

مروری بر اصول زیست‌پالایی نیترات از آب با روش نیترات‌زدایی فاز جامد

مهدی ضرابی^{۱*}، بهاره کریمی دونا^۲، اشرف‌السادات حاتمیان^۱

۱. استادیار دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد زیست‌فناوری صنعت و محیط زیست، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۱۳۹۶/۱۰/۰۱؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۷/۰۲/۱۲)

چکیده

از سال‌ها پیش آلودگی نیترات در آب و خاک از نگرانی‌های اساسی در مسائل زیست‌محیطی دنیا بوده است. ترکیبات حاوی نیتروژن ره‌اشده در محیط زیست می‌تواند سبب بروز مشکلات جدی مانند یوتریفیکاسیون رودخانه‌ها و موجب بیماری خطرناکی به نام متهموگلوبینمیا و سایر اختلالات در سلامتی انسان شود. یکی از اهداف مهم تصفیه فاضلاب، حذف نیتروژن است که از طریق فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود که روش‌های بیولوژیکی حذف نیتروژن مؤثرتر و اقتصادی‌ترند. دنیتریفیکاسیون از فرایندهای اصلی حذف نیترات در آب‌هاست که فرایندی بدون نیاز به اکسیژن محسوب می‌شود و در آن باکتری‌ها از نیترات به عنوان گیرنده برای به‌دست‌آوردن انرژی به منظور رشد استفاده می‌کنند. دنیتریفیکاسیون فاز جامد یک فناوری نوظهور است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است که در آن از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان منبع کربنی و حامل بیوفیلم برای میکروارگانیسم‌های نیترات‌زدا استفاده می‌شود. این روش راهکاری امیدوارکننده و ارزان برای حذف نیترات از آب و فاضلاب است و در آینده می‌توان توجه بیشتری معطوف به حذف هم‌زمان نیترات و سایر آلاینده‌ها از آب به وسیله دنیتریفیکاسیون فاز جامد شده و از این طریق سلامت محیط و انسان تضمین شود.

کلیدواژه‌گان: آلودگی نیترات، تصفیه فاضلاب، دنیتریفیکاسیون فاز جامد، میکروارگانیسم‌های نیترات‌زدا.

مقدمه

آلودگی نیترات در آب و خاک از نگرانی‌های اساسی در مسائل زیست‌محیطی دنیا از سال ۱۹۷۰ بوده است. ترکیبات حاوی نیتروژن رها شده در محیط زیست می‌تواند سبب مشکلات جدی مانند غنی‌شدن^۱ رودخانه‌ها و موجب بیماری خطرناکی به نام متهموگلوبینمی^۲ و سایر اختلالات در سلامتی مانند بیماری فشار خون، افزایش مرگ‌ومیر کودکان، گواتر، سرطان معده، نقص‌های سیستم‌های سیتوتوکسیک و نقص‌هایی در زاد و ولد شود [۱].

افزایش قرار گرفتن در معرض ترکیبات حاوی نیتروژن مانند نیتريت و نیترات، با توجه به افزایش استفاده از کودهای نیتروژنی و مواد افزودنی حاوی نیترات در محصولات غذایی فرآوری شده، به معضلی اساسی در بهداشت عمومی تبدیل شده است. نگرانی اصلی درباره نیترات، توان بالقوه درونی آن در تبدیل به نیتريت و نیتروزآمین و برخی مواد سمی حاد و مزمن و پیامد آن در اختلالات تیروئیدی و سرطان است [۲]. دنیتریفیکاسیون فرایند اصلی حذف نیترات در تالاب‌هاست که فرایندی بدون نیاز به اکسیژن محسوب می‌شود و در آن باکتری‌ها از نیترات و نیتريت به عنوان گیرنده الکترون و از کربن آلی به عنوان دهنده الکترون، برای به دست آوردن انرژی به منظور رشد و نگهداری استفاده می‌کنند. در این فرایند گام به گام، نیتريك اسید (NO) و نیتروز اکسید (N₂O) به عنوان محصولات واسطه تولید می‌شوند و دی‌نیتروژن (N₂) محصول تولیدی نهایی خواهد بود.

دنیتریفیکاسیون به فرایند تبدیل نیترات به گاز نیتروژن اشاره دارد که معمولاً از طریق یک میکروارگانیسم واسطه، تحت شرایط بی‌هوازی و در حضور نیترات و منبعی کربنی در دسترس انجام می‌شود. علاوه بر این، بسیاری از میکروارگانیسم‌های واسطه و فرایندهای غیر زنده دیگر ممکن است در حذف نیترات تحت شرایط مشابه دخیل باشند [۳]. پارامترهای مؤثر در دنیتریفیکاسیون، غلظت اکسیژن، دسترسی پذیری نیتروژن و نیترات، دما و pH است. همچنین، پارامترهایی مانند تنظیمات هیدرولوژیک و پوشش گیاهی نیز ممکن است در فرایند تأثیر داشته باشد [۴].

روش دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی امکان تبدیل اشکال مختلف ترکیبات نیتروژنی به گاز نیتروژن بی‌ضرر و

همچنین حذف کربن را از طریق استفاده از طیف وسیعی از باکتری‌ها، فراهم می‌کند. تحقیق و بررسی در تثبیت سلول‌های میکروبی در زمینه تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌ها به دلیل مزایایی مانند زمان ماند طولانی زیست‌توده در سیستم، دستکاری در میزان رشد، مستقل بودن از شست‌وشو، دارای حفاظت کافی از غلظت زیاد مواد آلی مقاومی که برای سلول آزاد سمی هستند، سهولت استفاده در یک راکتور پیوسته و قابلیت به مقیاس بردن فرایند، توجه زیادی شده است.

مواد طبیعی مختلف (آگار، آگارز، کلاژن، آلژینات و کیتوزان) و مواد پلیمری مصنوعی (پلی‌آکریل آمید، پلی‌اورتان، پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل الکل) به عنوان بستر در روش‌های تثبیت در فناوری بیوفیلم به کار گرفته می‌شوند [۵ و ۶]. به طور مثال، سلولز میکروبی (MC)، به دلیل سهولت استفاده، هزینه کم، سمیت کم و ثبات عملیاتی زیاد، بیشتر استفاده می‌شود [۷-۹]. یکی از اهداف مهم تصفیه فاضلاب حذف نیتروژن و فسفر است که توسط فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود. روش‌های بیولوژیکی حذف نیتروژن مؤثرتر و اقتصادی‌ترند. باکتری نیتروزوموناس (Nitrosomonas) آمونیم را به نیتريت و نیز نیتروباکتر (Nitrobacter) نیتريت را به نیترات تبدیل می‌کند. باکتری سوداموناس (pseudomonas) عامل اصلی فرایند نیترات‌زدایی است و برای آن به یک منبع کربن نیاز دارد. نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، از مسائل مهم در زمینه کنترل آلودگی آب هستند [۱۰-۱۲]. فناوری‌های مختلفی برای حذف نیترات تحقیق شده که شامل تبادل یونی، جذب سطحی، جداسازی غشایی، الکترودیالیز، دنیتریفیکاسیون شیمیایی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی اند [۱۳ و ۱۴]. دو نوع حذف بیولوژیکی نیترات به صورت هتروتروف و اتوتروف وجود دارد. نیترات‌زدهای اتوتروف، از هیدروژن، آهن و ترکیبات گوگردی به عنوان منبع انرژی و از ترکیبات کربنی غیر آلی مانند دی‌اکسید کربن و بی‌کربنات به عنوان منبع کربنی، بهره می‌برند [۱۵]. نیترات‌زدهای هتروتروف که از ترکیبات آلی به عنوان منبع کربنی استفاده می‌کنند، از رایج‌ترین نیترات‌زدها در طبیعت‌اند [۱۶].

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی هتروتروف، اقتصادی‌تر است و عملاً در مقیاس بزرگ قابل اجراست و در نهایت با عملکرد انتخابی خوب، نیترات را به گاز نیتروژن کاهش

کربنی مناسب معرفی شده است [۲۶]. در مطالعه تنگسیر و همکارانش بیشترین حذف نیترات در بسترهای حاوی باگاس در اواخر دوره و بدون باگاس در اوایل دوره بوده است و باگاس به عنوان منبع کربنی کارآمد در طراحی سیستم دنیتریفیکاسیون معرفی شده است [۲۷].

گودینی و همکارانش نشان دادند کربن گرانولی فعال بستر مناسبی برای دنیتریفیکاسیون است و غلظت نیتريت و نیترات خروجی این سیستم نیز در حد استاندارد آب آشامیدنی است و بیش از ۹۸ درصد نیترات با زمان ماند و غلظت ورودی مشخص، حذف شده است [۲۸]. در مطالعه واقعی و همکارانش استفاده از بیوراکتور بستر ثابت در حذف نیترات آب شرب به عنوان فناوری ارزان و کاملاً انتخابی و با راندمان حذف نیترات بیش از ۹۵ درصد معرفی شده است [۲۹]. در مطالعه میرباقری و همکارانش حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی در زمان‌های ماند مختلف در راکتور ستونی با جریان زیاد با استفاده از فیلتر شنی انجام شد که راندمان حذف بیش از ۹۰ درصد داشته است [۳۰].

مطالعات خارج از کشور

در مطالعه فنگ و همکارانش تصفیه آب با دنیتریفیکاسیون فاز جامد انجام شد که بیشترین درصد کاهش نیترات در بین بسترها، چوب ذرت پیش‌تیمارشده و کمترین آن پوسته برنج پیش‌تیمارشده بوده‌اند و فراوانی نیترات‌زدهای غالب در سیستم‌های پیش‌تیمارشده بیشتر از تیمار نشده‌ها بوده است [۳۱]. نتایج مطالعه چو و وانگ نشان داد راکتور بستر آکنده BP/PHBV^۵ از لحاظ اقتصادی و عملکرد دنیتریفیکاسیون و حذف نیترات و آثار جانبی کمتر، منبع کربنی پرترفداری بوده است و باکتری‌های جنس کلسترییدیوم کارکرد اصلی را در تجزیه پلیمرهای زیستی داشته‌اند [۲۳]. در مطالعه شن و همکارانش پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته/ پلی‌کپرولاکتون به عنوان منبع کربنی و پشتیبان بیوفیلم در راکتور بستر آکنده استفاده شد و در میزان بارگذاری در مقدار بارگذاری $0.72 \text{ NO}_3\text{-N}/(\text{m}^3\text{d})$ بیشترین درصد دنیتریفیکاسیون با کمترین تجمع نیتريت مشاهده شد و بیشتر گونه‌های روی نمونه بیوفیلم متعلق به شاخه پروتوباکتری‌ها بوده‌اند [۳۲]. در مطالعه فن و همکارانش

می‌دهد [۱۷ و ۱۸]. روش سنتی این است که مواد محلول در آب مانند اتانول، متانول، استیک اسید و گلوکز، به راکتور دنیتریفیکاسیون افزوده شود [۱۹ و ۲۰]. خطرانی درباره غلظت‌های نامناسب و خیلی زیاد نیز وجود دارد که مستلزم بدتر شدن کیفیت پساب می‌شوند که به فرایند کنترلی پیچیده و نظارت مستمر نیاز دارد. علاوه بر این، برخی منابع کربنی مانند متانول و اتانول با توجه به سمیت و قابلیت اشتعالی که دارند، دارای خطرانی امنیتی طی ذخیره‌سازی، حمل‌ونقل و طی عملیات‌اند [۲۱ و ۲۲].

دنیتریفیکاسیون فاز جامد یک فناوری نوظهور است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است که در آن از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به عنوان منبع کربنی و حامل بیوفیلم برای میکروارگانیسم‌های نیترات‌زدا استفاده می‌شود. آرایش پلیمرهای زیستی طبیعی و مصنوعی متشکل از خرده‌چوب‌ها، خاکاره، کاه، پنبه، چوب ذرت، جلبک دریایی، پوست درخت، پلی‌هیدروکسی آلکانوئئات (PHA)^۱، پلی‌کپرولاکتون (PCL)^۲، پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS)^۳ و پلی‌لاکتیک اسید (PLA)^۴ هستند که با توجه به عملکرد خوب، هزینه کم و مقادیر زیاد در دسترس، به طور گسترده‌ای در دنیتریفیکاسیون استفاده می‌شوند. خرده‌چوب و پلی‌کپرولاکتون به ترتیب از محبوب‌ترین پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی شبه‌گیاه و پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی استفاده‌شده در دنیتریفیکاسیون شناخته شده‌اند. این روش راهکاری امیدوارکننده برای حذف نیترات از آب و فاضلاب است [۲۳-۲۵]. در مقاله حاضر به طور کلی فرایند دنیتریفیکاسیون فاز جامد، کاربردها و عوامل تأثیرگذار بر آن بررسی شده و مروری بر منابع علمی مرتبط با آن صورت گرفته است.

پیشینه تحقیق

مطالعات داخل کشور

در مطالعه یادگاری و همکارانش، درصد حذف نیترات در بیوراکتور غشایی دومرحله‌ای اکسیک - انوکسیک ± 0.1 بوده و حذف نیترات در PH های بیشتر از هفت بیشتر بوده است و استفاده از استیک اسید به عنوان منبع

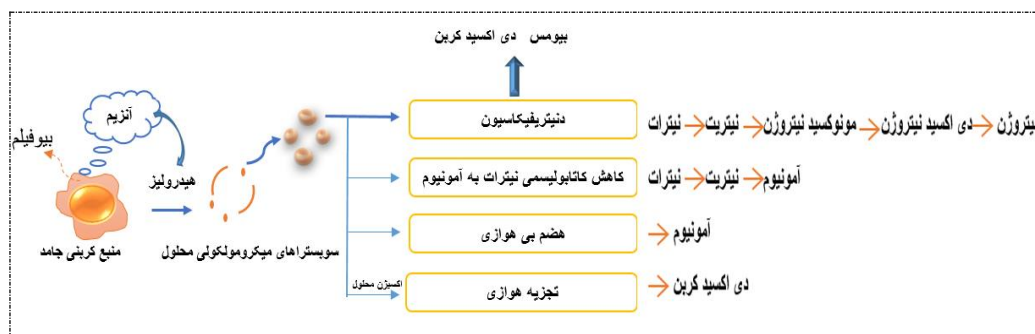
1. polyhydroxyalkanoate
2. polycaprolactone
3. polybutylene succinate
4. polylactic acid

5. Bamboo powder/ poly-3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvelate

دنیتریفیکاسیون در هر دو راکتور $mg L^{-1}H^{-1}$ بوده است و نیترات‌زادهای غالب در این سیستم متعلق به جنس پروتئوباکتری‌ها بوده است [۳۳].

دنیتریفیکاسیون فاز جامد - اصول و خصوصیات

شکل ۱ مکانیسم واکنش درگیر در فرایند دنیتریفیکاسیون فاز جامد را نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار شماتیک از دنیتریفیکاسیون فاز جامد [۲۲]

بحث و نتایج

انواع منابع کربنی جامد و میزان دنیتریفیکاسیون آنها همان طور که گفته شد، دو نوع منبع کربنی جامد برای دنیتریفیکاسیون فاز جامد موجود است: ۱. مواد طبیعی شبه گیاهی؛ ۲. پلیمرهای زیست تخریب پذیر مصنوعی. جدول ۱ مزایا و معایب انواع منابع کربنی را نشان می‌دهد. مواد طبیعی مانند خرده چوب‌ها، کاه و پنبه، ارزان و در دسترس هستند، اما رهاسدن زیاد کربن آلی محلول (DOC)^۲ و رنگ در پساب و به خصوص طی دوره رهاسدن، از معایب آنها محسوب می‌شود [۳۶-۴۰]. پلیمرهای زیست تخریب پذیر شامل PHA^۳، PHB^۴، PHBV^۵، PCL^۶، PBS^۷ و PLA^۸ هستند که با وجود هزینه‌های نسبتاً زیاد، به علت رهاسازی کم DOC، منابع کربنی مناسبی برای دنیتریفیکاسیون هستند [۲۵، ۳۷، ۴۱-۴۶]. منبع کربنی به عنوان دهنده الکترون برای دنیتریفیکاسیون، بر میزان تبدیل نیترات به نیتروژن تأثیر می‌گذارد. جدول ۲ راندمان حذف نیترات و میزان دنیتریفیکاسیون با استفاده از منابع کربنی جامد مختلف را نشان می‌دهد.

حذف نیترات با استفاده از کاه گندم و PLA به عنوان منبع کربنی انجام شد و کارایی حذف نیترات در این سیستم ۱۰۰ درصد بوده است. کاه گندم نیز منبع کربنی مناسبی در دنیتریفیکاسیون مطلوب معرفی شد [۲۱]. در مطالعه خان و همکارانش راکتورهای پوشیده با لجن فعال و PHBV برای نیترات زدایی استفاده شده و میزان متوسط

پلیمرهای استفاده شده در این فرایند منبع کربنی جامد نام دارند که می‌توانند طبیعی یا مصنوعی باشند و همچنین باید نامحلول و زیست تخریب پذیر باشند. منبع کربنی جامد ابتدا توسط آنزیم‌های خارج سلولی مانند لیپاز، که توسط میکروارگانیسم‌ها متصل به بیوفیلم دفع می‌شوند، هیدرولیز شده و سپس به سوبستراهای مولکولی کوچک و محلول تجزیه می‌شود. بسیاری از سوبستراهای استفاده شده میکروارگانیسم‌های نیترات‌زدا، به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند و نیترات را به نیتريت، نیتريت اکسید، نیتروز اکسید و در نهایت به گاز نیتروژن کاهش می‌دهند و این مسیر به احتمال زیاد مسیر مورد علاقه آنهاست. مسیر دیگری برای کاهش کاتابولیسمی نیترات به آمونیوم (DNRA)^۱ وجود دارد [۱۶]. گزارش شده است که DNRA فرایندی جزئی در حذف نیترات است و کمتر از ۴-۱۰ درصد از حذف نیترات را به خود اختصاص می‌دهد [۳۴ و ۳۵]. علاوه بر این، برخی سوبستراها برای تولید متان به جای دنیتریفیکاسیون، دچار هضم بی‌هوازی می‌شوند. در حضور اکسیژن بخشی از سوبستراها ممکن است توسط فرایند تجزیه زیستی هوازی تجزیه شوند که در آن CO₂ و زیست توده تولید می‌شوند [۲۴].

2. Dissolved organic carbon
3. polyhydroxyalkanoate
4. poly-3-hydroxybutyric acid
5. poly-3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvelate
6. polycaprolactone
7. polybutylene succinate
8. polylactic acid

1. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium

جدول ۱. انواع منابع کربنی رایج در دنیتریفیکاسیون فاز جامد و خصوصیات آنها [۲۲]

منابع کربنی جامد	
مواد طبیعی شبه‌گیاه	پلیمرهای طبیعی زیست‌تخریب‌پذیر
خرده‌چوب کاه گندم چوب ذرت مشروبات الکلی سوزن‌های کاج جلیک‌های دریایی روزنامه خاک اره، پوست درخت، کمپوست برگ، کاه جو	PHAs (PHB, PHBV): پلی‌هیدروکسی آلکانوات (پلی-۳-هیدروکسی بوتیریک اسید/ پلی-۳-هیدروکسی بوتیلات-کو- هیدروکسی ولات) PCL: پلی‌کاپرولاکتون PBS: پلی‌بوتیلن سوکسینات PLA: پلی‌لاکتیک اسید
مزایا	کارایی دنیتریفیکاسیون زیاد و پایدار و انتشار کم کربن آلی محلول
معایب	انتشار زیاد کربن آلی محلول و رنگ، مقدار کم دنیتریفیکاسیون

جدول ۲. عملکرد دنیتریفیکاسیون سیستم دنیتریفیکاسیون فاز جامد با استفاده از منابع کربنی مختلف [۲۲]

منابع کربنی	سیال ورودی	حذف نیترات (%)	میزان دنیتریفیکاسیون (g N/L d)
مشروبات الکلی	آب آشامیدنی	۴۰-۱۰۰	۰/۱۶۷
نی غول‌پیکر کاه گندم چوب ذرت چوب نرم خرده‌چوب خرده‌چوب خرده‌چوب مقوا سوزن کاج کاه جو خرده‌چوب کاه گندم چوب ذرت خرده‌چوب کاه گندم	آب آشامیدنی شیرابه به همراه نیترات آب زیرزمینی آب زهکشی آب مصنوعی آب زیرزمینی	۳۰-۱۰۰ ۷۵-۹۰ ۵۶-۹۰ ۶۶-۹۶ ۶۰-۱۰۰ ۸۷ ۹۵ ۹۵ ۷۵	۰/۱۰۲ ۰/۰۶-۰/۰۴ ۰/۲۰۳-۰/۱۲۵ ۰/۰۲۵-۰/۰۱۷ ۰/۰۳۴-۰/۰۰۸ ۰/۰۲۳-۰/۰۰۹ ۰/۰۰۳-۰/۰۰۲
پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات/نشاسته پلی‌لاکتیک اسید/نشاسته پلی‌۳-هیدروکسی بوتیلات-کو-هیدروکسی ولات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی‌بوتیلن سوکسینات پلی-۳-هیدروکسی بوتیریک اسید پلی-۳-هیدروکسی بوتیلات-کو- هیدروکسی ولات	آب آشامیدنی آب مصنوعی آب زیرزمینی شیرابه به همراه نیترات آب مصنوعی آب مصنوعی آب مصنوعی فاضلاب آبی‌پروری آب مصنوعی فاضلاب آبی‌پروری آب مصنوعی آب آبی‌پروری آب مصنوعی	۸۸-۹۹ ۷۰ ۹۲-۹۶ ۹۴ ۹۰ ۹۷ ۸/۹۶ ۹۵ ۹۰ ۹۸ ۵/۲ ۱	۰/۰۱۱-۰/۰۰۵ ۲۳/۰-۰/۰۰۵۸ ۰/۰۴۳-۰/۰۱۵ ۱/۳۶۵ ۱/۳۶۱ ۳/۸۰-۱/۲۳ ۰/۶۴ ۰/۵۶-۰/۱۹ ۰/۶۶-۰/۵۹ ۰/۶۶-۰/۵۴ ۰/۳۹ ۰/۱۶ ۱/۷۱ ۰/۶۶ ۰/۶۰ ۲/۵

میزان حذف نیترات در استفاده از خرده‌چوب‌ها با اندازه‌های مختلف ذرات و همچنین بین چوب پهن‌برگان و سوزنی‌برگان (سخت و نرم)، وجود نداشته است [۵۲]. کامرون و اسچیپر حذف نیترات را در بستریهای دنیتریفیکاسیون پرشده با خرده‌چوب‌ها در چهار نوع اندازه متفاوت بررسی کردند. میزان دنیتریفیکاسیون برای همه انواع خرده‌چوب‌ها طی ۱۰-۲۳ ماه کارکرد در دمای °C ۲۳/۵، $\text{NO}_3\text{-N L}^{-1} \text{d}^{-1}$ ۰/۰۰۴ - ۰/۰۰۵ بوده است. آنها پیشنهاد کردند که افزایش دما و در دسترس بودن کربن، عوامل مؤثرتری بر بهبود عملکرد دنیتریفیکاسیون نسبت به راندمان هیدرولیک منبع کربنی هستند. شکل هندسی منافذ حامل‌های جامد با جا گرفتن محصولات تجزیه‌شده اولیه در بیوفیلم، می‌تواند بر دنیتریفیکاسیون تأثیرگذار باشد [۴۰]. در مطالعه دیگر، زمانی که ناحیه سطحی گرانول‌های PHA استفاده‌شده، دوبرابر شود، میزان دنیتریفیکاسیون تقریباً دو برابر افزایش می‌یابد [۵۳]. وینگ و همکارانش گزارش داده‌اند که مواد کربنی جامد با تخلخل بیشتر، ممکن است در منافذ خود فضای بیشتری را فراهم کنند و دسترسی‌پذیری سطحی برای تجزیه آنزیمی را افزایش دهند. شایان یادآوری است که با توجه به تجزیه زیستی، احتمال تغییر در تخلخل حامل‌ها وجود دارد [۴۷]. بر اساس مطالعات رابرتسون در سال (۲۰۱۰)، روی حذف نیترات با استفاده از خرده‌چوب‌ها در سنین مختلف نیز مشخص شد که خرده‌چوب‌های تازه به نسبت خرده‌چوب‌های کهنه‌تر بیشترین میزان دنیتریفیکاسیون را داشته‌اند [۳۷]. ژانگ و همکارانش میزان دنیتریفیکاسیون PCL با وزن‌های مولکولی (MW) مختلف با اشکال متفاوت گلوله‌ای و سیلندری را بررسی کردند که به طور کلی میزان تجزیه‌پذیری زیستی و دنیتریفیکاسیون با کاهش MW، افزایش یافته است [۵۳].

عوامل مؤثر بر عملکرد دنیتریفیکاسیون فاز جامد

۱. دما (درجه حرارت)

دما عامل مهمی در کنترل دنیتریفیکاسیون فاز جامد، با اثرگذاری بر فعالیت آنزیم‌های دخیل در هیدرولیز سوبستراهای جامد و کاهش نیترات است. در دمای کم، راندمان هیدرولیز کربنی و فعالیت باکتری‌های نیترات‌زدا

میزان دنیتریفیکاسیون (مقدار حذف نیترات)، به صورت تفاوت بین غلظت نیترات در پساب و پساب تقسیم بر زمان ماند هیدرولیکی (HRT) محاسبه شده است. طیف وسیع میزان دنیتریفیکاسیون، به احتمال زیاد وابسته به تفاوت بین انواع و قابل دسترس بودن منابع کربنی، شرایط هیدرولیکی و پارامترهای عملیاتی مانند میزان بارگیری نیترات، پیکربندی راکتور و دما بوده است [۲۰]. به طور کلی، فرایند دنیتریفیکاسیون با استفاده از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی ثبات بیشتر و مقدار حذف بیشتر نیترات در مقایسه با مواد آلی طبیعی است. از مواد طبیعی شبه‌گیاه استفاده‌شده، خرده‌چوب جذاب‌ترین ماده است و در کاربردهای عملی، به‌دلایل هزینه متوسط، میزان زیاد C / N ، مدت زمان کم اثربخشی و دسترسی‌پذیری آسان با هزینه متوسط، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۳۵ و ۳۶].

وارنیک و همکارانش اثبات کردند که مواد چوبی در مقایسه با سایر مواد، مانند چوب ذرت و کاه گندم، حذف نیترات متوسط و پایدارتر و با آثار جانبی کمتری مثل رهاسازی DOC و N_2O داشته است. پلیمرهای مصنوعی مانند PCL و PBS در غشاهای کشاورزی، بسته‌بندی و حامل‌های رهایش پایدار دارو و یا آفت‌کش‌ها استفاده می‌شوند که به عنوان منابع کربنی مناسب در دنیتریفیکاسیون به اثبات رسیده‌اند [۴۷]. به منظور کاهش هزینه و بهبود دسترسی‌پذیری زیستی، اختلاط پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر با مواد آلی ارزان مانند نشاسته و پودر بامبو (BP) توسعه یافته‌اند [۴۸ و ۴۹]. مخلوط‌های نشاسته با PCL، PBS، PLA و PHBV و ترکیب PCL / (BP) تهیه می‌شود و به این ترتیب ترکیب پلیمر زیستی دوستدار محیط زیست با هزینه کم تولید می‌شود [۵۰]. ژانگ و همکارانش دریافتند که پلاستیک‌های تخریب‌پذیر (۶۰ درصد نشاسته و ۳۰ درصد پلی‌پروپیلن) راندمان حذف بیشتر و عمر طولانی‌تری نسبت به کاه گندم و خاکاره در اصلاح آب‌های زیرزمینی داشته‌اند [۵۱].

تأثیر خصوصیات فیزیکی و هیدرولیک بر میزان نیترات‌زدایی

مطالعات نشان داده است که تفاوت درخور توجهی بین

کنترل دنیتریفیکاسیون فاز جامد، غلظت زیاد نیترات در پساب به افزایش میزان دنیتریفیکاسیون منجر خواهد شد. اما کاهش راندمان حذف نیترات تابع عدم حضور سوبسترای کربنی محلول در مقایسه با بارگذاری زیاد نیترات است. در حالی که ورودی کم نیترات نیز به محدودیت نیترات در دنیتریفیکاسیون منجر خواهد شد. دنیتریفیکاسیون ارتباط مثبتی با pH در محدودهٔ بهینه ۷-۸ دارد [۵۶].

به این منظور، برای محاسبهٔ میزان بارگذاری هیدرولیکی می‌توان از رابطهٔ پیشنهادی لین و همکارانش بر حسب متر در روز (رابطهٔ ۱) استفاده کرد [۵۷].

$$q = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

که در آن A و Q به ترتیب سرعت حجمی جریان خروجی (مترمکعب بر ساعت) و سطح مقطع عبور جریان (مترمربع) هستند. همچنین، در صورت نیاز، زمان نگهداشت هیدرولیکی واقعی بر حسب ساعت را نیز می‌توان از رابطهٔ پیشنهادی قانع و همکارانش (رابطهٔ ۲) تخمین زد [۵۸].

$$AHRT = \frac{(L * ne)}{(q)} \quad (2)$$

به طوری که در آن، L، ne و q به ترتیب طول بستری که جریان آب از آن عبور می‌کند (متر)، تخلخل مؤثر (بدون بعد) و سرعت تخلیهٔ ویژه یا میزان بارگذاری هیدرولیکی (متر بر ساعت) است.

کاربردهای دنیتریفیکاسیون فاز جامد

۱. حذف نیترات از آب آشامیدنی و آب‌های زیرزمینی
طبق جدول ۲، دنیتریفیکاسیون فاز جامد به طور گسترده‌ای در کاهش نیترات در آب‌های آشامیدنی و آب‌های زیرزمینی، مطالعه شده است. انواع بیوراکتورهای استفاده شده شامل بیوراکتور بستر آکنده (بستر ثابت)، بیوفیلتر و بستر سیال است. بیشتر برنامه‌های کاربردی با استفاده از بیوراکتورهای بستر آکنده است که به دلیل سادگی عملیاتی و سهولت کنترل آن مورد توجه بیشتری است. مزیت راکتورهای بستر سیال در این است که از مشکلات گرفتگی و عدم انتقال به دور است. روند دنیتریفیکاسیون فاز جامد در ابتدا به منظور تصفیهٔ آب و با استفاده از مواد آلی طبیعی مانند کاه، چوب و پنبه و غیره توسعه یافت.

کاهش می‌یابد که به کاهش میزان دنیتریفیکاسیون منجر خواهد شد [۵۵]. کامرون و اسچیپر گزارش کردند که وقتی دما در بستر دنیتریفیکاسیون پرشده با چوب سوزنی‌برگان (چوب نرم) تا ۱۰ °C افزایش یابد، میزان حذف نیترات، ۱/۷ برابر خواهد شد. میزان حذف نیترات طی یک دوره عملیات بلندمدت با استفاده از سوبستراهای کربنی مختلف مانند چوب ذرت، ضایعات سبزی، کاه گندم و چوب نرم، در دمای ۲۳/۵ °C، ۲/۳-۱/۲ برابر بیشتر از دمای ۱۴ °C است. با این حال، دمای بیشتر ممکن است موجب القای تجزیهٔ میکروبی سریع‌تر منبع کربنی جامد و منجر به رهاسازی بیشتر DOC و آمونیوم شود [۴۰].

۲. غلظت اکسیژن محلول

بیشتر باکتری‌های نیترات‌زدا بی‌هوازی اختیاری هستند که از نیترات به عنوان گیرندهٔ نهایی الکترون در غیاب اکسیژن استفاده می‌کنند [۱۶]. بنابراین، حضور اکسیژن محلول که گیرندهٔ الکترون مناسبی است، می‌تواند فرایند دنیتریفیکاسیون را با رقابت مستقیم و یا از طریق مهار آنزیم، سرکوب کند. در سیستم دنیتریفیکاسیون فاز جامد، یک محیط میکرو بدون اکسیژن در نواحی داخلی بیوفیلم وجود دارد. در ضمن، اکسیژن ممکن است توسط باکتری‌های اختیاری گوناگون طی حمل‌ونقل و انتشار مصرف شود. تحقیقات بسیاری نشان داده است که دنیتریفیکاسیون زمانی رخ می‌دهد که غلظت اکسیژن محلول بیش از ۴-۵ mg L⁻¹ باشد، اگرچه میزان دنیتریفیکاسیون با افزایش سطح اکسیژن محلول، کاهش می‌یابد [۴۸]. علاوه بر این، از آنجا که بخشی از کربن آلی به جای دنیتریفیکاسیون توسط تنفس هوازی مصرف می‌شود، حضور DO مصرف منبع کربنی را افزایش خواهد داد [۲۴ و ۴۸].

۳. HRT (سرعت هیدرولیک سطحی) و سایر عوامل

تعیین HRT مناسب برای راکتور دنیتریفیکاسیون عامل مهمی است زیرا به طور مستقیم با راندمان حذف نیترات در ارتباط است. در مطالعهٔ وانگ و وانگ نشان داده شده است که کاهش HRT تا حدی مشخص به افزایش غلظت نیترات در پساب و تجمع نیتريت منجر خواهد شد. سرعت بیشتر آب ممکن است موجب جداسازی و شسته‌شدن بیوفیلم و همچنین شسته‌شدن سوبسترای محلول و منجر به کاهش حذف نیترات شود. با توجه به سایر عوامل

۲. دنیتریفیکاسیون در گردش مجدد سیستم آبی پروری

در سیستم گردش آبی پروری، آمونیوم توسط نیتریفیکاسیون هوازی به نیترات تبدیل می‌شود، در حالی که تجمع نیترات معمولاً رخ می‌دهد و استفاده مجدد از آب را محدود می‌کند. بیشترین غلظت نیترات در سیستم‌های گردش آبی پروری، ۴۰۰-۵۰۰ mg N L⁻¹ گزارش شده است. سیستم آبی پروری همراه با راکتور دنیتریفیکاسیون آکنده با منبع کربنی نامحلول می‌تواند کیفیت پایداری از آب را فراهم کند و به طور بالقوه خروجی نیتروژن به پیکره‌های آبی طبیعی را کاهش دهد [۴۸ و ۶۰]. ژو و همکارانش مطالعاتی روی دنیتریفیکاسیون با استفاده از PBS به عنوان منبع کربنی، برای تصفیه پساب حاصل از سیستم گردش آبی پروری انجام دادند. راندمان حذف نیترات به ۷۰-۹۹ درصد رسید و غلظت نیتريت در مقدار کم باقی ماند. علاوه بر این، وجود شوری (۲/۵ درصد) عملکرد دنیتریفیکاسیون پایدارتری از خود نشان داد، اما موجب آثار جانبی از جمله کربن آلی محلول بیش از حد پساب و ناهمگونی کاهش نیترات به آمونیوم نیز شده است [۶۱].

۳. تصفیه فاضلاب با نسبت کم C/N و پساب ثانویه

دنیتریفیکاسیون فاز جامد به عنوان روشی مناسب برای تصفیه فاضلاب با میزان کم C/N مانند آب‌های برگشتی و پساب تصفیه بیولوژیکی شده، استفاده می‌شود [۲۰]. لی و همکارانش بر حذف نیترات از پساب ثانویه یک تصفیه‌خانه فاضلاب شهری، با استفاده از بیوفیلتر بسته با PCL بررسی انجام دادند. غلظت نیترات پساب، بین ۱ mg L⁻¹ تا ۳۳-۱۸ متغیر بوده است. غلظت نیترات پساب تا کمتر از ۵/۴ mg L⁻¹ با راندمان حذف نیترات ۸۸-۹۹ درصد در دمای ۱۸°C کاهش یافته است [۶۲].

جامعه میکروبی بیوفیلیم متصل به حامل‌های زیست تخریب پذیر

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، کاهش نیترات به گاز نیتروژن از طریق دنباله‌ای از واکنش‌های آنزیمی است. باکتری‌های بسیاری قادر به رشد کردن طی این فرایند هستند. تجزیه و تحلیل عملکرد و ساختار جامعه میکروبی در سیستم دنیتریفیکاسیون فاز جامد به عنوان مبنایی برای کاربرد آنها در حذف نیترات، لازم است. درخور توجه است که بیوفیلیم

سوارز و ابلوویچ دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی آب آشامیدنی در راکتور آکنده جریان بالا^۱ و با استفاده از کاه، به عنوان منبع کربنی و حامل بیوفیلیم را بررسی کردند. میزان دنیتریفیکاسیون با تجدید دورهای کاه طی دو هفته در مقدار ۰/۶۰ - ۰/۰۴ g N L⁻¹ d⁻¹ باقی ماند [۵۹]. هیل و همکارانش در سال ۲۰۱۲ بر دنیتریفیکاسیون آب‌های زیرزمینی با استفاده از سوبستراهای مختلف مطالعه کردند. حذف نیترات طی دوره پایدار و در صورتی که تبادل آلودگی در نظر گرفته شود، ۶۷-۸۹ درصد بوده است. بیوراکتور سرو سوزنی بیشترین رهاسازی DOC و بیوراکتورهای مقوا و کاه بیشترین مقدار جریان فلاکس کربن را از خود نشان داده‌اند. تحقیقات اخیر نشان داده که پلیمرهای زیست تخریب پذیر مصنوعی شامل PBS، PCL، PHB و ترکیب نشاسته/PCL حامل‌ها و منابع کربنی خوبی برای دنیتریفیکاسیون هستند [۳۵]. مطالعات وو و همکارانش نیز نشان داد ۹۵ درصد حذف نیترات با استفاده از PBS به عنوان منبع کربنی برای دنیتریفیکاسیون آب آشامیدنی در HRT با ۰/۵ h و دمای ۲۵°C به دست آمده است. علاوه بر این، گزارش شده است که نیترات و سموم دفع آفات می‌توانند به طور هم‌زمان از آب‌های آشامیدنی در راکتور بستر ثابت پر شده با PCL و با کاه گندم حذف شوند. همچنین، سوبستراهای جامد می‌توانند به عنوان جاذب برای جذب سطحی آفت‌کش‌ها عمل کنند و سپس به طور بیولوژیکی، تحت شرایط بدون اکسیژن و متابولیسم مشترک تجزیه شوند [۴۶]. آفت‌کش تریفورالین^۲ و فنیتروتیون^۳ نیز گزارش شده‌اند که به طور مؤثری به همراه نیترات و به وسیله دنیتریفیکاسیون فاز جامد و با استفاده از کاه گندم حذف می‌شوند. علاوه بر کاربرد تصفیه خارج از محل آب‌های زیرزمینی در بیوراکتورها، دنیتریفیکاسیون فاز جامد همچنین می‌تواند برای اصلاح در محل آب‌های زیرزمینی با تصفیه مستقیم آب‌های زیرزمینی به آبخوان‌ها، بدون استخراج آب استفاده شود [۱۳]. دنیتریفیکاسیون در محل به دلیل سادگی نسبی، سرمایه‌گذاری کم و هزینه‌های عملیاتی، روش جایگزین جذابی است، اما کنترل آن دشوار است. سد واکنشی نفوذپذیر^۴ تکنیک اصلی تصفیه درون محلی برای آب‌های زیرزمینی است.

1. up-flow packed reactor
2. Trifluralin
3. Fenitrothion
4. Permeable Reactive Barrier

تجزیه شد و وزن خود را از دست داد، ولی در عین کاهش ضخامت، فرم اصلی خود را حفظ کرد و بر اساس وزن مولکولی و اسپکتروفتومتری نشان داده شد که تجزیه زیستی روی سطح آن انجام شده است [۶۵].

مطالعات متعددی برای توصیف اکولوژی میکروبی سیستم دنیتریفیکاسیون و برخی از جمعیت‌های باکتری جدا شده از محیط‌های کشت مخلوط انجام شده است. جدول ۳ خلاصه‌ای از جوامع باکتری‌های نیترات‌زدا و سوبستراهای جامد به عنوان منبع کربنی را ارائه می‌دهد. روشن است که بیشتر نیترات‌زدهای گزارش شده در دنیتریفیکاسیون فاز جامد به خانواده *Comamonadaceae* در شاخه *Proteobacteria* تعلق دارند و جنس‌های غالب نیز *Diaphorobacter*, *Acidovorax*, *Simplicispira* و *Comamonas* هستند. در فرایند دنیتریفیکاسیون با استفاده از ترکیبات آلی محلول مانند اتانول و متانول، جنس‌های *Pseudomonas Paracoccus*, *Alcaligenes* و مهم‌ترین گروه‌های نیترات‌زدا را تشکیل می‌دهند [۶۶-۶۸].

متصل به حامل‌های زیست‌تخریب‌پذیر فعالیت زیادی با نسبت VSS/TSS بیش از ۹۰ درصد دارند [۶۳ و ۶۴].

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شد، در سیستم دنیتریفیکاسیون فاز جامد، دو فرایند هم‌زمان هیدرولیز و دنیتریفیکاسیون وجود دارد. هیدرولیز منبع کربنی جامد با آنزیم‌های خارج سلولی دفع‌شده به وسیله میکروارگانیزم‌های تجزیه‌کننده، اولین و مهم‌ترین گام است و سپس محصولات تجزیه‌شده به وسیله باکتری‌های نیترات‌زدا استفاده می‌شود. تاکاهاشی و همکارانش نشان دادند میزان هیدرولیز PLA ممکن است عامل تأثیرگذار دیگری بر حذف نیترات باشد، از آنجا که باکتری‌های نیترات‌زدا از مواد هیدرولیزشده رهانده از PLA به عنوان دهنده الکترون استفاده می‌کنند [۴۵].

هوندا و اوسا نیز گزارش دادند که PCL می‌تواند به طور کامل توسط میکروب‌های خاک مانند *Penicillium* *sp.* 26-1 و *sp.* 14-3 که می‌توانند نوع خاصی لیباز را ترشح کنند، تجزیه شود. نتایج مطالعه یادشده نشان داد تقریباً پس از ۱۰ هفته نیتروژن کل بیش از ۷۰ درصد کاهش یافت PCL به طور خطی طی زمان

جدول ۳. جوامع باکتری‌های نیترات‌زدا و سوبستراهای جامد [۲۲]

منبع کربنی	باکتری‌های نیترات‌زدا
پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات / پلی-۳-هیدروکسی بوتیریک اسید	<i>Acidovorax facilis</i> , <i>Brevundimonas</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Achromobacter</i> , <i>Agrobacterium</i> , <i>Phyllobacterium</i> , <i>Afipia</i> , <i>Stenotrophomonas</i> <i>Diaphorobacter</i> Family <i>Comamonadaceae</i>
پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات / پلی-۳-هیدروکسی بوتیریک اسید	<i>Acidovorax</i> , <i>Brachymonas</i> , <i>Comamonas</i> , <i>Diaphorobacter</i> , <i>Simplicispira</i>
پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات / پلی-۳-هیدروکسی بوتیریک اسید	<i>Comamonadaceae</i> , <i>Thiothrix</i> , <i>Microvirgula</i> , <i>Dechloromonas</i> , <i>Helicobacteraceae</i>
پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات و پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات، نشاسته	<i>Acidovorax</i> , <i>Brevundimonas</i> , <i>Comamonas</i> sp., <i>Pseudomonas</i>
پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات، پودر بامبو پلی‌هیدروکسی آلکانوات‌ها	<i>Alicyclophilus</i> , <i>Diaphorobacter</i> , <i>Simplicispira</i> , <i>Acidovorax</i> , <i>Dechloromonas</i> , <i>Azospira</i> , <i>Hydrogenophaga</i> , <i>Thauera</i>
پلی کپرولاکتون	<i>Diaphorobacter</i> , <i>Hydrogenophaga</i> , <i>Desulfovibrio</i> , <i>Simplicispira</i> , <i>Acidovorax</i> <i>Acidovorax avenae</i> subsp. <i>avenae</i> LMG 17238
پلی کپرولاکتون، متانول	<i>Diaphorobacter</i> , <i>Acidovorax</i> <i>Dechloromonas</i> , <i>Alicyclophilus</i>
پلی کپرولاکتون، نشاسته	<i>Alicyclophilus</i> , <i>Diaphorobacter</i>
پلی بوتیلن سوکسینات	<i>Diaphorobacter</i> , <i>Dechloromonas</i> , <i>Thauera</i> , <i>Alicyclophilus</i> , <i>Simplicispira</i>
پلی بوتیلن سوکسینات	<i>Simplicispira</i> , <i>Acidovorax</i> , <i>Azoarcus</i> , <i>Afipia</i> , <i>Comamonas</i>
خرده‌چوب	<i>Thiobacillus denitrificans</i> , <i>Acidobacteriaceae</i> <i>bacterium</i> , <i>Hydrogenophaga</i> sp., <i>Comamonas</i> sp.

ارزیابی هزینه

هزینه‌های دنیتریفیکاسیون مسئله مهمی است که باید در به‌کاربردن فرایند دنیتریفیکاسیون فاز جامد در نظر گرفته شود. در مطالعات قبلی انجام‌شده، هزینه دنیتریفیکاسیون با توجه به سوبسترای مورد نیاز برای دنیتریفیکاسیون و قیمت واحد سوبسترا محاسبه شده است و مشخص شده که در بین مواد طبیعی، نی غول‌پیکر کمترین هزینه را داشته است. هزینه استفاده از PCL و PHBP ۲-۷ برابر بیشتر از استفاده از متانول و اتانول بوده است و با هزینه استفاده از استیک اسید برابر بوده است. کامپوزیت PHBP/BP نسبت به سایر پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مقرون‌به‌صرفه‌تر بوده و در کاربردهای عملیاتی بیشتر جذب شده است. باید توجه داشت که برآورد هزینه براساس هزینه تولید سوبسترا است و سایر هزینه‌های سیستم مانند هزینه کنترل فرایند را پوشش نمی‌دهد. با توجه به راندمان بالای دنیتریفیکاسیون، اگر هزینه‌ها تا حدی معین کاهش یابند، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به یک منبع کربنی رقابتی برای دنیتریفیکاسیون فاز جامد تبدیل می‌شوند. به علاوه، در برخی موارد مانند تصفیه فاضلاب‌های حساس آبی‌پرووری، دنیتریفیکاسیون فاز جامد با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل بی‌خطر بودن در ذخیره‌سازی و سمیت متانول، روشی مناسب است [۶۰، ۶۹ و ۷۳].

آثار جانبی بالقوه دنیتریفیکاسیون فاز جامد

آثار جانبی بالقوه، شامل رهاسازی DOC و تشکیل آمونیوم، تجمع نیتريت و انتشار گازهای گلخانه‌ای N_2O و CH_4 هستند که باید در برنامه‌های عملیاتی فرایند دنیتریفیکاسیون فاز جامد در نظر گرفته شوند.

شسته‌شدن DOC و آمونیوم و تجمع نیتريت

شسته‌شدن DOC از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر برای رشد میکروبی و دنیتریفیکاسیون ضروری است. با این حال، اگر رهاسازی DOC بیش از حد مورد نیاز میکروارگانیسم برای رشد و دنیتریفیکاسیون باشد، DOC تجمع خواهد یافت. علاوه بر این، محصولات میکروبی محلول (SMP)^۱ رهاسازنده طی متابولیسم میکروبی نیز به افزایش DOC پساب منجر خواهد شد. در مطالعه مروری وانگ و چو، در حذف نیتريت از آب‌های زیرزمینی با

استفاده از PCL به عنوان منبع کربنی دنیتریفیکاسیون مشاهده شده است که DOC پساب در محدوده 1 mg L^{-1} ۵/۲-۱/۷ باقی مانده است که مربوط به مواد شبه‌پروتئین و شبه SMP بوده است [۶۰]. نیتريت، یک ترکیب واسطه طی احیای نیتريت است. تجمع نیتريت به دلایلی مانند دنیتریفیکاسیون ناقص مرتبط است که ممکن است ناشی از مقدار زیاد نیتريت و DO پساب، دما و HRT کم باشد [۶۸ و ۶۹]. مشخص شده است که غلظت DOC پساب، زمانی که از پلیمرهای زیستی تخریب‌پذیر برای دنیتریفیکاسیون استفاده می‌شود، کمتر از زمانی است که از مواد طبیعی شبه‌گیاه استفاده می‌شود.

یون‌های حاوی نیتروژن نظیر نیتريت در برخی منابع آب در غلظت‌های زیاد موجود است. تخلیه کنترل‌نشده فاضلاب‌های صنعتی و استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی در کشاورزی سبب افزایش آلودگی نیتريت در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. این آلاینده سبب ایجاد مشکلات بهداشتی و احتمال تشکیل ترکیبات سرطان‌زا در آب می‌شود، بنابراین حذف آنها از منابع آب ضرورت دارد. دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی یکی از روش‌های مؤثر در حذف نیتريت است. بر اساس مطالعات متعدد در این زمینه، فرایند دنیتریفیکاسیون به عنوان یکی از مکانیسم‌های اصلی حذف بیولوژیک نیتريت از محیط‌های بی‌هوازی پیشنهاد می‌شود. تا به حال از مواد مختلفی به عنوان بستر جامد در فرایندهای بیولوژیکی دنیتریفیکاسیون استفاده شده است [۷۰]. به طور مثال، در مطالعه‌ای که توسط ترکمان و اسلان انجام شده، تأثیر گاه به عنوان بستر و منبع کربن در حذف نیتريت و آفت‌کش‌ها ارزیابی شده است. در این مطالعه مشخص شده است که استفاده از گاه می‌تواند کارکرد مؤثری در حذف آفت‌کش‌های موجود در پساب داشته باشد و یک بستر مناسب برای رشد و تثبیت باکتری‌های دنیتریفایر در دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی فراهم کند، ولی یک سری مشکلات نیز در استفاده از این ماده وجود دارد. یکی از مزایای کربن فعال سطح نسبتاً بالا نسبت به حجم و وجود خلل و فرج زیاد است که این امر تثبیت بهتر باکتری‌ها را ممکن می‌کند و در نهایت انتظار می‌رود فعالیت دنیتریفیکاسیون سرعت بیشتری داشته باشد [۷۱]. با توجه به مطالعات بسیاری که در زمینه دنیتریفیکاسیون صورت گرفته است و چند نمونه از مطالعات بیان‌شده در بخش پیشینه تحقیق،

طولانی و آثار جانبی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با سوبستراهای شبه‌گیاه، پلیمرهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر عملکرد بهتر و پایدارتری را به نمایش گذاشته‌اند. در دسترس بودن پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر ارزان مانند ضایعات به‌وجودآمده از صنعت بیوپلاستیک، از دلایل کاربرد روزافزون آنها در فرایندهای تجاری است. بررسی میزان کاهش جرم مواد کربنی جامد، برای تعیین دورهٔ تجدید آنها در ادامهٔ دنیتریفیکاسیون فاز جامد ضروری است. تصفیهٔ متعاقب حذف DOC رهاشده از دنیتریفیکاسیون فاز جامد نیاز به بررسی بیشتری برای کاربرد آن در آب‌های آشامیدنی دارد.

امروزه، تکنیک دنیتریفیکاسیون فاز جامد به‌جز اصلاح درون جای آب‌های زیرزمینی، بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی مطالعه می‌شود. در حقیقت، مطالعات کمی در عملکرد دنیتریفیکاسیون فاز جامد در سیستم‌های تجاری و در همهٔ مقیاس‌ها انجام شده است. با توجه به جامعهٔ باکتریایی، بیشتر نیترات‌زدهای گزارش‌شده در فرایند دنیتریفیکاسیون فاز جامد وابسته به خانوادهٔ *Comamonadaceae* در کلاس *Betaproteobacteria* بوده است که متداول‌ترین جنس‌های آن *Diaphorobacter*, *Acidovorax*, *Simplicispira* و *Comamonas* هستند. باکتری‌های متعلق به جنس *Clostridium* قادر به تجزیهٔ پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، تحت شرایط دنیتریفیکاسیون هستند. روشن‌سازی روابط متابولیک و تنظیمی بین تجزیهٔ منبع کربنی جامد و دنیتریفیکاسیون، مشخص کردن سیستم‌های آنزیمی دپلمریزاسیون برای تجزیهٔ پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر تحت شرایط دنیتریفیکاسیون و شناسایی باکتری‌های نیترات‌زدای استفاده‌کننده از منابع کربنی طبیعی شبه‌گیاه، از مسائل مهم در مطالعات آینده هستند. به‌تازگی، ظهور آلاینده‌های جدید در آب‌های زیرزمینی و پساب‌های تصفیهٔ بیولوژیکی شده مانند مواد دارویی و محصولات مراقبت شخصی (PPCPs) نگرانی‌ها را بیشتر کرده است. حذف هم‌زمان نیترات و PPCPs از این آب‌ها به وسیلهٔ دنیتریفیکاسیون فاز جامد، باید برای تضمین ایمنی اکولوژیکی و سلامت انسانی، مورد توجه بیشتری قرار بگیرد.

می‌توان مشاهده کرد که تنوع اجرایی این سیستم بسیار زیاد است و با تغییر دادن شرایط و پارامترهای مختلف (سیستم بیوراکتور، منبع کربنی، بستر استفاده شده، زمان‌های ماند متفاوت و غیره) نتایج متفاوتی می‌توان به دست آورد و برتری کامل یک روش نسبت به روش دیگر وجود ندارد. همچنین، با استفاده از روش‌های متنوع و کارآمد نوین برای شناسایی باکتری‌های نیترات‌زدا در سیستم‌های مختلف، احتمال می‌رود که در آینده گونه‌های جدید میکروبی با کارایی زیاد شناسایی شوند. با توجه به مطالعات صورت‌گرفته، دو معادلهٔ کاربردی پیشنهادی در فرایند دنیتریفیکاسیون به این شرح است: به منظور تعیین عملکرد بسترهای دنیتریفیکاسیون، میزان حذف نیترات (میلی گرم بر لیتر بر ساعت) مطابق با رابطهٔ پیشنهادی قانع و همکارانش (رابطهٔ ۳) محاسبه می‌شود [۵۸].

$$RNO_3 = -\Delta C / AHRT \quad (3)$$

در رابطهٔ ۳، ΔC مقدار افت غلظت نیترات ورودی (mg L⁻¹)، و AHRT زمان نگهداشت هیدرولیکی واقعی (ساعت)، است و راندمان حذف نیترات را نیز می‌توان با استفاده از رابطهٔ پیشنهادی ژو و همکارانش (رابطهٔ ۴) محاسبه کرد [۶۱ و ۷۲].

$$R\% = (C_i - C_{ef}) / C_i * 100 \quad (4)$$

در رابطهٔ ۴، C_i غلظت نیترات اولیه یا ورودی (mg L⁻¹) و C_{ef} ، غلظت نیترات خروجی از بستر (mg L⁻¹)، است.

نتیجه‌گیری و چشم‌اندازهای آینده

دنیتریفیکاسیون فاز جامد یک تکنیک امیدوارکننده در حذف نیترات از انواع آب و فاضلاب، از جمله آب آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی، فاضلاب آبی‌پروری، پساب ثانویه و فاضلاب با نسبت کم C/N است. انواع منابع کربنی، دما، سطوح اکسیژن محلول و HRT کارکرد مهمی در تعیین میزان دنیتریفیکاسیون و کیفیت پساب از جمله در رهاسازی DOC و تشکیل آمونیوم، تجمع نیتريت و تولید CH₄ و N₂O دارند. انتخاب یک منبع کربن مناسب تبدالی بین میزان دنیتریفیکاسیون آنها، دسترسی‌پذیری و هزینه ایجاد می‌کند. اگرچه انواع مختلفی از مواد طبیعی برای دنیتریفیکاسیون بررسی شده است، در عمل خرده‌چوب به دلیل هزینه کم، طول عمر و مدت اثربخشی

منابع

- [1]. Choi J, Maruthamuthu. S, Lee H, Hyun Ha T, Bae J. Nitrate removal by electro-bioremediation technology in Korean soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168: 1208–1216
- [2]. Bahadoran Z, Mirmiran P, Ghasemi A, Kabir A, Azizi F, Hadaegh F. Is dietary nitrate/nitrite exposure a risk factor for development of thyroid abnormality? A systematic review and meta-analysis. *Nitric Oxide*. 2015; 47: 65–76
- [3]. Moorman, T.B, Parkin, T.B, Kaspar, T.C, Jaynes, D.B. Denitrification activity, wood loss, and N₂O emissions over 9 years from a wood chip bioreactor. *Ecol. Eng*. 2010; 36: 1567–1574
- [4]. Elgood, Z, Robertson, W.D, Schiff, S.L, Elgood, R. Nitrate removal and greenhouse gas production in a stream-bed denitrifying bioreactor. *Ecol. Eng*. 2010; 36: 1575–1580
- [5]. Wang J, Hou W, Qian Y. Immobilization of microbial cells using polyvinyl alcohol (PVA)—polyacrylamide gels. *Biotechnol Tech*. 1995; 9: 203–208
- [6]. Manohar S, Karegoudar TB. Degradation of naphthalene by cells of *Pseudomonas* sp. strain NGK 1 immobilized in alginate, agar and polyacrylamide. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1998;49:785– 792
- [7]. Son HJ, Kim HG, Kim KK. Increased production of bacterial cellulose by *Acetobacter* sp. V6 in synthetic media under shaking culture conditions. *Bioresour Technol*. 2003; 86:215–219.
- [8]. Ba'ckdahl H, Helenius G, Bodin A, Nannmark U. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells. *Biomaterials*. 2006; 27:2141–2149
- [9]. Svensson A, Nicklasson E, Harrah T, Panilaitis B, Kaplan DL. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials*. 2005; 26:419–431
- [10]. Wang J.L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochem*. 2004;39 (10): 1223–1229.
- [11]. Chen, Z.Q, Wen, Q.X, Wang, J.L, Li, F. Simultaneous removal of carbon and nitrogen from municipal-type synthetic wastewater using net-like rotating biological contactor (NRBC). *Process Biochem*. 2006; 41 (12): 2468–2472.
- [12]. Liu Q.J, Hu X, Wang J.L. Performance characteristics of nitrogen removal in SBR by aerobic granules. *Chin. J. Chem. Eng*. 2005;13 (5): 669–672.
- [13]. Aslan S, Turkman A. Biological denitrification of drinking water using various natural organic solid substrates. *Water Sci. Technol*. 2003;48 (11–12): 489–495.
- [14]. Wang J.L, Kang J. The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor. *Process Biochem*. 2005;40 (5): 1973–1978.
- [15]. Karanasios K.A, Vasiliadou, I.A, Pavlou S, Vayenas D.V, 2010. Hydrogenotrophic denitrification of potable water: a review. *J. Hazard Mat*. 2008;180 (1–3): 20–37.
- [16]. Van Rijn J, Tal Y, Schreier H.J. Denitrification in recirculating systems: theory and applications. *Aquac. Eng*. 2006; 34 (3):364–376.
- [17]. Ovez B, Mergaert J, Saglam M. Biological denitrification in drinking water treatment using the seaweed *Gracilaria verrucosa* as carbon source and biofilm carrier. *Water Environ. Res*. 2006;78 (4): 430–434.
- [18]. Schipper L.A, Robertson W.D, Gold A.J, Jaynes D.B, Cameron S.C. Denitrifying bioreactors-an approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecol. Eng*. 2010; 36 (11): 1532–1543
- [19]. Bill K.A, Bott C.B, Murthy S.N. Evaluation of alternative electron donors for denitrifying moving bed biofilm reactors (MBBRs). *Water Sci. Technol*. 2009; 60 (10): 2647–2657.
- [20]. Modin O, Fukushi K, Yamamoto K. Denitrification with methane as external carbon source. *Water Res*. 2007; 41 (12): 2726–2738.
- [21]. Fan Z.X, Hu J, Wang J.L. Biological nitrate removal using wheat straw and PLA as substrate. *Environ. Technol*. 2012;33: 2369–2374.
- [22]. Wang J, Chu L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnology Advances*. 2016.
- [23]. Chu L.B, Wang J.L. Denitrification of groundwater using PHBV blends in packed bed reactors and the microbial diversity. *Chemosphere*. 2016;155 (3): 463–470.
- [24]. Boley A, Muller W.R. Denitrification with polycaprolactone as solid substrate in a laboratory-scale recirculated aquaculture system. *Water Sci. Technol*. 2005;52 (10–11): 495–502.
- [25]. Hiraishi A, Khan S.T. Application of polyhydroxyalkanoates for denitrification in water and wastewater treatment. *Appl. Microb. Biotechnol*. 2003;61 (2): 103–109.

- [26]. Yadegari F, Abdollahzadeh sharghi E, Adl M. Biological denitrification of drinking water in an anoxic-oxic membrane bioreactor by suspended activated sludge. fourth national chemistry, petrochemistry and nano conference, Iran, Tehran, Petrograd Industrial and Mineral Research Center- petrogas. 2016 [Persian].
- [27]. Tangsir1 S, Naseri A.A, Moazed H, Hashemi Garmdareh S.E, Broumand Nasab S- Evaluate the Performance of Sugarcane Bagasse as a Carbonic Source Required in the Design of Denitrification Substrates. Irrigation Sciences and Engineering. 2017; 40(2)39-57 [Persian].
- [28]. Godini H, Rezayi A, Biranvand F, Jahanbani F. Removal of nitrate from water by using a Consortium of denitrifiers stabilized on active carbon in a floating bed reactor, 2012. Lorestan [Persian].
- [29]. Vagheei R, Ganjidoust H, Azimi A. A, Ayati B. Treatment of Nitrate-contaminated Drinking Water Using Autotrophic Denitrification in a Hydrogenised Biofilter, 2009 [Persian].
- [30]. Mir bagheri S.A, Amir soleymani A, Bazaz zadeh R. Treatment of nitrate-contaminated ground water by denitrification using heterotrophic and autotrophic bacteria (Case Study for Groundwater Refinery of Tehran). Second International Symposium on Environmental Engineering, Tehran, Industrial University of Khajeh Nasir. 2009 [Persian].
- [31]. Lijuan Feng a, Kun Chen a, Doudou Han a, Jing Zhao a, Yi Lua, Guangfeng Yang a, Jun Mua, Xiangjiong Zhao. Comparison of nitrogen removal and microbial properties in solid-phase denitrification systems for water purification with various pretreated lignocellulosic carriers. *Bioresource Technology* 224 (2017) 236 245
- [32]. Shen, Z.Q, Wang J.L. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier. *Bioresour. Technolo.* 2011; 102 (19): 8835–8838.
- [33]. Khan SH, Horiba Y, Takahashi N, Hirashi A. Activity of community composition of denitrifying bacteria in Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)- using Solid phase denitrification processe. *Microbs environ.* 2007; 22 (1): 20-31.
- [34]. Gibert O, Pomierny S, Rowe I, Kalin R.M. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresour. Technol.* 2008; 99 (16): 7587–7596.
- [35]. Healy M.G, Ibrahim T.G, Lanigan G.J, Serrenho A.J, Fenton O. Nitrate removal rate, efficiency and pollution swapping potential of different organic carbon media in laboratory denitrification bioreactors. *Ecol. Eng.* 2012; 40: 198–209.
- [36]. Volokita M, Belkin S, Abeliovich A, Soares M.I.M. Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Res.* 1996; 30 (4): 965–971.
- [37]. Aslan S, Turkman A. Simultaneous biological removal of endosulfan (alpha plus beta) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environ. Int.* 2004; 30 (4): 449–455.
- [38]. Xu Z.X, Shao L, Yin H.L, Chu H.Q, Yao Y.J. Biological denitrification using corncobs as a carbon source and biofilm carrier. *Water Environ. Res.* 2009; 81 (3): 242–247.
- [39]. Robertson W.D. Nitrate removal rates in woodchip media of varying age. *Ecol. Eng.* 2010; 36 (11): 1581–1587.
- [40]. Cameron S.G, Schipper L.A. Hydraulic properties, hydraulic efficiency and nitrate removal of organic carbon media for use in denitrification beds. *Ecol. Eng.* 2012; 41: 1–7.
- [41]. Walters E, Hille A, He M, Ochmann C, Horn H. Simultaneous nitrification denitrification in a biofilm airlift suspension (BAS) reactor with biodegradable carrier material. *Water Res.* 2009; 43 (18): 4461–4468.
- [42]. Zhao X, Meng X.L, Wang J.L. Biological denitrification of drinking water using biodegradable polymer. *Int. J. Environ. Pollut.* 2009; 38 (3): 328–338.
- [43]. Zhou H.H, Zhao X, Wang J.L. Nitrate removal from groundwater using biodegradable polymers as carbon source and biofilm support. *Int. J. Environ. Pollut.* 2009; 38 (3): 339–348.
- [44]. Shen Z.Q, Wang J.L. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier. *Bioresour. Technolo.* 2011; 102 (19): 8835–8838.
- [45]. Takahashi M, Yamada T, Tanno M, Tsuji H, Hiraishi A. Nitrate removal efficiency and bacterial community dynamics in denitrification processes using poly (L-lactic acid) as the solid substrate. *Microb. Environ.* 2011; 26 (3): 212–219.
- [46]. Wu W.Z, Yang L.H, Wang J.L. Denitrification using PBS as carbon source and biofilm support in a packed-bed bioreactor. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013; 20 (1): 333–339.

- [47]. Warneke S, Schipper L.A, Matiasek M.G, Scow K.M, Cameron S, Bruesewitz D.A, McDonald I.R. Nitrate removal, communities of denitrifiers and adverse effects in different carbon substrates for use in denitrification beds. *Water Res.* 2011;45: 5463–5475.
- [48]. Gutierrez-Wing M.T, Malone R.F, Rusch K.A. Evaluation of polyhydroxybutyrate as a carbon source for recirculating aquaculture water denitrification. *Aquac. Eng.* 2012; 51:36–43.
- [49]. Tokiwa Y, Calabia B, Ugwu C, Aiba S. Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* 2009;10 (9): 3722
- [50]. Chen, Q.H., Li, X.F., Lin, J.H. Preparation and properties of biodegradable bamboo powder/polycaprolactone composites. *J. Forest. Res.* 2009; 20 (3): 271–274.
- [51]. Zhang J, Feng C, Hong S, Hao H, Yang Y. Behavior of solid carbon sources for biological denitrification in groundwater remediation. *Water Sci. Technol.* 2012.
- [52]. Schipper L.A, Robertson W.D, Gold A.J, Jaynes D.B, Cameron, S.C. Denitrifying bioreactors-an approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecol. Eng.* 2010; 36 (11): 1532–1543.
- [53]. Muller W.R, Heinemann S, Wurmthaler R.T. Aspects of PHA (poly- B-hydroxy-butyric- acid) as an h-donator for denitrification in water treatment processes. *Water Supply.* 1992;10: 79–90.
- [54]. Zhang Q, Ji F, Xu X. Effects of physicochemical properties of poly-ε-caprolactone on nitrate removal efficiency during solid-phase denitrification. *Chem. Eng. J.* 2016; 283: 604–613.
- [55]. Canziani R, Vismara R, Basilico D, Zinni L. Nitrogen removal in fixed-bed submerged biofilters without backwashing. *Water Sci. Technol.* 1999;40 (4–5): 145–152.
- [56]. Wang X.M, Wang J.L. Nitrate removal from groundwater using solid-phase denitrification process without inoculating with external microorganisms. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013;10: 955–960.
- [57]. Lin Y.F, Jing S.R, Lee D.Y, Chang Y.F, Shih K.C. Nitrate removal from groundwater using constructed wetlands under various hydraulic loading rates. *Bioresource Technology*, 2008;99: 7504-7513.
- [58]. Ghane E, Fausey N.R, Brown L.C. Modeling nitrate removal in a denitrification bed. *Water Research*, 2015; 71: 294-305.
- [59]. Ines M, Soares M, Abeliovich A. Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Res.* 1998; 32 (12): 3790–3794.
- [60]. Boley A, Muller W.R, Haider G. Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems. *Aquac. Eng.* 2000;22 (1–2): 75–85.
- [61]. Zhu S.M, Deng Y.L, Ruan Y.J, Guo X.S, Shi M.M, Shen J.Z. Biological denitrification using poly (butylene succinate) as carbon source and biofilm carrier for recirculating aquaculture system effluent treatment. *Bioresour. Technol.* 2015;192: 603–610.
- [62]. Li P, Zuo J, Wang Y, Zhao J, Tang L, Li Z. Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium. *Water Res.* 2016; 93: 74–83.
- [63]. Chu L.B, Wang J.L. Denitrification performance and biofilm characteristics using biodegradable polymers PCL as carriers and carbon source. *Chemosphere.* 2013; 91 (9):1310–1316.
- [64]. Blaszczyk M. Effect of various sources of organic carbon and high nitrite and nitrate concentrations on the selection of denitrifying bacteria. II. Continuous cultures in packed bed reactors. *Acta Microb. Pol.* 1982; 32 (1): 65–71.
- [65]. Honda Y, Osawa Z. Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone. *Polym. Degrad. Stab.* 2002; 76 (2): 321–327.
- [66]. Lee N.M, Welander T. The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment. *J. Ferment. Bioeng.* 1996; 82 (3):277–285.
- [67]. Neef A, Zaglauer A, Meier H, Amann R, Lemmer H, Schleifer K.H. Population analysis in a denitrifying sand filter: conventional and in situ identification of *Paracoccus* spp. in methanol-fed biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996; 62 (12): 4329–4339.
- [68]. Shen Z.Q, Zhou, Y.X, Wang J.L. Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/poly-lactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal. *Bioresour. Technol.* 2013;131; 33–39.
- [69]. Wu W.Z, Yang L.H, Wang J.L. Denitrification performance and microbial diversity in a packed-bed bioreactor using PCL as carbon source and biofilm carrier. *Appl. Microb. Biotechnol.* 2013; 97 (6), 2725–2733.

- [70]. Cang Y, Roberts DJ, Clifford DA. Development of cultures capable of reducing perchlorate and nitrate in high salt solutions. *Water Res.* 2004; 38:3322- 3330.
- [71]. Aslan U, Turkman A. Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrate. *Process Biochem.* 2005;40: 935-943.
- [72]. Zhu S, Zheng M, Li C, Gui M, Chen Q, J Ni. Special role of corn flour as an ideal carbon source for aerobic denitrification with minimized nitrous oxide emission. *Bioresource Technology*, 2015;186: 44-51.