

تقلیل نیترات در آب آشامیدنی به روش بیولوژیک (مطالعه ی موردی یکی از چاههای اراک)

غلامرضا حمیری

مدیر کنترل کیفیت و بهداشت آب و فاضلاب شرکت آب و فاضلاب شهری استان مرکزی

سالومه کلانتری

کارشناس آزمایشگاه مرکزی میکروبیولوژی آب شرکت آب و فاضلاب شهری استان مرکزی

چکیده

افزونی مقدار نیترات در آب آشامیدنی سلامت انسان و حیوانات را تهدید می کند. ۲۷ حلقه چاه در شهر اراک بدلیل آلودگی به نیترات از مدار بهره برداری خارج شده اند. در پایلوت مستقر در یکی از چاههای اراک از باکتری سودوموناس آئروژینوزا برای تقلیل نیترات استفاده شد تا در شرایط **anoxic** (فاقد اکسیژن) از نیترات به عنوان گیرنده نهائی الکترون استفاده نموده و آن را به نیتريت تبدیل و به صورت نیتروژن گازی از محیط خارج کند. از عامل های مهم در راهبری پایلوت، تنظیم مناسب ترین نسبت های **C/N** و **N/P** و زمان ماند، **DO**، **pH** و جمعیت باکتری ها است. در این طرح ابتدا از متانول و سپس از اتانول بعنوان منبع کربن (**C/N: ۲,۳۵**) استفاده شد. پایلوت شامل بیوراکتور همراه با بستری از پلی اتیلن برای رشد و تشکیل بیوفیلم، صافی کربن، صافی شنی، سامانه تزریق کربن آلی و کلریناتور طراحی گردید. بیوراکتور به دو صورت متناوب (**Batch**) و مستمر (**Continuous**) راه اندازی و راهبری شد. و به موازات کاهش نیترات و نیل به کارآمدی مناسب، زمان ماند به تدریج به ۲۰ دقیقه کاهش یافت. در این حالت پایلوت با کارآمدی ۷۲,۲ درصد توانست مقدار نیترات آب را از ۱۵۴ به ۴۲,۸۰ میلی گرم بر لیتر تقلیل دهد. پس از آن آب خروجی از بیوراکتور وارد صافی شنی و کربنی شده تا کدورت، رنگ، باکتری های موجود و **COD** آن کاهش یابد. به منظور گندزدایی و انهدام باکتری هایی که از پایلوت خارج شده اند، از کلریناتور، انتهای استفاده گردید.

کلمات کلیدی: اراک، منابع آب، نیترات، تقلیل بیولوژیک

سرآغاز

شهر اراک که از سطح دریای آزاد ۱۷۵۲ متر ارتفاع دارد، از بارش سالانه ۳۴۳ میلی متر و متوسط دمای سالانه ی ۱۳,۵ درجه ی سانتی گراد برخوردار است و بر اساس طبقه بندی دوماتین در اقلیم خشک قرار گرفته است.

طی یک دوره ی ۴۰ ساله (سال ۱۳۳۵ لغایت ۱۳۷۵) جمعیت شهر اراک از ۵۹ هزار نفر به ۳۸۱۷۹۵ نفر رسیده است و پیش بینی شده است که جمعیت این شهر با ضریب رشد سالانه ۱,۱۳ درصد در سال ۱۳۸۴ به ۴۸۲ هزار نفر افزایش یافته است.

مطالعات ژئوفیزیکی دشت اراک نشان داده است که در این منطقه تنها یک سفره که جهت جریان و شیب سفره آن از ارتفاعات (جنوب) که دشت را محصور می نماید بطرف کویر مرکزی (شمال) است، وجود دارد.

منابع تغذیه ی دشت اراک نزولات جوی، تاثیر ارتفاع های آهکی و تراوش و نفوذ از مسیل ها (در مواقع بارندگی) می باشد. به دلیل واقع شدن دشت در منطقه ی آبرفتی و مخروط افکنه و کاهش نزولات، بیلان آبی دشت در اغلب سال ها منفی می باشد.

طی سالهای ۱۳۷۵ لغایت ۱۳۸۳ تعداد ۲۷ حلقه چاه با مجموع آبدهی ۸۵۰ لیتر بر ثانیه به دلیل آلودگی به نیترات از مدار بهره برداری خارج گردیده اند.

افزایش شدت آلودگی آب آشامیدنی به نیترات سلامت انسان و حیوان را تهدید میکند. اطفال با سن کمتر از ۶ ماه مستعد ابتلا به مسمومیت با نیترات هستند. باکتریهای موجود در معده ی نوزادان که pH معده آن هاقلیایی است، نیترات را به نیتريت تبدیل می کنند. نیتريت با هموگلوبین خون که وظیفه ی حمل اکسیژن رابه عهده دارد واکنش می دهد و تشکیل Methaemoglobin را می دهد که قادر به حمل اکسیژن نمی باشد. و دراین اطفال نارسائی و کمبود اکسیژن بوجود می آید . این حالت به blue baby syndrome معروف است. با رشد نوزدان و افزایش ترشح اسید در معده، باکتری های درگیر در این فرآیند از بین می روند. و بنابراین با افزایش سن در نوزدان خطر کاهش نیترات به نیتريت و تشکیل مت هموگلوبین کاهش می یابد. تاثیر نیترات بر روی نوزادان بزرگتر از ۶ ماه و نیز افراد بزرگسال هنوز به درستی مشخص نشده است. فرضیه های متفاوتی در مورد موثر بودن این ترکیب در ایجاد سرطان های دستگاه گوارش و نیز اختلالات عصبی ارابه شده است. ولی هیچیک از آن ها هنوز به اثبات نرسیده است.

حذف نیترات از آب های آشامیدنی بسیار گران و پر هزینه است . از این رونخستین اقدام و بهترین روش، حفاظت از منابع و جلوگیری از آلودگی آب می باشد.

برای حذف نیترات از آب آشامیدنی روش های متفاوتی تجربه شده است که مهم ترین آنها به شرح زیر است:

روش های شیمیایی

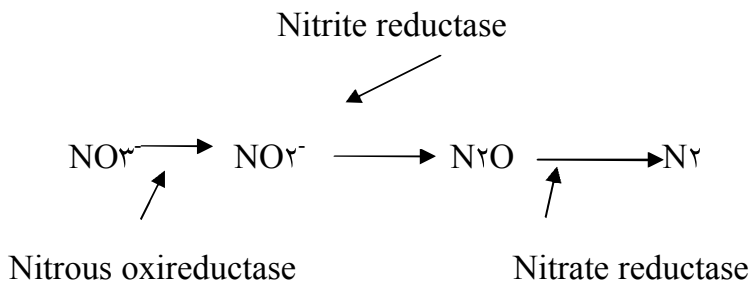
● تبادل یونی (Ion exchange): در این روش، آب از میان بستری از رزین های تعویض یونی عبور داده می شود. این روش قادر است ۹۰ درصد نیترات موجود در آب را جدا کند. علاوه بر آن آلاینده هایی نظیر ترکیبات آروماتیک ، محلول های کلرینه شده، علف کش ها و نیز نیتروزامین ها جدا می شوند. در این روش غلظت کلراید در خنثی سازی تاثیر گذاشته و آب تصفیه شده برای مصارف کشاورزی مناسب نمی باشد. حجم پساب تولید شده نیز بسیار زیادو بیشتر از یک درصد حجم آب تصفیه شده می باشد. به دلیل تولید دوباره کلرورسدیم و ترکیب آن با بیکربنات ، مقادیر زیادی از کلرور در آب تصفیه شده وجود دارد که منجر به فرسایش وسایل برنجی می گردد. در آب هایی که سولفات بالایی دارند، قابلیت حذف نیترات به این روش کاهش می یابد که به دلیل حساسیت بالای این فرآیند به جذب سولفات است و در نهایت مانعی برای جذب نیترات خواهد بود. رسوبات سیلیس و آهن نیز قابلیت حذف نیترات توسط رزین را کاهش می دهند.

● اسمز معکوس (Reverse osmosis): در این روش، فشار هیدرولیک در یک طرف غشای نیمه تراوا موجب عبور آب از غشاشده و املاح آن که نیترات نیز جزئی از آن هاست به طور فیزیکی جدا می گردد. فشار بالای اسمز معکوس برای حذف مستقیم نیترات ۲۰-۱۵ بار است. حجم پساب تولید شده در این روش به نسبت زیادو حتی بیشتر از روش تعویض یونی است و در این روش علاوه بر نیترات، سایر املاح نیز حذف می گردد، بنابراین آب تصفیه شده فاقد املاح خواهد بود.

● الکترودیالیز: در این روش، یون های دوسوی غشا از سمتی که غلظت کمتری دارند به طرف غلیظ تر انتقال می یابند. این عمل به کمک جریان مستقیم الکتریکی صورت می گیرد. قدرت حذف نیترات در این روش برابر اسمز معکوس است. در این روش به پیش تصفیه نیاز است . این روش برای تصفیه ی آب های سخت مناسب نبوده و حجم فاضلاب تولید شده در مقایسه با روش تعویض یونی زیاد است و فاضلاب تولید شده غلیظ بوده و مشکلاتی را در خنثی سازی ایجاد می کند.

روش بیولوژی:

در این روش به کمک میکروارگانسیم ها نیترات کاهش می یابد. مکانیسم کلی واکنش به صورت زیر است:



در این فرآیند میکروارگانیسم ها در شرایط **anoxic** از نیترات به عنوان گیرنده نهایی الکترون استفاده کرده و آن را به نیتروژن گازی تبدیل می کنند.

باکتری های گوناگونی در این عمل بکار می روند، که مهمترین آنها *pseudomonas, Bacillus, Micrococcus, Archromobacter, Thiobacillus* می باشند. از آن جایی که سودوموناس قابلیت رشد و تکثیر بالایی داشته و قادر است در حداقل مواد مورد نیاز در دسترس ، فعالیت متابولیکی داشته باشد و به راحتی از محیط جدا می گردد، از این باکتری در پایلوت حذف بیولوژیک نیترات مستقر در چاه مذکور استفاده گردید.

مواد ورودی ها

چاه مذکور در شمال شهر اراک و در بافت مسکونی واقع شده است . آبدهی چاه ۳۵ لیتر بر ثانیه و کیفیت شیمیایی آن در جدول شماره ی یک آورده شده است .

اجزای پایلوت

- **بیوراکتور** : این سیستم شامل یک بیوفیلتر است که طرح تجسمی آن در شکل شماره ی (۱) آمده است . این سیستم از نوع راکتور تماسی به ظرفیت مفید ۱۰۰ لیتر و ارتفاع ۱۶۵ سانتی متر است که مجهز به ۵ شیر برداشت بوده که در ارتفاع های صفر، ۴۰ ، ۸۰ ، ۱۲۰ و ۱۶۰ سانتی متری قرار گرفته است. جریان ورودی طوری تنظیم گردید که از پایین ترین شیر آب منبع مورد نظر وارد گردیده و از شیر شماره (۴) خارج می گردید تا جریان رو به بالای مدنظر (**Up flow**) ایجاد گردد. در داخل بیوراکتور نیز بستری (**Media**) از ایرانیت قرار گرفت تا باکتریهای دخیل در این پروسه بر روی آن تثبیت شده و تشکیل بیوفیلم دهند و در حین بیوسنتز نیترات را نیز کاهش دهند. در این سیستم جریان رو به بالا انتخاب گردید تا سرعت رشد ویژه باکتری در گیر در این فرآیند افزایش یافته و در نهایت بازده بهتری بدست آید.

- **سیستم تزریق کربن آلی** : به منظور تامین منبع کربن باکتری *Pseudomonas* (همانطور که قبلا عنوان گردید) ابتدا متانول و سپس اتانول استفاده گردید و برای ایجاد شرایط مناسب و به منظور در دسترس بودن مرتب منبع کربن برای باکتری ، از این سیستم استفاده شد، که با توجه به زمان ماند و دبی ورودی ، برای تزریق اتانول تنظیم می گردید.

- **صافی کربن** : آب پروسه شده و خارج شده از بیوراکتور وارد بخش صافی کربن گردید تا رنگ ایجاد شده را حذف نموده و **COD** تولید شده در طی فرآیند را کاهش دهد . (باکتری در مکانسیم سنتزی خود از منبع کربن استفاده کرده و تولیدات خود را در محیط آزاد می نماید و مواد آلی (**COD**) آب پروسه شده را افزایش می دهد.)

- **صافی شنی** : به منظور حذف کدورت ایجاد شده در اثر رشد بالای میکروارگانیسمها از صافی شنی استفاده گردید تا کدورت را حذف نماید.

- **کلریناتور** : در نهایت به منظور حذف باکتریهای سودوموناس دخیل در این طرح از گندزدایی استفاده گردید و میزان کلر مناسب با تست شمارش باکتری های فوق بدست آمد

مواد شیمیایی مورد استفاده در پایلوت: متانول ، اتانول ، دی پتاسیم منوهیدروژن فسفات

شیوه راهبری

اندازه گیری پارامترهای مورد نیاز و تو اتر نمونه بردای براساس استاندارد Epa انجام پذیرفت.

راه اندازی و راهبری بیور اکتور در دو حالت Batch (۲۰روز) و Continuous (۱۰روز) اجرا شد

به منظور تامین منابع کربن ، فسفر و ازت مورد نیاز از ترکیباتی که قبلا به آنها اشاره شده استفاده گردید. نسبتهای مناسب N/P و C/N ، میزان تزریق متانول ، اتانول و دی پتاسیم منو هیدروژن فسفات درمقاطع زمانی مختلف و حصول راندمان مناسب انتخاب می گردید.

مناسب ترین منبع کربن: در این فرآیند میکروارگانسیم به منظور تامین انرژی مورد نیاز خود برای تنفس و سنتز به منبع خارجی کربن نیاز دارد ، در حالیکه این منبع به عنوان یک دهنده الکترون نیز می باشد. نوع منبع کربن بسیار مهم است، زیرا رشد بیوماس را تحت تاثیر قرار می دهد. از مواد آلی متنوعی می توان به عنوان منبع کربن استفاده نمود که شامل متانول ، اتانول ، اسید استیک ، عصاره ذرت ، گلوکز، ساکاروز ، سلولز و نیز ترکیبات آلی پیچیده تر می باشند. به منظور انتخاب منبع کربن عوامل متعددی نظیر بازدهی حذف نیترات، ضریب بازدهی لجن ، قیمت و نداشتن اثرات سوءرا باید مدنظر داشت. استفاده از ترکیبات ساده تر نظیر متانول ، اتانول و اسید استیک ، ضریب بازدهی لجن را کاهش خواهند داد و جرم بیوماس تولید شده پایین می باشد. ولی از سویی اثرات سمی احتمالی حاصل از متانول کاربرد این ترکیب را کاهش داده است.

هرچند نوع ترکیبات ارگانیک ممکن است بیوماس بکار رفته را تحت تاثیر قرار دهند، انتخاب آن معمولا بر پایه مقایسه های اقتصادی صورت می گیرد. طبق بررسی های صورت گرفته و براساس مطالعات محققان در این زمینه به منظور راه اندازی سیستم از متانول استفاده گردید، تا شرایط پایداری سریعتر ایجاد گردد و سپس از اتانول برای راهبری سیستم استفاده شد.

توزیع یکسان منبع کربن نیز می تواند به انجام کامل تر و دقیق تر پروسه دنیتریفیکاسیون کمک کند.

ایجاد شرایط **anoxic**: باکتری در حضور اکسیژن، از آن به عنوان گیرنده الکترون استفاده کرده و در واقع تنفس هوازی صورت می گیرد. ولی در غیاب اکسیژن باکتری قادر خواهد بود تا از نیترات استفاده کرده و آن را کاهش دهد. در واقع در طرح نیترات زدایی اثر مهارکنندگی حضور اکسیژن محلول در آب بسیار مهم است. بنابراین باید غلظت اکسیژن در سطح کافی پایین قرار گیرد تا از مهار و یا کاهش حذف نیترات جلوگیری شود. بدین منظور میزان دهنده الکترونی (منبع کربن و انتخاب نسبت C/N) باید متناسب انتخاب گردد.

انتخاب منبع فسفر: در کنار تامین سایر منابع ، منبع مناسب فسفر به منظور تکمیل فعالیت های بیولوژیکی و تامین انرژی باکتری مورد نیاز است. بدین منظور ترکیب $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ به کار برده شد، که اثر سوئی بر فعالیت باکتری سودوموناس نداشته و از آن به عنوان منبع فسفر استفاده می نماید. در اینجا نسبت N/P در نظر گرفته شده برای پیشبرد اهداف و بالا بردن راندمان نیترات زدایی مهم است .

زمان ماند: از مهمترین فاکتورهای دخیل در فرآیند تقلیل نیترات، انتخاب مناسب ترین زمان ماند می باشد . این زمان باید متناسب با غلظت نیترات ورودی جهت کاهش غلظت نیتريت باقی مانده تنظیم گردد و می تواند در حذف COD ایجاد شده نیز موثر باشد.

جدول شماره ی(۱): نتایج آزمون های فیزیکی، شیمیایی و باکتریولوژی چاه مذکور (قبل از شروع به کار پایلوت)

کلیرم کل MPN/۱۰۰ml	DO (mg/L)	سدیم (mg/L)	کلرور (mg/L)	بیکربنات (mg/L)	سولفات (mg/L)	pH	فسفات (mg/L)	نیتريت (mg/L)	نیترات (mg/L)
۲،۲	۶	۵۵	۱۰۹	۲۰۰	۸۵	۷،۵۲	۰،۰۳	۰	۱۵۴

نتایج:

یافته های حاصل از پایلوت نشان می دهد که:

- کمترین میزان نیترات و نیتريت (يعنی کامل بودن فرايند نيتريفيکاسيون) در زمان ماند ۱۰ ساعت بوده است.
 - بهترين راندمان تخليل نيترات ۹۶،۲ درصد بوده است که در زمانهای ماند ۱۰ و ۴ ساعت می باشد.
 - از آنجایی که باکتری سودوموناس به منظور حذف نیترات به شرایط فاقد اکسیژن نیازمندست کاهش DO بسیار مهم می باشد. بهترين درصد تخليل نیترات همانطور که عنوان گردید در زمانهای ماند ۴ و ۱۰ ساعت بوده است که میانگین میزان DO در آن به ترتیب ۲،۰۸ mg/L و ۱،۶۲ بود.
 - کمترین میزان DO در زمانهای ماند ۱۸ و ۱ ساعت بود که میزان نیترات در هر یک به ترتیب ۱۴،۲ mg/L و ۱۹،۴ بوده است.
 - کمترین میزان COD در نسبت C/N: ۱،۸ بدست آمد.
 - کمترین زمان ماند مدنظر ۱۵ دقیقه بود که میزان حذف نیترات در آن به ۵۴،۷ درصد رسید.
- نتایج کامل آزمونهای صورت گرفته در جدول شماره ی (۳) آمده است.

بحث و گفتگو:

Startup و راه اندازی سیستم: ابتدا بیوراکتور از آب منبع مورد نظر پر و مقادیر مناسب کربن و فسفر که در فوق به آن اشاره شد وارد بیوراکتور گردید. علاوه بر آن مقداری از سوسپانسیون خالص غنی شده از باکتری *Pseudomonas aeruginosa* به آن اضافه شد. به منظور تثبیت جرم میکروبی و آداپتاسیون بیولوژیک و ایجاد شرایط پایدار در سیستم حالت **Batch** انتخاب گردید. باکتری درگیر در این فرآیند با توجه به منابعی که در دسترس قرار گرفته سنتز کرده، رشد نموده و تشکیل بیوفیلم می دهد. در حین پروسه های بیولوژیک خود از نیترات نیز استفاده کرده و آنرا کاهش می دهد (مدت زمان این مرحله ۲۰ روز بوده است).

در طول این مدت پارامترهای مهم در این پروسه که شامل DO, pH, دما، کدورت، فسفات، نیترات، نیتريت، تعداد باکتری های سود و موناس، هترتروف و کلیفرم کل می باشد، اندازه گیری گردید. میزان راندمان حذف نیترات در پایان حالت **Batch** به ۹۵،۳ درصد رسید.

در پایان این مرحله لایه ای از بیوفیلم در سطح بستر داخل بیوراکتور تشکیل شده بود که نشان از رشد باکتری و به دنبال آن فعالیت مناسب داشت.

راهبری سیستم: پس از حصول نتیجه مناسب از کاهش نیترات، پایلوت به حالت **continuous** درآمد و زمان ماند ۲۰ ساعت و دبی ۴،۶ لیتر بر ساعت برای آن در نظر گرفته شد. (از این مرحله به بعد منبع کربن اتانل انتخاب گردید)

در این مقطع زمان، پایلوت به مدت ۵ روز باقی ماند و طی آن ۴ مرحله نمونه برداری و انجام آزمونهای مربوطه صورت پذیرفت که در جدول شماره ی (۳) ثبت گردیده است. راندمان حذف نیترات در این زمان به ۹۱ درصد رسید و بنابراین زمان ماند در مرحله دوم به ۱۸ ساعت کاهش یافت. لازم به ذکر است که میزان تزریق منابع کربن و فسفر نیز متناسب با هر زمان ماند محاسبه گردیده و به بیوراکتور تزریق می گردید. در جدول شماره ی (۲) زمان ماند و جریان ورودی به بیوراکتور به همراه بازده حذف نیترات در هر زمان آورده شده است. از آنجایی که در مراحل آغازین کار، غلظت COD خروجی بالا بود (حدود ۲۰۰-۱۵۰ mg/L) و به منظور کاهش آن، در مراحل انجام پروسه نسبتهای مختلف C/N مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین راندمان با کمترین غلظت COD بدست آید و ادامه راهبری سیستم با نسبت C/N مناسب انجام گردید.

در ابتدای شروع به کار پایلوت، تعداد سودوموناس خروجی بسیار بالا بود ولی پس از گذشت چند روز،

بدلیل تثبیت بالای باکتری فوق در بیوراکتور و تشکیل بیوفیلمی مناسب از این باکتری، تعداد سودوموناس خروجی بسیار پایین آمد که در جدول مربوط به نتایج پایلوت به آن اشاره شده است.

انجام مراحل پایانی بر روی آب پروسه شده : پس از آنکه در زمان ماند ۱۵ دقیقه نتیجه مناسب بدست آمد و به منظور حذف باکتریهای سودوموناس ، هتروتروف و کلیفرم و نیز کاهش COD ، خروجی بیوراکتور وارد محفظه حاوی فیلتر کربن و سپس کلرzeni گردید و نمونه خارج شده از شیر نهایی مورد بررسی قرار گرفت . سودوموناس خروجی از بیوراکتور از ۳۰ cfu/mL به صفر رسید و باکتریهای هتروتروف در تست HPC نیز از حدود 25×10^3 cfu/mL به ۴۰ cfu/mL کاهش یافت و میزان کلیفرم نیز به کمتر از ۳ رسید . میزان COD خروجی بیوراکتور ۱۳۸ بود که بعد از گذشتن از فیلتر کربن و کلریناتور به ۱۱۰ کاهش یافت .

جدول شماره ی (۲) : مقایسه دبی، اتانل مصرفی، C/N و در صد حذف نیترات در زمانهای ماند متفاوت

درصد حذف نیترات	C/N	دبی (lit/hr)	زمان ماند (hr)	ردیف
۹۵.۳	۲.۳۵	—	Batch	۱
۹۱	۲.۳۵	۴.۶	۲۰	۲
۸۷	۲.۳۵	۵.۱۱	۱۸	۳
۹۴.۸	۲.۳۵	۶.۱۳	۱۵	۴
۹۵.۹	۱.۵	۷.۶۷	۱۲	۵
۹۶.۲	۱.۵	۹.۲	۱۰	۶
۹۵.۳	۱.۵	۱۱.۵	۸	۷
۹۵.۳	۱.۵	۱۳.۱۴	۷	۸
۹۴.۸	۱.۵	۱۵.۳۳	۶	۹
۹۵.۱	۲	۱۸.۴	۵	۱۰
۹۶.۲	۲	۲۳	۴	۱۱
۹۱.۳	۱.۸	۴۶	۲	۱۲
۸۲.۲	۱.۸	۹۲	۱	۱۳
۶۷.۳	۱.۸	۱۸۴	۰.۵	۱۴

منابع مورد استفاده:

- Standard methods for the examination of water and wastewater, (۱۹۹۸)
- EPA/NSF,(۲۰۰۰),ETV Equipment verification testing plan heterotrophic biological denitrification for removal of nitrate .chapter ۴,prepared by Nsf International.
- <http://www.nitrateremoval.com/faqs.htm>
- <http://www.nitrateremoval.com/biodentm.htm>
- <http://www.nitrateremoval.com/compan۳.htm>