

اثرات بور بر محیط زیست و روش‌های حذف آن از محلول‌های آبی

* شهره عسگری^۱

shohreh.asgari@yahoo.com

اعظم منفرد^۲

مهرداد فلاخ^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۵

چکیده

بور (بورون) میکرو مغذی بسیار مهمی برای گیاهان و حیوانات می‌باشد، بدین معنی که مقادیر بسیار کم بور برای رشد آن‌ها لازم و ضروری است. این عنصر بسیار مورد توجه است، زیرا هم کمبود آن و هم مازاد آن برای بسیاری از گیاهان مضر است و فاصله بین این دو مقدار بسیار محدود است. در انسان‌ها نیز مقادیر بسیار کمی از بورون در تمام بافت‌ها وجود دارد، اما مقدار اضافی بور ممکن است منجر به آسیب سیستم عصبی شود، از این جهت در بسیاری از کشورها غلظت بور در آب آشامیدنی و فاضلاب کنترل می‌شود. مقدار مجاز بور در آب آشامیدنی طبق توصیه سازمان بهداشت جهانی^۴ (WHO) مقدار mg/L ۰/۵ است و بر این اساس، حذف بور از محلول‌های مایی و آب‌ها یکی از دغدغه‌های بزرگ بهداشت عمومی و محیط زیستی می‌باشد. اخیرا روش‌های مختلفی برای جداسازی بور از آب در حال توسعه هستند که از بین این روش‌ها، فرآیندهای جذبی، فرآیندهای غشایی، فرآیندهای هیبریدی کارامدتر هستند. ما در این مقاله، اطلاعاتی در مورد بور-خواص آن - منابع آن، تاثیر آن بر محیط زیست، گیاهان و حیوانات و روش‌های جدیدی برای حذف آن ارایه می-کنیم.

کلمات کلیدی: بور، محیط زیست، حذف بور.

۱- دکتری شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. *(مسؤول مکاتبات)

۲- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران ، ایران.

۳- دکتری شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

Boron effects on the environment and methods to remove it from aqueous solutions

Shohreh Asgari ^{1*}(Corresponding Author)

shohreh.asgari@yahoo.com

Azam Monfared ²

Mehrdad Fallah³

Abstract

Boron is very important micronutrient for plants and animals, which means essential for growth of them in very small quantities. This is the element of special attention as its deficiency and excess are harmful for many plants and the gap between both these levels is very narrow. In humans, small amount of boron occurs in all tissues but an excess of boron may lead to damage of nervous system. Therefore, boron concentration in drinking water and wastewater is regulated in many countries. The recommended boron content in drinking water according to world health organization (WHO) guideline is 0.5 *mg/L* and according to this limit, the removal of boron from aqueous solution and water is of great environmental and health public health concern. Recently different methods to separate boron from water have been developed. Among them the more effective methods are adsorption processes, membrane processes and hybrid processes. In this manuscript, we present knowledge on boron, its properties, sources, effects on environment, plants, animals and new methods for its removal.

Key Words: Boron, Environment, Boron Removal.

1- PhD in chemistry, Faculty of chemistry, Payam noor university, Tehran, Iran.

2- Professor Assistant, Faculty of chemistry, Payam noor university, Tehran, Iran.

3- PhD in chemistry, Faculty of chemistry, Payam noor university, Tehran, Iran.

مقدمه

دارد که از بین آن‌ها (+۳) مهمنترین و رایج‌ترین حالت اکسایش این عنصر می‌باشد. بور در مقادیر مختلف در طبیعت، آب، خاک و صخره‌ها وجود دارد. در جدول زیر گستره غلظت بور در محیط‌های مختلف آورده شده است(۲).

بور عنصری شبیه فلزی است که در گروه ۱۳ جدول تناوبی قرار دارد. این عنصر دارای دو ایزوتوپ B_{10} و B_{11} با درصد فراوانی ۸۰٪ است(۱). بور دمای ذوب بالا و سختی نسبتاً خوبی دارد، هادی ضعیف الکتریسته است و حالات اکسایش مختلفی

جدول ۱- گستره غلظت بور در محیط‌های مختلف

نوع لیتوسفر	غلظت متوسط بور L/mg	نوع هیدروسفر	غلظت متوسط بور L/mg	غلظت متوسط بور L/mg
پوسته زمین	۱۰	آب دریا	۹/۶ - ۰/۵	
خاک	۲۰ - ۱۰	آب زیرزمینی	۱۰۰ - ۰/۳	
صخره	۵	آب تازه	۱/۵ - ۰/۱	
بازالت	۱ - ۰			

واکنش بالا در حضور غلظت‌های پایین گونه‌های $B(OH)_3$ و $B(OH)_4^-$ طبق معادله زیر محاسبه می‌شود

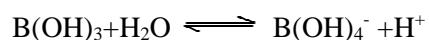
$$K = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]}$$

ثابت تعادل (K) این واکنش، به pH، دما و قدرت یونی که خود تابع شوری آب است، وابسته می‌باشد. مقدار عددی pK که به صورت $-log(K)$ تعریف می‌شود، در حدود ۸/۴ - ۹/۵ است. وقتی pH را به سمت مقادیر بالاتر از pK افزایش دهیم، تعادل به سمت تشکیل آنیون‌های بورات پیش می‌رود(۶). در شکل ۱ درصد غلظت بوریک اسید و بورات به صورت تابعی از pH نشان داده شده است(۷).

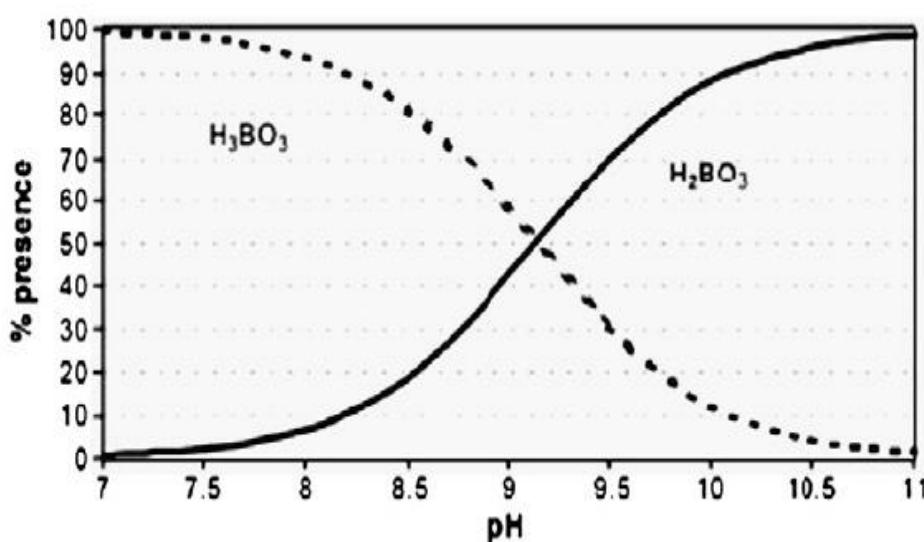
بور در طبیعت به صورت ترکیب‌های معدنی مختلف با درصد-های متفاوتی از کلسیم، سدیم و منیزیم یافت می‌شود که از بین آن‌ها می‌توان بوراکس، تینکال، کولمانیت، یوکلسیت و کرنیت را نام برد. بور همچنین به صورت اورتو بوریک اسید، آنیون‌های بورات، پلی بورات، کمپلکس‌های فلورو بورات و کمپلکس‌های فلزات واسطه وجود دارد(۳،۴). در بین ترکیبات ذکر شده در بالا اسید بوریک و بوراکس از ترکیبات مهم بور هستند که در بافت پارچه و منسوجات و همچنین به عنوان گندزدا کاربرد دارند. ترکیبات دیگر بور در صنایع ساخت شیشه‌های بور و سیلیسکات استفاده فراوان دارند(۲،۱).

بور در محلول‌های آبی

بوریک اسید یکی از ترکیبات مهم و غالب بور در محلول‌های آبی است که طبق واکنش زیر در تعادل با یون بورات می‌باشد.



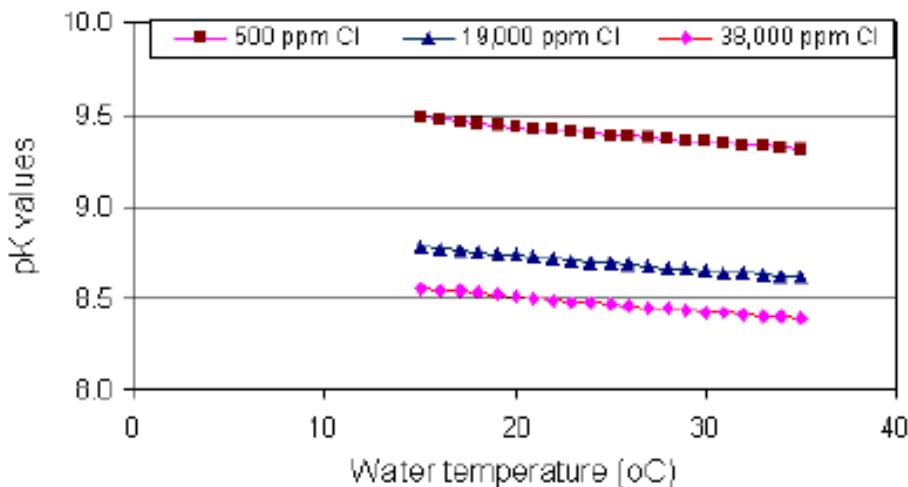
قابلیت انحلال بوریک اسید در آب در دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد در حدود ۵۵ g/L است، این ترکیب دارای کمبود الکترون است و جزو اسیدهای ضعیف محسوب می‌شود. ثابت تعادل



شکل ۱- درصد غلظت اسید بوریک و آنیون بورات به صورت تابعی از pH در آب (۷)

حذف بور نقش بسزایی دارد. در چنین شرایطی، اسید بوریک به آنیون بورات تبدیل می‌شود و بازده حذف بور تا ۹۹٪ افزایش می‌یابد (۲). درادامه فرایندهای غشایی به طور کامل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در شکل ۲، رابطه بین مقادیر pK_a، شوری آب و دما نشان داده شده است. استفاده از این روابط کمک موثری به حذف بور خواهد کرد. برای مثال در فرایندهای غشایی که یکی از روش‌های بورزدایی از آب است، استفاده از $pH > 10$ در بهبود روند



شکل ۲- مقایر pK واکنش تعادل اسید بوریک و آنیون بورات بر اساس تابعی از دما و شوری آب (۷)

منابع افزایش دهنده غلظت بور

بور بیشتر در نواحی ساحلی به چشم می‌خورد، در این نواحی به دلیل تبخیر سریع این عنصر غلظت آن در آب باران بالاست. فعالیت‌های صنعتی از دیگر عوامل مهم در افزایش غلظت بور

در سال‌های اخیر غلظت بور در سطح آب افزایش چشمگیری داشته است. از عوامل طبیعی این افزایش غلظت می‌توان به فرسایش سنگ‌ها، رسوبات و نمک‌ها اشاره کرد. رسوبات طبیعی

جاندار در مدت زمان طولانی مقدار زیادی بور را از طریق غذا و آب آشامیدنی جذب کند عوارضی مانند عفونت معده، کبد، کلیه و مغز در بدن ایجاد می‌شود. افزایش غلظت بور در بدن، اندام‌های تولید مثلی جانور نر را تحت تاثیر قرار داده و در جانور ماده، بارداری را با مشکل مواجه می‌کند و ممکن است موجب تولد موجود ناقص گردد(۱۴).

تاریخچه استانداردهای بور در آب آشامیدنی

تا سال ۱۹۷۱ هیچ اشاره‌ای به بور و سمیت آن توسط سازمان استاندارد جهانی در آب آشامیدنی نشده بود. سال ۱۹۸۴ در استانداری که برای کیفیت آب منتشر شد، برای اولین بار به بور اشاره شد ولی هیچ محدودیتی برای آن در نظر گرفته نشد. در سال ۱۹۹۳ با مطالعاتی که در آزمایشگاه بر روی حیوانات انجام گرفت، آثار زیان‌باری مشاهده شد که محققین را بر آن داشت تا غلظت $L/3\text{mg}$ را در آب آشامیدنی توصیه کنند. از آنجایی که دست‌یابی به این مقدار بور برای تاسیسات تصفیه آب بسیار مشکل بور سازمان بهداشت جهانی(WHO) در سال ۱۹۹۸ تصمیم گرفت این مقدار را به $L/5\text{mg}$ افزایش دهد. این غلظت استاندارد تا سال ۲۰۱۰ نیز برقرار بود. علاوه بر این طبق استاندارد^۱ US EPA، مقدار جذب روزانه بور در بدن یک انسان بالغ باید چیزی در حدود mg/day باشد و هم‌چنین برای کودکی با وزن ۱۰ کیلوگرم، میزان مجاز بور در آب آشامیدنی طی ده روز، $L/9\text{mg}$ است.

به کمک این استانداردها، غلظت مجاز بور در آب آشامیدنی، آبیاری و همچنین در فاضلاب تقریباً در سراسر جهان تنظیم شده است. با این حال، غلظت توصیه شده برای بور در کشورها و مناطق مختلف متفاوت است. غلظت حداقل بور در آب آشامیدنی برای مناطق مختلف جهان در جدول زیر گزارش شده است(۱۵).

می‌باشد. نمک‌های بور و بوریک اسید به صورت گسترده در شاخه‌های مختلف صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. به همین علت غلظت بور در آب‌های مناطق صنعتی و شهری به شدت رو به افزایش است، از این‌رو حذف بور از آب مسئله حیاتی برای همه کشورهای توسعه یافته است(۸،۹).

اثرات بور بر گیاهان

همان‌طور اشاره شد، بور نقش مهمی در رشد و عملکرد گیاهان دارد. کمبود آن باعث اختلال در رشد بافت‌های مریستمی، اختلال در تشکیل سلول‌های طبیعی و همچنین تاخیر در واکنش‌های آنزیمی می‌شود. از دیگر نشانه‌های کمبود بور در گیاهان که به وضوح قابل مشاهده است می‌توان به توقف رشد ریشه و برگ، ضخیم شدن برگ، ترک خوردن پوست، جوانه‌زنی ضعیف و کاهش جوانه‌زنی اشاره کرد(۱۰،۱۱). اگر میزان غلظت بور در گیاهان از مقدار مجاز خود تجاوز کند تبدیل به یک ماده سمی می‌شود که زرد شدن برگ‌ها، لکه‌های روی میوه‌ها و افتادن میوه‌های نرسیده می‌تواند از علایم آن باشد. در بعضی موارد غلظت بالای بور منجر به خشک شدن کامل گیاه می‌شود(۱۲). بنابراین غلظت بور در آب مورد استفاده در آبیاری گیاهان باید کنترل شود. میزان مجاز بور در گیاهان بسته به نوع گیاه و نوع خاک بین mg/L ۴-۳ می‌باشد. گیاهان متفاوت توانایی تحمل غلظت‌های مختلفی از بور را دارا هستند به طور کلی گیاهان و محصولات کشاورزی به سه دسته تقسیم می‌شوند(۵).

- حساس، با قدرت تحمل بور با غلظت کم‌تر از 1ppm .
- نیمه حساس، با قدرت تحمل بور با غلظت $2-1\text{ppm}$.
- مقاوم، با قدرت تحمل بالاتر از 2ppm .

اثرات بور بر انسان‌ها و حیوانات

مطالعات صورت گرفته بر روی حیوانات و انسان‌ها، نشان دهنده تاثیر بور بر عملکرد اندام‌های مختلف این جانداران می‌باشد. به طور مثال بور بر روی متابولیسم مواد مغذی دیگر مانند کلسیم، مس و نیتروژن موثر است(۱۳). کمبود بور باعث کاهش جذب عناصری مانند کلسیم، منیزیم و فسفر در بدن می‌شود، اما اگر

جدول ۲- غلظت‌های مجاز بور در کشورهای مختلف

منطقه جهانی	استرالیا	آفریقا	آسیا	آمریکای شمالی	آمریکای جنوبی	آسیا و اقیانوسیه	آفریقا	آسیا	آمریکای شمالی	آمریکای جنوبی	آسیا	آفریقا
غلظت مجاز (mg/L) بور	۰/۵	۵	۱/۵	۱/۴	۱	۰/۶۳	۰/۶	۱	۱	۱	۴	۰/۵

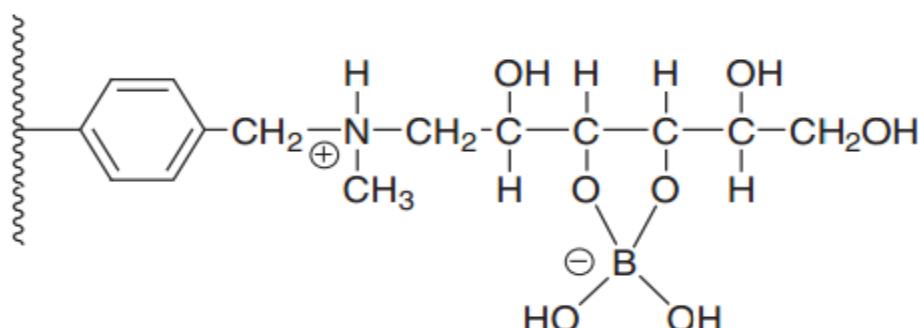
استفاده از رزین‌های کیلیت کننده است. رزین‌های کیلیت کننده، شامل لیگاندۀای با گروه‌های هیدروکسیل، آمین و کربوکسیل هستند که قدرت جذب انتخابی بسیار خوبی برای عنصر بور دارند. مولکول‌های ترکیبات پلی‌اکسید تمایل به برقراری پیوند با بور از طریق تشکیل استرهای بوریک اسید یا کمپلکس‌های آئیونی بورات دارند. در این‌گونه ترکیبات وجود آمین نوع سوم ضروری است زیرا در حین تشکیل کمپلکس توسط گروه‌های هیدروکسیل، پروتون آزادی ایجاد می‌گردد که می‌بایست توسط گروه آمین جذب شود. بر اساس همین طرح، تحقیقات گستره‌ای بر روی رزین‌های انتخاب گر بور آغاز گردید. بیش‌تر رزین‌ها توسط اصلاح کوپلیمر استایرن و دی‌وینیل بنزن با N-methyl-D-glucamine (NMDG) سنتز شده‌اند (شکل ۳).

روش‌های موثر بورزدایی و چالش‌های پیش رو

مقادیر بالای بور در طبیعت و آب فاضلاب اهمیت تحقیق بر روی روش‌های بور زدایی از محلول‌های مایی را روشن می‌سازد. متاسفانه هیچ روش ساده و مقرون به صرفه‌ای برای این هدف وجود ندارد و از آنجا که بور به صورت ترکیبات شیمیایی مختلف و در غلظت‌های گوناگون در طبیعت وجود دارد سختی این کار چندین برابر می‌گردد. روش‌های متداول رسوب، انعقاد و جذب در خاک رس که در تصفیه آب کاربرد دارند، در جذب و حذف بور موثر نیستند. استفاده از ترکیبات شیمیایی و بیولوژیکی نیز به دلیل حذف مقادیر بسیار کم بور، کارایی چندانی ندارد. در ادامه این مقاله در مورد روش‌های موثر برای حذف بور و مقایسه آنها بحث خواهد شد.

روش جذبی

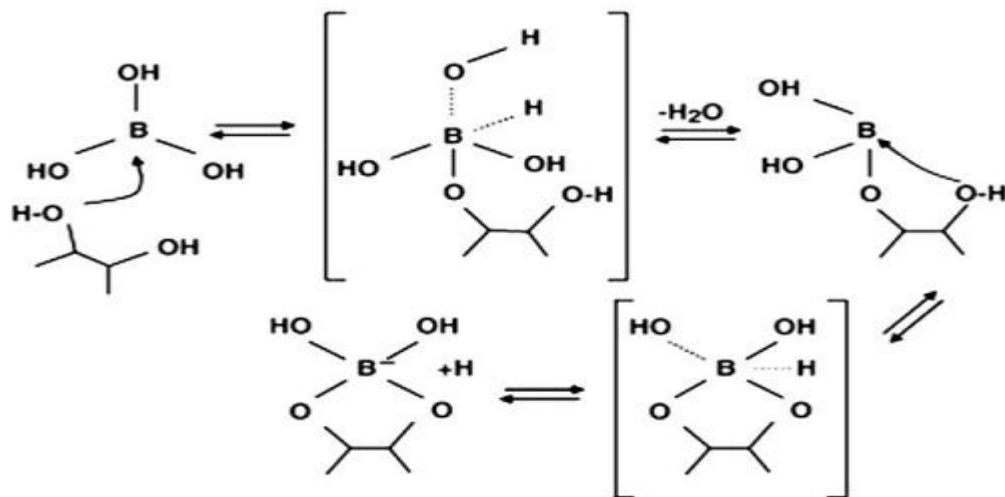
یکی از روش‌های کارامد برای حذف بور از محلول‌های مایی،



شکل ۳- رزین‌های مورد استفاده برای حذف بور از محلول‌های مایی با گروه‌های (15) NMDG

تشکیل کمپلکس کوردیناسیونی بور را جذب می‌کنند (شکل ۴) (۱۷).

گروه‌های عاملی این نوع رزین‌ها از طریق پیوند کووالانسی و



شکل ۴- مکانیزم پیوند بور با رزین کیلیت کننده NMDG (۱۸)

اغلب فرایندهای غشایی برای حذف مقادیر قابل ملاحظه‌ای از بوریک اسید، لازم است pH تا حدود ۱۰-۱۱ را بحال رود. در این pH، شرایط بوریک اسید به بورات تبدیل می‌شود. با بالا بردن pH، بازده حذف بور تا ۹۸٪ افزایش می‌یابد (۲۲). یکی از معایب بالا بردن pH در این روش، رسوب کردن هیدروکسید منیزیم و کلسیم بر روی سطح غشا و در نتیجه گرفتگی آن است. برای رفع این مشکل، آب حاوی بور را دو یا چند بار از غشا عبور داده، در مرحله اول pH تغییر نمی‌یابد، بلکه pH آب خروجی از مرحله اول را تنظیم و افزایش می‌دهند. برای عملکرد بهتر می‌توان در مرحله دوم از رزین‌های تبادل یونی و یا از روش الکترودیالیز استفاده کرد (۲۳).

روش هیبریدی

این دسته از روش‌ها، امکان جداسازی مواد سمی در مقادیر بسیار جزئی از آب را فراهم می‌سازند. در این تکنیک ابتدا ماده مورد نظر بر روی سطوح و ذرات جاذب قرار گرفته و جذب می‌شوند، سپس سطوح و ذرات جاذب به کار رفته توسط فیلتراسیون غشایی جداسازی می‌گردند. تکنیک‌های رایج این

در دو دهه اخیر مطالعاتی بر روی رزین‌هایی که گروه‌های عاملی متفاوتی از NMDG داشته باشند، آغاز شده است. برای مثال رزینی از پلی استایرن و گروه‌های گلاسیدیل و سوربیتول ساخته شده، که قدرت جذب نسبتاً بالایی دارد (۱۹). استفاده از پلیمرهای طبیعی در ساختار رزین‌های کیلیت کننده برای اولین بار توسط اورلاندو انجام شد (۲۰). اکثر پلیمرهای طبیعی در ساختار خود دارای گروه آمین هستند، که برای کمپلکس کردن بوریک اسید مورد نیاز است. ترکیبات جدیدی از اصلاح مشتقات پلیمرهای طبیعی سلولز و کیتوسان با NMDG سنتز شده‌اند که قابلیت بسیار بالایی را برای جذب و حذف بور دارا هستند (۲۱).

روش غشایی

دومین گروه از تکنولوژی‌های مورد استفاده برای بورزدایی از آب، فرایندهای غشایی است. این روش بیشتر برای نمک‌زدایی از آب دریا کاربرد دارد. به دلیل این‌که در فرایندهای غشایی به سختی می‌توان غلظت بور را به مقدار مجاز کاهش داد، یک یا چند مرحله به فرایند اصلی این روش اضافه می‌گردد. در

در روش Capacitive deionization method حذف نمک‌ها بعد از اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود سل، با جذب الکترواستاتیکی یون‌ها بر روی اکترودها صورت می‌گیرد. در حذف بور به این روش ابتدا بوریک اسید در الکترود منفی تفکیک می‌شود، سپس یون‌های بورات در الکترود مثبت جذب الکتریکی می‌شوند (۳۱).

تقطیر غشایی، استخراج به کمک مایعات یونی و استفاده از امواج مایکروویو از روش‌های نوین دیگری هستند که برای حذف بور کاربرد دارند (۳۲، ۳۳، ۳۴).

نتیجه گیری

در این مقاله مشکلات مربوط به آلودگی عنصر بور در محیط زیست و مباحث مرتبط به حذف آن از محلول‌های مایی مطرح شد. همان‌طور که اشاره شد، سازمان بهداشت جهانی استانداردهایی را برای غلظت بور در آب اعلام کرده است، برای دست‌یابی به این استانداردها مطالعات گسترشده‌ای بر روی مواد و روش‌های نوین در جهت حذف بور از آب صورت گرفته است. یکی از روش‌های موثر برای بور زدایی استفاده از لیگاندهای کیلیت کننده دارای گروه OH است، که قادرند با یون بورات کمپلکس تشکیل دهند. پلیمرهای زنجیره‌ای که در ساختار خود دارای گروه‌های عاملی هستند که می‌توانند با فلزات کمپلکس دهند نیز، به عنوان جاذب برای بور استفاده می‌شوند. از روش‌های ارزان جداسازی بور به سیستم‌های هیبرید اشاره شد که ابتدا بور توسط مواد جاذب، جذب شده و سپس به کمک غشاهای فیلتراسیون حذف می‌شود. برای استفاده از این سیستم در مقیاس‌های بزرگ‌تر به جاذب‌های مونوپرس نیاز داریم. مطالعه بر روی روش‌های جدید دیگری برای بورزدایی مانند استفاده از دندیریمرها که پلیمرهای سه بعدی و در ابعاد نانو هستند، نیز در حال انجام است، که در آینده‌ای نزدیک تجاری می‌گردد.

منابع

1. Sarkar, A., Mao, X., Russo, R, E., Advancing the analytical capabilities of laser ablation molecular isotopic

روش^۱ AMF^۲, PEUF^۳, MEUF^۴ می‌باشد (۲۴). در سیستم PEUF ابتدا یون بورات بر روی پلیمرهای قابل انحلال در آب کمپلکس می‌گردد و سپس توسط غشاهای UF جداسازی می‌شود. هم‌چنین برای حذف دیگر یون‌های آلوده کننده محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلیمرهایی که برای حذف بور در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند، با اتصال لیگاندهای مشابه قند به زنجیرهای پلیمری سنتز می‌گردند. جهت بهبود بازده این تکنیک پارامترهایی نظیر نسبت پلیمر به بور، pH و وزن مولکولی پلیمر مورد بررسی قرار گرفته است. کارایی و سرعت بالا در حذف بور از مزایای تکنیک PEUF و البته هزینه‌های بالای آن از معایب آن می‌باشد (۲۵، ۲۶).

در تکنیک AFM از ذرات جاذب میکروکروی و غشاهای میکروفیلتراسیون استفاده می‌شود که به دلیل بازده بالا و قیمت پایین بهترین تکنیک روش هیبریدی است. در این روش نیز پارامترهایی مانند سایز ذرات و غلظت آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد (۲۸).

۴-۶-۴- دیگر روش‌های نوین برای حذف بور

تکنولوژی Electrocoagulation براساس تولید الکتروشیمیایی واسطه‌هایی است که آلودگی‌ها را به روش خنثی‌سازی بار حذف می‌کنند. این تکنیک شامل سلی است با آند فلزی که از جریان مستقیم الکتریکی برای حذف بور تغذیه می‌کند. این روش پیچیده نیست، زیرا به تجهیزات ساده‌ای نیاز دارد. برای حذف بور به این روش مطالعاتی بر روی الکترودهای آهن، آلومینیوم و روی صورت گرفته است (۲۹).

تکنولوژی Donnan Dialysis با استفاده از غشاهای تبادل یون انجام می‌گیرد. این روش بر اساس اختلاف پتانسیل دو قسمت جدا شده بوسیله غشاهای تبدیل یون، می‌تواند یون بورات را از محلول‌های آبی جدا کند (۳۰).

1-Micelle Enhanced Ultra Filtration

2-Polymer Enhanced Ultra FSiltration

3-Adsorption Membrane Filtration

- Desalination, 2005; vol.185, pp.147-157.
10. Takano, J., Miwa, K., Fujiwara, T., Boron transport mechanisms: collaboration of channel and transports, Trends Plant Sci, 2008; vol.13, pp. 451– 457.
 11. Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Yildirim, N., Aydogdu, O., Iwanaga, T., Hirowatari, K., Removal and recovery of boron from geothermal waste-water by selective ion-exchange resins II. Field tests, Desalination, 2004; vol. 167, pp. 427 –438.
 12. Kabay, N., Yilmaz, I., Bryjak, M., Yuksel, M., Removal of boron from aqueous solutions by hybrid ion exchange-membrane process, Desalination, 2006; vol.198, pp.158-165.
 13. Rainey, C, J., Nyquist, L. A., Christensen, R, E., Strong, P,L., Dwight Culver, B.,Coughlin, J,R., Daily boron intake from the American diet, J. Am. Diet. Assoc, 1999; vol. 99 , pp.335-340.
 14. Melnik, L. A., Butnik, I, A., Goncharuk, V, V., Sorption – membrane removal of boron compounds from natural and waste waters: ecological and economic aspects, J. Water Chem. Technol, 2008; vol. 30, pp.167 –179.
 15. Wolska, J., Bryjak, M., Method for boron removal from aqueous solutions, Desalination, 2013; vol. 310, pp. 18-24.
 16. Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B,F., Gazi, M., Modi fication of crosslinked glycidylmethacrylate- based polymers spectrometry for boron isotopic analysis. Spectrochimica Acta Part B: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014; vol.92, pp. 42-50.
 2. Hilal, N.,Kim,G, J., Somerfield, C., Boron removal from saline water: A comprehensive review. Desalination 2010; vol.273, pp.23-35.
 3. Sahin, S., A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination 2002; vol.143, pp.35-43.
 4. Kozlecki, T., Polowczyk, I., Adsorption of Boron by Minerals, Clays, and Soils, Boron Separation processes, 2015; vol.6, pp.147– 168.
 5. Tu, K, L., Ngheim, L, D., Chivas, A, R., Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination, Sep. Purif. Technol, 2010; vol.75, pp. 87 –101.
 6. Stumm, W, W., Morgan, J., Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition, John Wiley & Sons, London, 1995, 1040 pages.
 7. Edzwald, J, K., Haarhoff ,J., Seawater pretreatment for reverse osmosis: chemistry contaminants and coagulation, Water Res. 2011; vol. 45, pp. 5428– 5440.
 8. Wyness, A, J., Parkaman, R, H., Neal, C., A summary of boron surface water quality data throughout the European Union, Sci. Total Environ. 2003; vol. 314–316, pp.255-269.
 9. Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I., Tsapiuk, E., Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption membrane process,

- processes, *J. Membr. Sci.*, 2011; vol. 384, PP.198-204.
24. Bryjak, M., Duraj, I., Poź niak, G., Colloid-enhanced ultrafiltration in removal of traces amounts of borates from water, *Environ. Geochem. Health*, 2010; vol. 32, PP. 275-277.
25. Dilek, C., Özbelge, H, O., Bicak, N., Yilmaz, L., Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer-enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol, *Sep. Sci. Technol.*, 2002; vol. 37, PP. 1257– 1271.
26. Smith, B, F., Robison, T, W., Carlson, B, J., Labouriau, A., Khalsa, G, R, K., Schroeder, N, C., Jarvinen, G, D., Lubeck, C, R., Folkert, S, L., Aguino, D, I., Boric acid recovery usingpolymer filtration: studies with alkyl monoool, diol, and triol containingpolyethylenimine s, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005; vol. 97, pp. 1590 – 1604.
27. Doganay, C, O., Özbelge, H, O., Bicak, N., Aydogan, N., Yilmaz, L., Use of specificallytailored chelating polymers for boron removal from aqueous solutions by polymer enhanced ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 2011; vol. 46, pp. 581–591.
28. Koltuniewicz, A, B., Witek, A., Bezak, K., Efficiency of membrane sorption integrates processes, *J. Membr. Sci.*, 2004; vol. 239, pp. 129–141.
29. Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., Electrochemically assisted coagulation forthe removal of boron from water using zinc anode, *Desalination*, 2013; vol. 310, pp. 122– 129.
30. Akretche, D, E., Kerdjoudj, H., Donnan dialysis of copper, gold and for boron-specific column extraction, *React. Funct. Polym*, 2001; vol.47, pp. 175– 184.
17. Bicak, N., Ozbelge, O., Yilmaz, L., Senkal, B,F., Crosslinked polymer gels for boronextraction derived from N - glucidol- N-methyl-2-hydroxypr opyl methacrylate, *Macromol. Chem. Phys*, 2000; vol. 201, pp. 577– 584.
18. Marston, C., Busch, M., Prabhakaren, S., A boron selective resin for seawater desalination , in: *Proceedings of European Desalination Society Conference on Desalination and the Environment*, 2005, 5, 11 Santa Margerita Ligure, Italy.
19. Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B, F., Gazi, M., Modification of crosslinked glycidyl methacrylate- based polymers for boron-specific column extraction, *React. Funct. Polym*, 2001; vol. 47, pp. 175– 184.
20. Orlando, U, S., Okuda, T., Nishijima, W., Chemical properties of anion exchangersprepared from waste natural materials, *React. Funct. Polym*, 2003; vol.55, pp. 311 – 318.
21. Wei, Y, T., Zheng, Y, M., Chen, J, P., Design and fabrication of an innovative and en-vironmental friendly adsorbent for boron removal, *Water Res*, 2011; vol. 45, pp. 2297-2305.
22. Goncharuk,V,V., Babak, Yu, V., Melnik, L, A., Trachevskii, V, V., Removal of boron inthe course of pressure-driven demineralization, *J. Water Chem. Technol*, 2011; vol. 33, pp. 307-314.
23. Hasson, D., Shemer, H., Brook, H., Zaslavski, I., Semiat, R., Bartels, C., Wilf, M., Scalingpropensity of seawater in RO boron removal

33. Tsai, H, Ch., Lo, S, L., Boron removal and recovery from concentrated wastewater using a microwave hydrothermal method, *J. Hazard. Mater.*, 2011; vol. 186, pp. 1431–1437.
34. Fortuny, A., Coll, M. T., Sastre, A, M., Use of methyltriocetyl/decylammonium bis2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media, *Sep. Purif. Technol.*, 2012; vol. 90, pp. 151–159.
- silver cyanides with various anion exchange membranes, *Talanta*, 2000. vol. 51, pp. 281–289.
31. Avraham, A., Noked, M., Soffer, A., Aurbach, D., The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, 2011 vol. 56, pp. 6312–6317.
32. Hou, D., Wang, J., Sun, X., Luan, Z., Zhao, Ch., Ren, X., Boron removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation, *J. Hazard. Mater.*, 2010; vol. 177, pp. 613–619.