور مورد استفاده در این پژوهش متشکل از یک لوله پلکسی گلاس به ارتفاع ۱۵۰ cm، قطر داخلی ۵ cm و حجم ۲/۶۵ L بود. در قسمت فوقانی راکتور به ارتفاع ۱۵ و قطر ۱۰ cm به منظور جلوگیری از خروج احتمالی یستر و کنترل جریان، شیرهای برگشت جریان، جریان خروجی و خروج گاز تعبیه شده بود (شکل ۱). ارتفاع کربن فعال اصلاح شده با گوگرد ۷۰ cm با میزان تخلخل ۴۰٪ بود. جهت شناورسازی بستر به میزان ۳۰٪ ارتفاع بستر اصلی مقدار جریان با استفاده از یک پمپ سانتریفوژ تغییر شکل یافته به راکتور برگشت داده شد. ورودی به راکتور آب سنتتیک آلوده به نیترات شامل آب شرب شهر اصفهان و نیترات در غلظت ۴۰۰ mg/L بود که در ظرف تغذیه ۱۱۰ L پلاستیکی درب بسته مخلوط می‌شد. به آب سنتتیک بی‌کربنات سدیم در غلظت ۵۰۰ mg/L و مواد مغذی رشد باکتری‌های نیترات‌زدا (در هر لیتر) شامل $2 \text{ mg } K_2HPO_4$ بر حسب فسفر، $1 \text{ mg } NH_4Cl$ بر حسب ازت، $1 \text{ mg/L } MgSO_4$ بر حسب منیزیم، $1 \text{ mg/L } FeCl_3$ بر حسب آهن و 2 mg/L مواد کمیاب (۱۳ و ۲) اضافه شد.

در ادامه و پس از تنظیم pH در 8 ± 0.3 با استفاده از محلول N اسود سوزآور به منظور خروج گاز اکسیژن محلول از آب سنتتیک ورودی به راکتور به مدت ۳۰ min گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ به ظرف پلاستیکی تزریق و گازهای زدایش شده از طریق شیر به خارج منتقل گردید. در ادامه مراحل انجام کار به شرح ذیل بود، در مرحله اول به منظور فراهم نمودن زمان مناسب برای چسبیدن میکروارگانیسم‌ها به بستر و تشکیل بیوفیلم راکتور به صورت منقطع مورد بهره‌برداری قرار گرفت. بدین ترتیب که میکروارگانیسم‌های رشد یافته در مرحله قبل همراه با آب آلوده به نیترات در غلظت ۷۵ mg/L در مدت زمان ۳۰ d به راکتور تزریق و با استفاده از پمپ به صورت مداوم در راکتور باز گردش گردید (نتایج این مرحله نشان داده نشده است). در مرحله دوم و پس از حذف ۹۰٪ نیترات در شرایط بهره‌برداری منقطع، راکتور در زمان‌های ماند هیدرولیکی ۵/۵۳ h - ۱/۵ و غلظت نیترات ورودی ۴۰۰ mg/L (۹۰ mg/L بر حسب ازت) به صورت مداوم مورد بهره‌برداری قرار گرفت.



شکل ۱: شمای پایلوت مورد استفاده در پژوهش

- (۱) تانک تزریق (۲) پمپ ضربه ای (۳) پمپ شناورسازی (۴) خط جریان برگشتی (۵) خروجی راکتور (۶) خروج گاز (۷) شیرهای نمونه برداری (۸) بستر کربن فعال اصلاح شده (۹) حمام

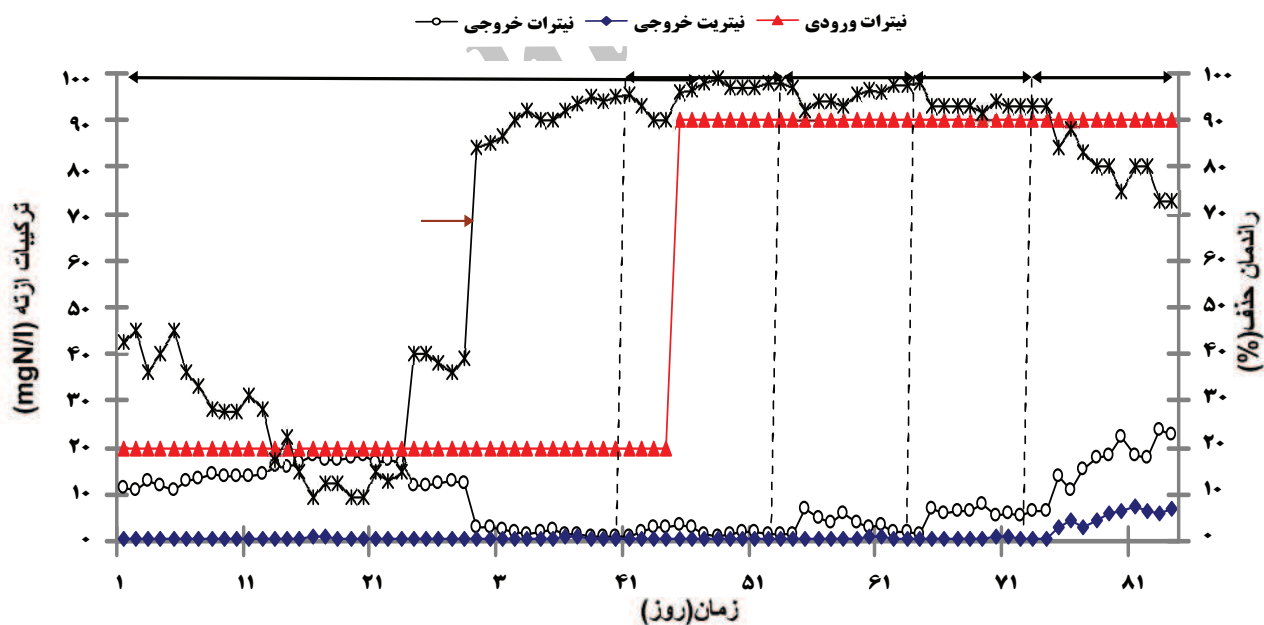
روش آزمایش

نمونه برداری از خروجی راکتور به صورت روزانه انجام و پارامترهای مورد نظر براساس روش‌های ذیل تعیین مقدار شد. غلظت نیترات خروجی با استفاده از روش اسپکتوفوتومتری UV (DR, 5000) ساخت شرکت HACH امریکا در طول موج جذب ۲۵۴ نانومتر و برای اندازه‌گیری نیتريت از روش رنگ‌سنجی با استفاده از معرف NitriVer3 استفاده شد. قبل از اندازه‌گیری غلظت نیترات و نیتريت نمونه خروجی از راکتور از صافی واتمن با قطر منافذ 0.45μ عبور داده شد. pH، کدورت و سختی به ترتیب با استفاده از روش پتانسیومتری، کدورت‌سنجی و رنگ‌سنجی براساس رهنمودهای استانداردمتد تعیین مقدار شد (۲۰). جهت اندازه‌گیری کل مواد آلی در ورودی و خروجی از راکتور از دستگاه TOC متر مدل TOC-V_{esh} ساخت شرکت Shimadzu ژاپن استفاده شد. همچنین جهت نشان دادن بیوفیلم رشد یافته روی بستر و گوگرد در سطح کربن فعال از دستگاه میکروسکوپ الکترونی رومیشی SEM-EDX مدل AIS2100 Seron ساخت کشور کره جنوبی استفاده گردید.

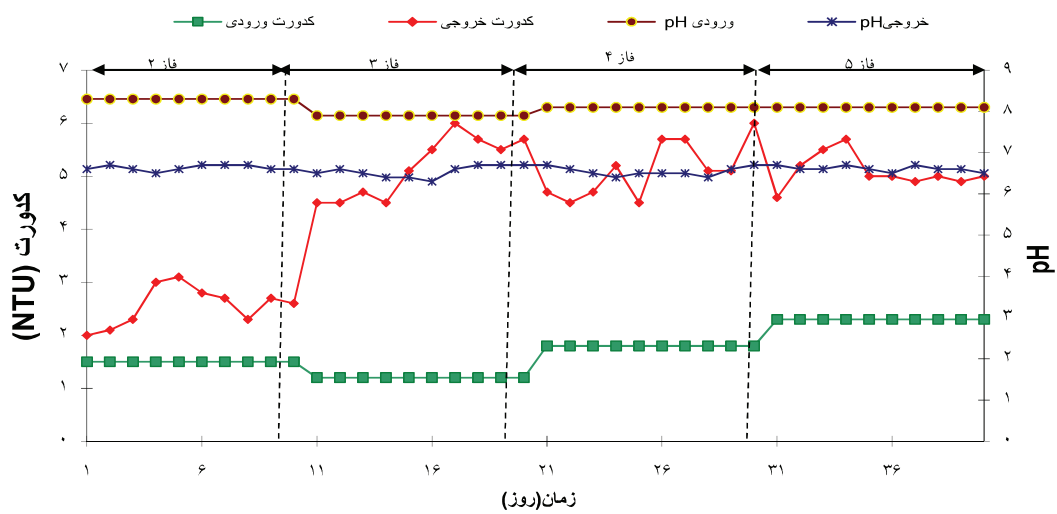
یافته‌ها

میزان نیترات زدایی

نتایج مربوط به کاهش غلظت نیترات در راکتور با شرایط بهره‌برداری منقطع که به منظور جداسازی باکتری‌های مورد نظر در نظر گرفته شده بود در شکل ۲ فاز ۱ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آنست که با گذشت ۲۳ d از انجام آزمایشات غلظت نیترات در آب تصفیه شده خروجی در ابتدا کاهش سپس افزایش یافته است. اما پس از طی زمان فوق حذف نیترات به مقدار قابل توجهی صورت گرفته و میزان حذف نیترات قبل از شروع فاز دوم بهره‌برداری به بیش از ۹۰٪ رسیده است. پس از آن و با راه‌اندازی راکتور به صورت مداوم و با غلظت اولیه نیترات ورودی 90 mg/L بر حسب ازت در زمان‌های ماند هیدرولیکی متفاوت $2/94$ ، $5/53$ و $2/4$ که به ترتیب در فازهای ۲، ۳ و ۴ در شکل ۲ نشان داده شده است غلظت نیترات در آب خروجی از راکتور همواره کمتر از 10 mg ازت در L و راندمان حذف آن نیز بیش از ۹۰٪ بوده است. هر چند با کاهش زمان ماند هیدرولیکی به مقدار ناچیزی غلظت نیترات خروجی بالاتر رفته است. همچنین در



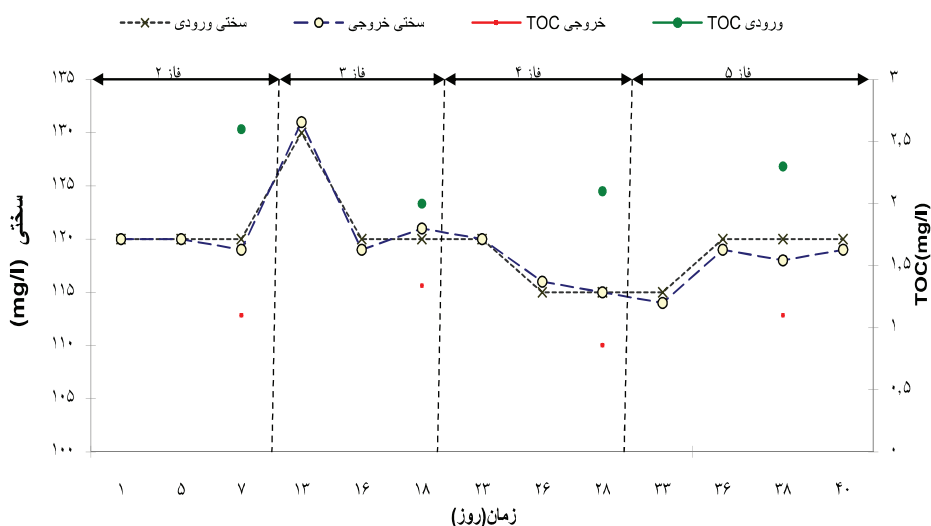
شکل ۲: کارایی راکتور در حذف نیترات در شرایط بهره‌برداری منقطع (فاز ۱) و پیوسته در زمان ماند هیدرولیکی متفاوت (فاز ۲، ۳، ۴ و ۵)



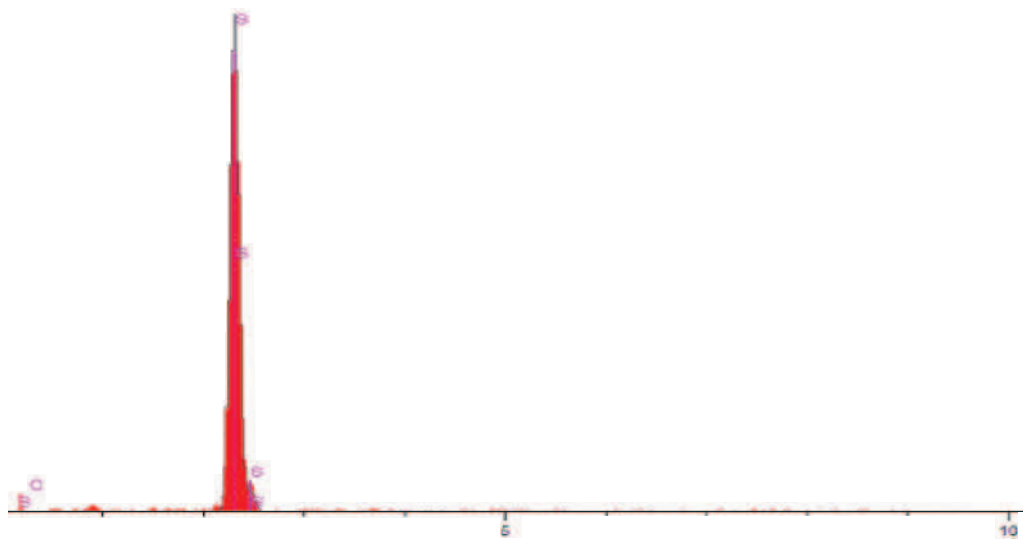
شکل ۳: تغییرات pH و کدورت در خروجی در شرایط بهره‌برداری پیوسته در زمان ماند هیدرولیکی متفاوت (فاز ۲، ۳، ۴ و ۵)

و مداوم در زمان‌های ماند هیدرولیکی ۵/۵۳، ۲/۹۴، ۲/۴ که در شکل ۲ نشان داده شده است بیان‌گر آنست که میزان یون نیتريت تولیدی همواره کمتر از ۱ mg/L بوده است. هر چند با بهره‌برداری از راکتور با زمان ماند هیدرولیکی ۱/۵ h غلظت این ماده سمی در آب تصفیه شده خروجی افزایش و به بیش از ۱ mg/L رسیده است.

فاز ۵ بهره‌برداری از راکتور (زمان ماند هیدرولیکی ۱/۵ h) و بارگذاری ۱/۴۵ kgN/m³.d کارایی راکتور در حذف نیترات کاهش یافته و میزان نیترات خروجی به بیش از ۱۰ mg/L بر حسب ازت (راندمان حذف معادل ۷۲٪) رسیده است. هم‌چنین نتایج مربوط به تغییرات غلظت نیتريت در آب تصفیه شده در طول ۷۳ d از شروع بهره‌برداری در شرایط بهره‌برداری متقطع



شکل ۴: تغییرات سختی و کل کربن آلی (TOC) در آب خروجی در شرایط بهره‌برداری پیوسته در زمان ماند هیدرولیکی متفاوت (فاز ۲، ۳، ۴ و ۵)



شکل ۵: الگوی EDX کربن فعال بعد از اصلاح توسط گوگرد عنصری

از راکتور تفاوت چندانی نداشته و میانگین سختی ورودی و خروجی از راکتور به ترتیب 120 و 119 بر حسب کربنات کلسیم بوده است. هم‌چنین میانگین کل کربن آلی در ورودی و خروجی راکتور به ترتیب $1/1$ و $2/24$ بوده است که بیانگر افزایش جزئی در مقدار کل کربن آلی در خروجی از راکتور بوده است.

شکل ۵ نتایج مربوط به آنالیز EDX در خصوص اصلاح کربن فعال با گوگرد عنصری را نشان می‌دهد. چنانکه در شکل نیز مشخص است بر روی کربن فعال گوگرد، کربن و اکسیژن مشاهده می‌شود که بزرگترین سطح زیر منحنی به گوگرد اختصاص دارد که بیانگر اصلاح کربن فعال گرانول با گوگرد است. نتایج آزمایش EDX بیانگر آنست که پس از عملیات اصلاح $45/33\%$ از سطح کربن را گوگرد فراگرفته است.

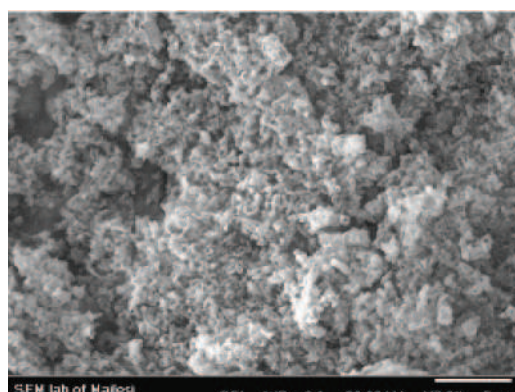
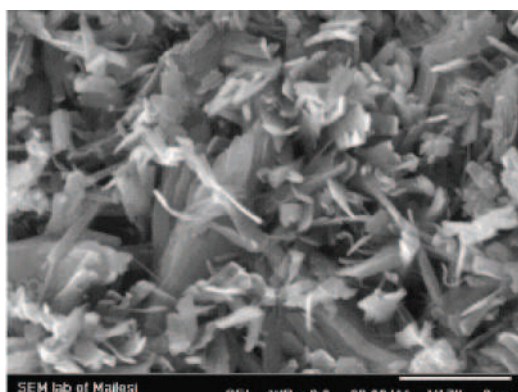
رشد بیوفیلم و گسترش آن بر روی بستر کربن فعال در شکل ۶ نشان داده شده است. چنانکه در شکل ۶ (سمت چپ) مشخص است بر روی کربن فعال اثری از ارگانسیم‌های رشد یافته دیده نمی‌شود در حالی که در تصویر سمت راست به خوبی می‌توان ارگانسیم‌های چسبیده به کربن فعال را مشاهده نمود.

کدورت و pH در خروجی

تغییرات pH و کدورت در آب تصفیه شده خروجی از راکتور در شرایط بهره‌برداری مداوم در زمان‌های ماند هیدرولیکی $5/53$ h، $2/94$ ، $2/4$ و $1/5$ در شکل ۳ نشان داده شده است. میزان کدورت آب ورودی به راکتور در دامنه $2/3$ - $1/2$ NTU متفاوت بوده است این در حالیست که مقدار کدورت خروجی از راکتور افزایش یافته و در دامنه 6 - 2 NTU رسیده است.

نتایج این مطالعه در خصوص تغییرات کدورت حاکی از آنست که در شروع بهره‌برداری راکتور در زمان هیدرولیکی $5/53$ h میزان کدورت در خروجی راکتور کم بوده و با افزایش زمان بهره‌برداری بر میزان کدورت در خروجی افزوده شده است. هم‌چنین مقدار pH در آب خروجی از راکتور در شرایط بهره‌برداری مختلف از نظر زمان ماند هیدرولیکی برابر بوده و میانگین آن در خروجی از راکتور به طور متوسط به $6/0 \pm 6/2$ رسیده است که نسبت به مقدار pH ورودی کاهش داشته است.

شکل ۴ بیانگر تغییرات سختی و کل کربن آلی آب ورودی و خروجی از راکتور در شرایط بهره‌برداری مداوم در زمان‌های ماند هیدرولیکی $5/53$ h، $2/94$ ، $2/4$ و $1/5$ است. نتایج حاکی از آنست که میزان تغییرات سختی در آب ورودی و خروجی



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی کربن فعال قبل از شروع بهره‌برداری (تصویر سمت چپ) و بعد از پایان بهره‌برداری (تصویر سمت راست)

بحث

شرایط مناسب جهت رشد ارگانسیم‌های اتوتروف روند حذف نیترات افزایشی بوده به نحوی که پس از ۲۸ d حدود ۹۰٪ نیترات ورودی کاهش یافته است. در شکل ۲ فاز ۱ به خوبی می‌توان مرحله رشد تاخیری و رشدنمایی این گونه میکروبی را مشاهده نمود. به دلیل پایین بودن سرعت رشد ارگانسیم‌های اتوتروف (۹) از یک طرف و احتمال وجود اکسیژن محلول در راکتور که ارگانسیم‌ها از آن به عنوان گیرنده نهایی الکترون به جای نیترات استفاده می‌کنند از سوی دیگر سبب شده است که مرحله خوگرفتن ارگانسیم به محیط در حدود یک ماه به طول انجامد. در ادامه و پس از تلقیح میکروارگانسیم به راکتور با بستر شناور حاوی کربن فعال اصلاح شده با گوگرد سیستم به صورت مداوم مورد بهره‌برداری قرار گرفت که نتایج مربوط به اندازه‌گیری غلظت نیترات و نیتريت در آب تصفیه شده در شکل ۲ بیان شده است. در سیستم‌های بیولوژیکی راکتوری تعیین زمان ماند هیدرولیکی بهینه همواره به عنوان یکی از فاکتورهای مهم بهره‌برداری مورد توجه قرار گرفته است. به گونه‌ای که با افزایش آن هزینه تجهیزات افزایش یافته و کارایی سیستم کاهش می‌یابد و با کاهش بیش از حد زمان ماند هیدرولیکی غلظت نیتريت در خروجی افزایش می‌یابد (۶۰۵). نتایج این مطالعه نیز حاکی از آنست که با کاهش زمان ماند هیدرولیکی غلظت نیترات و نیتريت در آب تصفیه

تصفیه بیولوژیکی آب شرب به عنوان یکی از مباحث جدید و رو به رشد بیوتکنولوژی زیست محیطی به منظور حذف ناخالصی‌های آب از جمله نیترات، نیتريت، آهن و منگنز و مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی طی سالیان اخیر به طور گسترده ای مورد توجه محققین قرار گرفته است (۲۱). در این مطالعه امکان حذف نیترات با استفاده از ارگانسیم‌های اتوتروف از آب توسط سیستم بیولوژیکی با بستر شناور و بستر کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور جداسازی ارگانسیم‌های اتوتروف که با احیای نیترات به عنوان گیرنده الکترون و تولید گاز ازت در این واکنش تاثیرگذار است در یک راکتور بسته، مخلوطی از نیترات، مواد غذایی اختصاصی جهت رشد باکتریایی و لجن حاصل از راکتور بی‌هوازی تصفیه‌خانه صنایع سوسیس کالباس ایران (گوشتران) به علت بالا بودن غلظت نیترات ورودی به آن ریخته و به صورت روزانه آزمایشات اندازه‌گیری نیترات انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ فاز ۱ نشان داده شده است. بر این اساس طی مدت زمان ۲۳ d از آغاز راهبری راکتور غلظت نیترات در راکتور ابتدا کاهش و پس از آن روند افزایشی داشته است. این تغییرات احتمالاً به دلیل حضور ارگانسیم‌های هتروتروف موجود در نمونه لجن و حضور ماده آلی اتفاق افتاده است. پس از اتمام ماده آلی و فراهم بودن

مطالعات انجام شده توسط Ma و همکارانش در سال ۲۰۰۶ نیز نتایج مشابهی را نشان داده است به طوری که در مدت زمان ۱۶۰ روز از انجام فرایند میزان pH در خروجی از راکتور مورد استفاده در دامنه ۷/۴-۶/۸ بوده است (۱۷). این رابطه نتیجه مطالعات Soares در سال ۲۰۰۲ نشان داد که در حین اضافه نمودن سنگ آهک کاهش pH در سیستم نیزات زدایی اتوتروفی اتفاق افتاده اما تغییرات آن در طول مدت بهره‌برداری کم و قابل صرف نظر کردن است (۱۶). Kim و همکاران در سال ۲۰۰۴ میزان تغییر pH در خروجی راکتور را مرتبط با میزان تماس با سنگ آهک دانسته و میزان کاهش آن را ۰/۷-۱/۲ واحد اعلام نموده‌اند (۱۲). حضور کدورت در خروجی از راکتورهای تصفیه بیولوژیکی می‌تواند شاخص حضور باکتری‌ها در خروجی از راکتور باشد (۱۱). نتایج تغییرات کدورت در مطالعه اخیر که در شکل ۳ نشان داده شده است حاکی از بالا رفتن میزان کدورت در خروجی از راکتور دارد. همچنین در زمان ماند هیدرولیکی ۵/۵۳ h کمترین مقدار کدورت در خروجی راکتور مشاهده شده است اما با کاهش آن به مقدار ۲/۹۴، ۲/۴ و ۱/۵ میزان کدورت خروجی ثابت بوده است. علت را می‌توان به شناور بودن دائمی بستر و خروج ریزدانه‌ها و همچنین ریزش و کنده شدن بیوفیلم (Sloughing) و خروج آن از راکتور نسبت داد که با افزایش دوره بهره‌برداری از فرایند افزایش داشته است. این در حالیست که در سایر مطالعات انجام گرفته با بستر ثابت میزان کدورت خروجی نسبتاً کم بوده و این عامل می‌تواند در انتخاب سیستم‌های بیولوژیکی با بستر شناور مورد توجه قرار گیرد (۱۱). هر چند عمده سیستم‌های بیولوژیکی مورد استفاده در مبحث بیوتکنولوژی آب نیازمند استفاده از تصفیه تکمیلی نظیر صافی‌های شنی هستند (۲۱).

بنابراین افزایش این مقدار از کدورت نمی‌تواند عامل محدودکننده به حساب آید. براساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ تغییری در مقدار سختی آب خروجی از راکتور نسبت به سختی آب ورودی مشاهده نشده است. علت استفاده از بی‌کربنات

شده خروجی از راکتور تا حدی افزایش یافته و با رساندن زمان ماند هیدرولیکی به حدود ۱/۵h غلظت این دو پارامتر شیمیایی مهم آب به ترتیب به بیش از ۲۴ mg/L و ۷/۴۱ بر حسب ازت رسیده است که بیش از حد مجاز استانداردهای کیفیت آب آشامیدنی خواهد بود (۲۲ و ۲۴). نتایج ارائه شده توسط سایر محققین نیز حاکی از آنست که زمان ماند هیدرولیکی بر کارایی سیستم تصفیه بیولوژیکی آب تاثیر گذاشته و با کاهش آن راندمان سیستم کاهش یافته است. همچنین زمان ماند هیدرولیکی بهینه در هر سیستم می‌تواند کاملاً مستقل باشد (۵، ۶ و ۱۰). علاوه بر زمان ماند هیدرولیکی pH یکی دیگر از فاکتورهای فیزیکوشیمیایی مهم بر عملکرد واکنش‌های بیوشیمیایی و بازدهی سلولی در فرایندهای تصفیه بیولوژیکی است. این عامل از طریق تاثیر بر فعالیت آنزیمی باکتریایی، یونیزاسیون مواد شیمیایی و تسهیل انتقال مواد به درون سلول بر عملکرد سیستم تاثیرگذار است (۸). در این راستا pH بهینه جهت رشد باکتری‌های دنیتریفایر در دامنه ۸/۳-۶/۵ تعیین شده است (۱۰ و ۱۴). علاوه بر آن طبق معادله ۱ در فرایندهای بیولوژیکی دنیتریفایر اتوتروفیک یون هیدروژن به عنوان یکی از محصولات واکنش تولید می‌گردد که سبب کاهش pH محیط و ایجاد اختلال در عملکرد میکروبی می‌شود. بنابراین در غالب چنین سیستم‌های سنگ آهک جهت تنظیم ظرفیت بافری آب مورد استفاده قرار می‌گیرد.

(۱)

$$1.1 S^0 + NO_3^- + 0.76 H_2O + 0.4 CO_2 + 0.08 NH_4^+ \rightarrow 1.1 SO_4^{2-} + 0.08 C_5H_7NO_2 + 1.28 H^+ + 0.5 N_2$$

در این مطالعه از سود سوزآور جهت افزایش pH آب ورودی به راکتور به منظور جبران افت pH استفاده شده است. براساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، pH خروجی از راکتور به میزان ۱/۶ تا ۱/۴ واحد کاهش یافته و به میانگین ۰/۲ ± ۶/۶ رسیده است که در حد استانداردهای آب آشامیدنی است به علاوه کم شدن زمان ماند هیدرولیکی نیز تاثیری بر تغییر آن نداشته است. از این رو با تنظیم pH ورودی به ۸ می‌توان از اضافه نمودن سنگ آهک به راکتور اجتناب نمود (۱۴).

افزایش سختی در آب نمی‌شود. غلظت TOC و کدورت در آب خروجی از راکتور همواره کمتر از استانداردهای آب آشامیدنی است. از این رو در صورت استفاده از این سیستم در مقیاس واقع می‌توان تا حد قابل توجهی از مشکلات روبه گسترش بالا بودن غلظت نیترات در همه نقاط کشور بهره جست.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح پژوهشی با عنوان 'حذف بیولوژیکی نیترات از آب آشامیدنی با استفاده از باکتری‌های شیمیواتروف با مدیای کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری در راکتور با بستر شناور' (شماره ۴۹۳۸۸۳) که در سال ۱۳۹۸ با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان اجرا گردیده است.

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان که پرداخت هزینه انجام این پژوهش را فراهم نموده، آقای مهندس فرخزاده بابت مشارکت در ساخت پایلوت‌های مورد استفاده و مسئولین محترم صنایع گوشتیران کمال تشکر و امتنان را دارد.

سديم به عنوان منبع کربن در این مطالعه به جای سنگ آهک است که در سیستم‌های اتوتروفیک پیشین حذف نیترات منجر به اضافه شدن ۴۰۰-۱۵۰ mg/L سختی به آب تصفیه شده بوده است که همواره به عنوان یکی از محدودیت‌های سیستم تصفیه بیولوژیکی حذف نیترات مطرح شده است (۱۰، ۱۱ و ۱۴). هم‌چنین شکل ۴ بیان‌گر غلظت کل کربن آلی در ورودی و خروجی از راکتور است. در مطالعات پیشین انجام شده غلظت کل کربن آلی در آب خروجی از راکتورهای بیولوژیکی حذف نیترات با استفاده از باکتری‌های دنیتریفایر افزایش و در مواردی به بیش از ۴ mg/L رسیده است (۱۶ و ۲۳). نتایج این مطالعه نیز حاکی از افزایش غلظت TOC در خروجی از راکتور نسبت به TOC ورودی به راکتور دارد که یکی از دلایل آن را می‌توان به خروج بیوفیلم‌کننده شده از طریق آب خروجی از راکتور دانست.

نتیجه‌گیری

از مجموعه بحث‌های فوق می‌توان در مجموع چنین نتیجه گرفت که:

استفاده از بستر جدید کربن فعال اصلاح شده با گوگرد عنصری توانایی قابل توجهی در فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی جهت استفاده توسط ارگانسیم‌های اتوتروفیک به عنوان منبع انرژی و بستری جهت رشد و تشکیل بیوفیلم است.

سیستم بستر شناور به دلیل مزایای فراوان می‌تواند جایگزین سیستم معمول بستر ثابت در فرایندهای بیولوژیکی حذف نیترات باشد.

زمان ماند هیدرولیکی فاکتور مهمی در بهره‌برداری از سیستم با بستر شناور در حذف نیترات است، در این مطالعه زمان ماند هیدرولیکی بهینه ۲/۴h تعیین گردید که در این حالت کمترین غلظت نیترات و نیتريت در خروجی مشاهده شد.

بر خلاف سایر سیستم‌های موجود که از سنگ آهک استفاده می‌شود، استفاده از بی‌کربنات سیدیم در این مطالعه منجر به و

منابع

- Zhang TC, Lamp DG. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate contaminated water: batch experiment. *Water Res.* 1999; 33(3):599-608.
- Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gomez J, Razo-Flores E, Field JA. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Res.* 2007;41 : 1253–62.
- Kimura K, Nakamura M, Watanabe Y. Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration. *Water Res.* 2002; 36: 1758–66.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality. [electronic resource]: 3rd ed. Geneva, Switzerland. Vol. 1: Recommendations. World Health Organization; 2006.
- Pekdemir T, Kacmazoglu EM, Keskinler B, Algur OF. Drinking Water Denitrification in a Fixed Bed Packed Biofilm Reactor. *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences.* 1998; 22: 39-45.
- Wang Q, Feng C, Zhao Y, Hao C. Denitrification of nitrate contaminated groundwater with a fiber-based biofilm reactor. *Bioresour Technol.* 2009; 100: 2223–7.
- Godini H, Rezaee A, Beranvand F. Hydrogenotrophic Denitrification of Water Using Zero Valent Iron Nano Particles. *Iran. J. Health & Environ.* 2010; 3(2): 143-152
- Weisenburger DD. Potential health consequences of groundwater contamination by nitrate in Nebraska. In: Bogardi I, Kuzelka RD, editors. Nitrate contamination, NATO ASI Ser., vol. G30. Germany: Springer, 1991.
- Bitton G. *Wastewater Microbiology* 3ed. Florida: John Wiley & Sons Inc Publication; 2005.
- Wang H, Qu J. Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment. *Water Res.* 2003; 37:3767–75.
- Wan D, Liu H, Qu J, Lei P, Xiao S, Hou Y. Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification. *Bioresour Technol.* 2009; 100: 142–8.
- Kim HR, Lee LS, Bae JH. Performance of a sulphur-utilizing fluidized bed reactor for post-denitrification. *Process Biochem.* 2004; 39(11): 1591-7.
- Zhang Z, Lei Z, He X, Zhang Z, Yang Y, Sugiura N. Nitrate removal by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on poly (vinyl alcohol) carriers. *J Hazard Mater.* 2009; 163: 1090–5.
- Liu LH, Koenig A. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. *J Biotechnology.* 2002; 99: 161-171.
- Zeng H, Zhang TC. Evaluation of kinetic parameters of a sulfur–limestone autotrophic denitrification biofilm process. *Water Res.* 2005; 39: 4941-52.
- Soares MIM. Denitrification of groundwater with elemental sulfur. *Water Res.* 2002; 36:1392–5.
- Ma LU, Yang BL, Zhao JL. Removal of H₂S by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on different matrices. *Bioresour Technol.* 2006; 97: 2041- 6.
- Liu W, Vidic RD, Brown TD. Optimization of high temperature sulfur impregnation on activated carbon for permanent sequestration of elemental mercury vapors. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 34(3):483-8.
- Vidic RD, Liu W, Brown TD. Development of novel activated carbon-based adsorbents for control of mercury emissions from coal-fired power plants. *Proceedings of the Advanced Coal-Based Power and Environmental Systems Conference; 1997 July 22-24; Pittsburgh, Pennsylvania.*
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 18th ed. Washington DC: APHA; 1992.
- Rittmann BE, McCarty PL. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications.* Boston: McGraw Hill; 2001.
- USEPA. *Guidelines for Drinking Water Quality.* United State Environmental Protection Agency. 1999.
- Liu H, Jiang W, Wan D, Qu J. Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water. *J Hazard Mater.* 2009; 169(3):23-8.

Drinking Water Denitrification using Autotrophic Denitrifying Bacteria in a Fluidized Bed Bioreactor

Abdolmotaleb Seid-mohammadi¹, Hossein Movahedian Attar², *Mahnaz Nikaeen²

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

²Department of Environmental Health, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Received: 23 April 2011 ; Accepted: 23 July 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Contamination of drinking water sources with nitrate may cause adverse effects on human health. Due to operational and maintenance problems of physicochemical nitrate removal processes, using biological denitrification processes have been performed. The aim of this study is to evaluate nitrate removal efficiency from drinking water using autotrophic denitrifying bacteria immobilized on sulfur impregnated activated carbon in a fluidized bed bioreactor.

Materials and Methods: After impregnating activated carbon by sulfur as a microorganism carriers and enrichment and inoculation of denitrifying bacteria, a laboratory-scale fluidized bed bioreactor was operated. Nitrate removal efficiency, nitrite, turbidity, hardness and TOC in the effluent were examined during the whole experiment under various conditions including constant influent nitrate concentration as 90 mg NO₃--N/l corresponding to different HRT ranging from 5.53 to 1.5 hr.

Results: We found that the denitrification rates was depended on the hydraulic retention time and the nitrate removal efficiency was up to 98% and nitrite concentration was lower than 1mg/l at optimum HRT=2.4 hr respectively. Moreover, there was no difference in hardness between influent and effluent due to supplying sodium bicarbonate as carbon source for denitrifying bacteria. However pH, TOC, hardness, and turbidity of the effluent met the W.H.O guidelines for drinking water.

Conclusion: This study demonstrated that an innovative carrier as sulfur impregnated activated carbon could be used as both the biofilm carrier and energy source for treating nitrate contaminated drinking water in the lab-scale fluidized bed bioreactor.

Keywords: Denitrification, Impregnated activated carbon, Autotrophic bacteria, Fluidized bed bioreactor

*Corresponding Author: nikaeen@hlth.mui.ac.ir

Tel: +98 311 7922660 , Fax: +98 311 6682509