علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره پنج ، مردادماه ۹۸

بررسی آزمایشگاهی کارایی جاذب‌های زیستی برجذب نیترات از محلول‌های آبی

کرامت اخوان گیگلو [۱*]
Akhavan120@yahoo.com
علی شاهنظری [۲]
بهمن یار قلی [۳]

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۱۷ **تاریخ پذیرش:۹۵/۱۰/۱۵**

چکیده

زمینه و هدف: امروزه توسعه کشت آبی با محدودیت منابع آب کشاورزی مواجه می‌باشد. با شدت یافتن مشکل کمبود آب، اهمیت استفاده از پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی روزبه‌روز بیش‌تر می‌گردد. این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی به‌منظور مطالعه کارایی جاذب‌های زیستی در جذب نیترات در محیط‌های آبی برای استفاده به‌عنوان فیلتر زیستی به‌منظور تصفیه زه آب کشاورزی با استفاده از سبوس برنج، کاه و کلش گندم، خاک‌اره و ساقه پنبه انجام گرفت.

روش بررسی: جاذب‌ها ابتدا با آب مقطر به‌خوبی شست‌وشو، سپس خشک‌شده، به‌وسیله آسیاب خرد و از الک استاندارد با مش ۳۰ عبور داده شد و پودری یکنواخت از نمونه‌های جاذب به دست آمد. جهت تهیه غلظت‌های موردنیاز، محلول نیترات با اضافه کردن مقدار معینی از نیترات پتاسیم به آب مقطر تهیه گردید. برای هریک از جاذب‌های زیستی، میزان جذب نیترات در زمان‌های مختلف برای تعیین زمان تعادل، تعیین PH بهینه جذب و وزن‌های مختلف جاذب به‌منظور تعیین مقدار مناسب جاذب با دستگاه اسپکتروفتومتر موردراندازه‌گیری قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد بین جاذب‌های زیستی در جذب نیترات اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪ وجود داشت و این جاذب‌ها به‌طور معنی‌داری میزان نیترات محلول‌های آبی را کاهش دادند. در هر چهار جاذب میزان جذب نیترات در زمان‌های موردمطالعه(۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و۹۰ دقیقه) ازنظر آماری در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار بود. نتایج حاصل از تعیین میزان جاذب مناسب برای داشتن حداکثر کارایی نشان دادکه مناسب‌ترین میزان جاذب، برای هر چهار جاذب موردمطالعه، ۱گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول به دست آمد و با کاهش مقدار جاذب کارایی جاذب‌ها نیز کاهش می‌یابد. بررسی مدل‌های ایزوترم نیز نشان داد ضرایب همبستگی مدل ایزوترم لانگمویر در همه جاذب‌ها بیش‌تر از مدل ایزوترم فرندلیچ می‌باشد بنابراین مدل ایزوترم لانگمویر برای پیش‌بینی جذب نیترات از محیط آبی توسط جاذب‌های موردمطالعه مناسب‌تر می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری: جاذب‌های گیاهی به‌طور معنی‌داری میزان نیترات محلول آبی را کاهش می‌دهند. برای جذب جاذب‌های زیستی موردمطالعه می‌توان از مدل لانگمویر به‌عنوان ایزوترم جذب استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم، جاذب زیستی، محلول آبی، نیترات.

۱- دکتری گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی ومنابع طبیعی ساری *(مسوول مکاتبات)
۲- دانشیارگروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی ومنابع طبیعی ساری
۳- استادیار پژوهشی، موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

J. Env. Sci. Tech., Vol 21, No.5, July, 2019

Laboratory Study on Efficiency of Bioadsorbents for the Removal of Nitrate from Aqueous Solutions

Karamat Akhavan Giglou [1*]
Akhavan120@yahoo.com
Ali Shahnazari[2]
Bahman Yargholi[3]

Admission Date: January 4, 2017 Date Received: August 7, 2016

Abstract

Background and Objective: Today, development of irrigated lands is faced with limited resources. With the increased water scarcity, the importance of using municipal, industrial and agricultural wastewater is increasing. This study was conducted on laboratory scale to investigate the efficiency of some bioadsorbents (rice husks, wheat straw, woodchips and cotton stalks) in removing nitrate from aqueous solutions and their application as bio filters in agricultural wastewater treatment.

Method: First, absorbents were well-washed with distilled water, dried and crushed by the mill, and percolated through a standard sieve mesh 30 to obtain uniform powder from the absorbent samples. In order to prepare the required concentrations, nitrate solution was added to the distilled water with certain amount of potassium nitrate. For each bioadsorber, a spectrophotometer was used to measure the extent of nitrate removal at contact periods in order to determine the periods required to reach equilibrium, the optimum pH values of adsorbents, and the suitable concentrations of adsorbents.

Findings: Results indicated the significant differences at the confidence level of 99% among the adsorbents in removing nitrate and these adsobents significantly reduced the nitrate in aquous soloutions. In the four adsorbents, the nitrate removal rates at the studied contact periods (5, 10, 20, 30, 60 and 90 minute) were statistically significant at the confidence level of 99%. Results from determining the suitable concentrations of the four studied adsorbents to reach the maximum efficiency showed that 1 g in 40 ml solution was the most suitable concentration. Moreover, reduction in the adsorbents amounts reduced their efficiencies. Study of isotherm models indicated that for all the studied adsorbents correlation coefficients in Langmuir's isotherm model were higher compared to Friedrich isotherm model. Therefore, Langmuir isotherm model was more suitable for predicting nitrate removal from aqueous solutions by bioadsorbents.

Discussion and Conclusion: Plant absorbers significantly reduce the amount of nitrate in aqueous solution. In this study, Langmuir model can be used as an adsorption isotherm.for adsorption of the bioadsorbents.

Keywords: Adsorbent, Aqueous solution, Bioadsorbent, Nitrate.

1-Ph.D Student., Department of Water Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University
* (Corresponding Author)
2-Associate Prof., Department of Water Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University
3-Associate Prof., Agricultural Engineering Research Institute, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

مقدمه

امروزه توسعه کشت آبی با محدودیت منابع آب کشاورزی مواجه می‌باشد. با حادتر شدن روزافزون مشکل کمبود آب، اهمیت استفاده مجدد از پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی روزبه‌روز بیش‌تر می‌گردد. تا جایی که در بعضی از کشورها به دلیل محدود بودن منابع، استفاده از پساب‌ها به‌اندازه تأمین آب از منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی اهمیت یافته است (۱). به علت حلالیت بالای نیترات در آب و بار منفی آن، امکان گسترش آلودگی ناشی از نیترات در آب‌های زیرزمینی در سرتاسر جهان وجود دارد که این مسئله باعث ایجاد اختلال و مشکلات محیط زیستی می‌گردد (۲و۳). نیترات یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها بوده که با توجه به حلالیت بالای آن خارج کردن آن از آب به‌عنوان فرآیند بسیار پرهزینه محسوب می‌شود (۴). در طبقه‌بندی‌های انجام‌شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست، نیترات در ردیف آلاینده‌هایی قرار دارد که به‌سختی تصفیه می‌شود (۵). در اثر استفاده زیاد از کودهای ازته در بخش کشاورزی، مقدار نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی در حال افزایش است (۶). یون نیترات حلالیت بالایی در آب دارد و به‌راحتی به درون خاک و آب‌های زیرزمینی نفوذ می‌کند (۷). سازمان جهانی بهداشت[1] حداکثر مجاز نیترات در آب شرب را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیترات در نظر گرفته است (۸و۹). سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات‌متحده (EPA) حداکثر سطح آلاینده نیترات را در آب آشامیدنی ۱۰میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است (۱۰). روش‌های حذف نیترات شامل تبادل یونی، اسمز معکوس (۱۱)، الکترو دیالیز (۱۲)، انعقاد الکتریکی، فاز فیلتراسیون و کاهش شیمیایی می‌باشد (۱۳). بااین‌حال هر یک از روش‌ها به دلیل ویژگی‌های خاص خود دارای محدودیت‌هایی هستند. امروزه استفاده از فرآیند جذب سطحی و فناوری نانو به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانو ذرات در مقایسه با جاذب‌های متداول برای حذف برخی از آلاینده‌ها ازجمله یون نیترات از منابع آبی رو به افزایش است (۱۴و۱۵). فرآیند جذب سطحی، فرآیند جذب اتم‌ها و یا مولکول‌های موجود در یک مایع یا گاز در تمامی یا یک سطح جامد است. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد (۱۶). در عمل جذب سطحی نیروهای مختلفی اعم از فیزیکی و شیمیایی موثرند و مقدار آن بستگی به طبیعت ماده جذب‌شونده و جسم جاذب دارد (۱۷و ۱۸).

از مطالعات مهم فرآیند جذب، مطالعه سینتیک[2] جذب است که از طریق سازوکار جذب بازمان نشان داده می‌شود (۱۱۹و۲۰). نتایج حاصل از بررسی کارایی خاکستر هسته خرما در حذف نیترات از محلول‌های آبی نشان داد خاکستر هسته خرما جاذب طبیعی و ارزان‌قیمتی است که می‌توان از آن برای حذف آلاینده‌های محیط زیستی استفاده کرد (۲۱). جذب سطحی یکی از فرآیندهای مهم حذف آلودگی‌های محیط زیستی است (۲۲).انواع جذب سطحی را می‌توان در دو دسته‌ی جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی تقسیم نمود. که در شرایط مختلف این سازوکارها و یا ترکیبی از این دو با درصدهای مختلف بر میزان جذب تأثیر دارند(۲۳).

به‌طورکلی، دو نوع ایزوترم مهم جذب سطحی وجود دارد:

الف- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر[3]

ایزوترم جذب لانگمویر توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ ارایه گردیده است. لانگمویر این مدل را برای پدیده‌ی جذب سطحی و به‌خصوص پدیده‌ی جذب سطحی شیمیایی ارایه کرد و توانست به توضیح نظری ساده ولی مهمی درباره‌ی منحنی هم‌دمای جذب سطحی دست یابد. وی فرض کرد هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب‌شده وجود ندارد و جاذب نیز سطحی یکنواخت دارد. او همچنین فرض کرد مولکول‌ها در مکان‌های خود ثابت هستند و تنها یک‌لایه از مولکول‌ها در جذب شرکت می‌کنند. (این دو فرض از خواص جذب سطحی شیمیایی هستند) ایزوترم جذب سطحی لانگمویر کاربردی‌تر و رایج‌تر از ایزوترم فروندلیش است. زیرا هم امکان بهینه کردن

1- World Health Organization(WHO)

2- Kinetics

3- Langmuir

آن با معادلات ریاضی برای تعمیم به دو لایه بودن امکان‌پذیر است و هم نیازی به غلظت جذب‌کننده در معادلات (برعکس معادلات فرندلیچ) نمی‌باشد(۲۴).

این معادله بر پایه فرضیات مدل جذب لانگمویر به‌دست‌آمده و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{Langmuir: } q = Q_{max}bC_e/1+bC_e \qquad (۱)$$

که در آن :

C_e: غلظت محلول در حالت تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)

Q_{max}: حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)

b: ثابت تعادل واکنش جذب

ب- ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ[1]

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید. طبق مدل فرندلیچ فرایند جذب توسط معادله زیر تعریف می‌شود(۲۵).

$$\text{Ferendlich: } q = KC_e^{1/n} \qquad (۲)$$

که در آن:

q: مقدار ماده جذب‌شده در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)

C_e: غلظت محلول در حالت تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)

K: ظرفیت جذب در غلظت واحد

n: ضریب ثابت

در این تحقیق میزان کارایی جاذب‌های سبوس برنج، کاه و کلش گندم، خاک‌اره و ساقه پنبه در جذب نیترات از محلول‌های آبی و نیز ایزوترم ها و تأثیر پارامترهای مختلف ازجمله وزن جاذب، PH بهینه و زمان تعادل بر روی فرآیند جذب نیترات موردبررسی قرار گرفت.

روش تحقیق

تهیه جاذب و محلول

این تحقیق آزمایشگاهی با جاذب‌های بقایای کشاورزی شامل سبوس برنج، کاه و کلش گندم و ساقه پنبه و جاذب خاک‌اره چوب جهت بررسی جذب میزان نیترات برای استفاده به‌عنوان فیلتر زیستی در تصفیه زه آب کشاورزی انجام گرفت. بدین منظور جاذب‌ها ابتدا با آب مقطر به‌خوبی شست‌وشو شده و به‌منظور خشک‌کردن، به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد سپس نمونه‌های خشک‌شده به‌وسیله آسیاب خرد و از الک استاندارد با مش ۳۰ عبور داده شد و پودری یکنواخت از نمونه‌های جاذب به دست آمد(شکل‌های ۱و۲). تهیه غلظت‌های موردنیاز، محلول نیترات با اضافه کردن مقدار معینی از نیترات پتاسیم تهیه‌شده از شرکت مرک[2]آلمان به آب مقطر انجام گرفت.

تعیین شرایط بهینه (pH، زمان تعادل و غلظت جاذب):

الف) زمان تعادل: برای تعیین زمان تعادل، ۴۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را در ظرف بشر۳۰۰ میلی‌لیتری ریخته، سپس نیم گرم جاذب به محلول اضافه کردیم و نمونه‌ها در مدت‌زمان‌های متفاوت (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و۹۰ دقیقه) در دمای محیط به‌وسیله شیکر تکان داده شدند و پس‌ازآن به‌وسیله کاغذ صافی واتمن ۴۲، جاذب جداشده سپس با قرائت میزان جذب نوری محلول صاف‌شده در دستگاه اسپکتروفتومتر[3] میزان غلظت نیترات محلول تعیین گردید.

ب)تعیین pH بهینه: ۴۰ میلی‌لیتر از محلول نیتراته با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH های ۳، ۴، ۶، ۷و۸ را در ظرفی ریخته، سپس نیم گرم از جاذب را به محلول اضافه کرده و در زمان تعادل و دمای محیط تکان داده شدند و پس‌ازآن به‌وسیله کاغذ صافی واتمن ۴۲، جاذب جداشده و سپس با قرائت میزان جذب نوری محلول صاف‌شده در دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان غلظت نیترات محلول تعیین گردید.

ج)تعیین دوز جاذب: پس از تعیین pH بهینه و زمان تعادل، مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و۱ گرم) به ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیتراته با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه نموده و در شرایط بهینه به‌دست‌آمده، در دمای محیط تکان داده شدند و پس‌ازآن به‌وسیله کاغذ صافی واتمن ۴۲، جاذب جداشده و سپس با قرائت میزان جذب نوری محلول

1- Freundlich

2- Merck

3- Spectrophotometer

صاف‌شده در دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان غلظت نیترات محلول تعیین گردید. به‌منظور افزایش دقت و تعمیم آماری کلیه آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام گرفت.

ایزوترم‌های جذب: ۴۰ میلی‌لیتر از محلول نیتراته را با غلظت‌های ۱۰-۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه‌کرده و سپس به‌اندازه میزان جاذب بهینه به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها قبل، به محلول اضافه گردید و محلول به‌دست‌آمده در pH بهینه و زمان تعادل و در دمای محیط تکان داده شدند و پس‌ازآن به‌وسیله کاغذ صافی واتمن ۴۲، جاذب جداشده و سپس با قرائت میزان جذب نوری محلول صاف‌شده در دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان غلظت نیترات محلول تعیین گردید. همچنین بررسی و مقایسه ظرفیت جاذب‌های مختلف در جذب نیترات با معادله‌های لانگمویر و فرندلیچ انجام گرفت.

شکل۱- نمونه فیلتر کاه و کلش گندم

Figure 1. Sample wheat straw filter

شکل۲- نمونه کاه و کلش رد شده از الک با مش ۳۰

Figure 2. Sample wheat straw percolated through sieve mesh30

یافته‌ها

در این مطالعه تأثیر چهار فیلتر زیستی کاه و کلش گندم، ساقه پنبه، سبوس برنج و خاک‌اره به‌عنوان جاذب در جذب نیترات آب موردبررسی قرار گرفت. نتایج تجزیه واریانس نشان داد بین جاذب‌های زیستی در جذب نیترات اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪ وجود داشت(جدول ۱). همچنین به‌منظور تعیین این‌که آیا جاذب‌های زیستی موردبررسی میزان نیترات محلول‌های آبی را کاهش داده است یا خیر، از آزمون t استفاده گردید و نتایج نشان داد فیلترهای زیستی به‌طور معنی‌داری میزان نیترات را کاهش داده است (جدول ۲). مقایسه میانگین مقادیر کاهش نیترات توسط انواع جاذب‌های زیستی مشخص کرد جاذب ساقه پنبه میزان نیترات آب را از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ۴۱/۶میلی‌گرم در لیتر کاهش داد و به‌عنوان مناسب‌ترین جاذب زیستی در این مطالعه شناخته شد. به‌طوری‌که جاذب ساقه پنبه نیترات آب را به میزان ۱۶/۷۶درصد کاهش داد. جاذب خاک‌اره نیز با کاهش نیترات آب ورودی به میزان ۸/۳ درصد حداقل تأثیر را در میان جاذب‌های موردمطالعه داشت و جاذب‌های کاه و کلش گندم و سبوس برنج به ترتیب با کاهش ۱۰/۹۴و ۹/۱۸درصدی نیترات بین این دو جاذب قرار گرفتند (جدول۳).

جدول ۱- تجزیه واریانس برای چهار جاذب زیستی ازنظر میزان نیترات خروجی از جاذب‌ها

Table 1. Variance analysis of four biosorbents in terms of the amount of nitrate output from the adsorbents

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
تیمارها	۳	۱۰/۸۴۴**
خطا	۸	۰/۱۲۹

**: معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹درصد

جدول ۲- بررسی تأثیر معنی‌داری جاذب‌های زیستی موردمطالعه بر میزان نیترات آب

Table 2. Significancy Evaluation of the effect of biosorbents on nitrate in water

تیمار (جاذب)	میانگین نیترات (میلی‌گرم در لیتر)در آب خروجی	آماره t	P-VALUE	نتیجه آزمون
گندم	۴۴/۵۳	-۸/۱۰۲	۰/۰۰۰	معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪
پنبه	۴۱/۶۲	-۲۴/۰۱	۰/۰۰۰	معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪
برنج	۴۵/۴۱	-۱۰/۲۸	۰/۰۰۰	معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪
خاک‌اره	۴۵/۸۵	-۱۰/۸۵۸	۰/۰۰۰	معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪

جدول۳- میانگین میزان نیترات در آب خروجی و درصد جذب نیترات توسط جاذب‌ها نسبت به آب ورودی با ۵۰میلی‌گرم در لیتر نیترات

Table 3. Average amount of nitrate in output water and nitrate absorption percent by absorbents compared to input water with 50 mg nitrate per liter

جاذب‌ها	میزان نیترات (میلی‌گرم در لیتر) در آب خروجی از جاذب‌ها	درصد تغییر در میزان جذب نیترات توسط جاذب‌ها نسبت به آب ورودی
گندم	۴۴/۵۳b	-۱۰/۹۴
پنبه	۴۱/۶۲c	-۱۶/۷۶
برنج	۴۵/۴۱ab	-۹/۱۸
خاک‌اره	۴۵/۸۵a	-۸/۳

اختلاف میانگین‌ها با حروف مشابه ازنظر آماری معنی‌دار نیست.

علامت منفی نشان‌دهنده کاهش در میزان نیترات توسط فیلترها می‌باشد.

علی‌رغم اینکه جاذب زیستی پنبه نسبت به سایر جاذب‌های موردبررسی برتری داشت بااین‌حال ازیک‌طرف با توجه به اینکه همه جاذب‌های زیستی موردمطالعه تأثیر مثبت در جذب نیترات آب داشتند و از طرف دیگر تفاوت در فراوانی و دسترسی به این جاذب‌های زیستی در نقاط مختلف کشور، برای هر یک از جاذب‌های زیستی فوق زمان تعادل برای جذب تعیین گردید به‌عبارت‌دیگر نقطه زمانی که بعدازآن تغییر محسوسی در میزان جذب نیترات ایجاد نمی‌گردد تعیین شد. بدین ترتیب میزان جذب نیترات در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۶۰، و۹۰ دقیقه اندازه‌گیری گردید که نشان داد میزان جذب نیترات در زمان‌های موردمطالعه در هر چهار جاذب ازنظر آماری در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار بود(جدول۴). در جاذب کاه و کلش گندم تا زمان ۶۰ دقیقه تأثیر مثبت در کاهش نیترات مشاهده شد و بعدازآن تأثیر چندانی در جذب وجود نداشت. بنابراین زمان تعادل یا حداقل زمان برای بالاترین کارایی جاذب کاه و کلش گندم در جذب نیترات ۶۰ دقیقه به دست آمد. به عبارتی با ۶۰ دقیقه انجام عملیات پالایش میزان نیترات ۸/۴ درصد کاهش نشان داد. در جاذب ساقه پنبه نیز پالایش تا ۱۰ دقیقه با کاهش نیترات به میزان ۱۶/۷۶درصد تأثیر مثبت در کاهش نیترات داشته و بعدازآن تأثیر چندانی در جذب نداشت. همچنین در جاذب سبوس برنج و جاذب خاک‌اره پالایش تا ۳۰ دقیقه تأثیر مثبت در کاهش نیترات داشته است و بعدازآن تأثیر چندانی در جذب نداشت. به عبارتی پالایش تا ۳۰ دقیقه به ترتیب برای دو جاذب فوق میزان غلظت نیترات محلول آبی را ۹/۱۸ و ۸/۳درصد کاهش داد و به‌عنوان زمان تعادل برای دو جاذب فوق تعیین شد (جدول۵).

جدول ۴- تجزیه واریانس میزان نیترات موجود در آب خروجی در زمان‌های مختلف برای هریک از جاذب‌ها

Table 4. Variance Analysis of the amount of nitrate in the output water at different times for each of the biosorbents

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		کاه و کلش گندم	سبوس برنج	ساقه پنبه	خاک‌اره
تیمارها	۵	۲۶/۷۷**	۱۰/۴۵**	۷/۰۹**	۸/۶۰**
خطا	۱۲	۰/۴۵۵	۰/۷۳	۰/۱۵۰	۰/۱۳۸

**: معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹درصد

جدول ۵- میانگین میزان نیترات موجود در آب خروجی در زمان‌های مختلف برای هریک از جاذب‌ها

Table 5. Average amount of nitrate in the output water at different times for each of the biosorbents

زمان (دقیقه)	گندم	برنج	پنبه	گندم
۵	۴۸/۶۷a	۴۷/۶۰a	۴۴/۶۷a	۴۸/۵۰a
۱۰	۴۶/۸۵b	۴۷/۱۱ab	۴۱/۵۵b	۴۷/۱۰b
۲۰	۴۵/۵۹b	۴۶/۱۰۷ab	۴۱/۳۷bc	۴۶/۰۷c
۳۰	۴۳/۲۲c	۴۵/۰۸۷bc	۴۱/۰۸bc	۴۴/۶۹d
۶۰	۴۱/۶۰cd	۴۳/۴۲c	۴۰/۹۱bc	۴۴/۴۹d
۹۰	۴۱/۲۷d	۴۳/۱۳c	۴۰/۳۹c	۴۴/۴۶d

اختلاف میانگین‌های با حروف مشابه ازنظر آماری معنی‌دار نیست.

پس از تعیین زمان تعادل یا حداقل زمان لازم برای رسیدن به ثبات نسبی در کاهش میزان نیترات محلول‌های آبی برای جاذب‌ها، به‌منظور معین نمودن pH مناسب برای داشتن حداکثر کارایی جاذب‌ها، میزان نیترات در زمان تعادل تعیین‌شده برای هریک از جاذب‌ها در pH های مختلف موردانداز‌ه‌گیری قرار گرفت. بدین ترتیب میزان جذب نیترات در مقادیرPH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷و۸ اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد میزان جذب نیترات در pH های موردمطالعه در هر چهار جاذب ازنظر آماری در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار بود(جدول۶). جاذب کاه و کلش گندم بالاترین کار آیی را در۳=PH داشت. به‌طوری‌که در این PH، جاذب فوق نیترات آب را از ۵۰ در آب ورودی به ۳۶/۹ میلی‌گرم در لیتر کاهش داد به‌عبارت‌دیگر باعث کاهش آن به میزان ۱۳/۱ میلی‌گرم در لیتر گردید. در این جاذبpH های ۴، ۵ و ۶ در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. جاذب زیستی ساقه پنبه نیز بالاترین کار آیی را در۴=PH داشت. به‌طوری‌که در این PH، جاذب فوق، نیترات آب را از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در آب ورودی به ۳۲/۱میلی‌گرم در لیتر کاهش داد به‌عبارت‌دیگر باعث کاهش آن به میزان ۱۷/۹ میلی‌گرم در لیتر گردید. در این جاذب pH های ۳، ۵ و ۶ در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. همچنین جاذب سبوس برنج بالاترین کارایی را در۳=PH داشت. به‌طوری‌که در این PH، جاذب فوق نیترات آب را از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در آب ورودی به ۴۰/۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش داد و به‌عبارت‌دیگر باعث کاهش ۱۰/۰ میلی‌گرم در لیتر گردید. در این جاذب نیز pH های ۴، ۵ و ۶ در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. نهایتاً در جاذب خاک‌اره بالاترین کارایی در۳=PH داشت. به‌طوری‌که در این PH، فیلتر فوق نیترات آب را از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در آب ورودی به ۳۱/۸ میلی‌گرم در لیتر کاهش داد به‌عبارت‌دیگر باعث کاهش ۱۸/۲ میلی‌گرم در لیتر گردید. در این فیلتر نیز pH های ۴، ۵ و ۶ در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند(جدول ۷). این نتایج نشان می‌دهد جاذب‌های زیستی موردمطالعه، در آب‌هایی که دارای خاصیت اسیدی هستند کارایی بالاتری دارند.

جدول ۶- تجزیه واریانس میزان نیترات موجود در آب خروجی در pH های مختلف برای هریک از جاذب‌ها در زمان تعادل

Table 6. Variance Analysis of the amount of nitrate in the output water with different pH for each of the biosorbents at the time of balance

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		کاه و کلش گندم	سبوس برنج	ساقه پنبه	خاک‌اره
تیمارها	۵	۱۴/۶۴**	۲۱/۶۵**	۵۱/۰۷**	۱۱۰/۴۶**
خطا	۱۲	۰/۱۵۳	۱/۱۷۶	۰/۳۰۲	۱/۸۸

**: معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹درصد

جدول۷- میانگین میزان نیترات موجود در آب خروجی در pH های مختلف برای هریک از جاذب‌ها در زمان تعادل بهینه آن جاذب

Table 7. Average amount of nitrate in the output water with different pH at the time of optimum balance for each of the biosorbents

pH	گندم	برنج	پنبه	خاک‌اره
۳	۳۶/۹e	۳۹/۹۸d	۳۴/۹e	۳۱/۸d
۴	۳۹/۰d	۴۱/۹cd	۳۲/۱f	۳۹/۳c
۵	۴۰/۰c	۴۲/۴cd	۳۷/۳d	۴۰/۳c
۶	۴۰/۵c	۴۳/۴bc	۳۹/.c	۴۴/۰b
۷	۴۱/۷b	۴۵/۵ab	۴۱/۰b	۴۵/۵b
۸	۴۳/۳a	۴۷/۵a	۴۳/۵a	۴۹/۴ a

اختلاف میانگین‌های با حروف مشابه ازنظر آماری معنی‌دار نیست.

برای مشخص نمودن میزان جاذب مناسب برای داشتن حداکثر کارایی فیلترها، میزان نیترات در pH بهینه برای هریک از جاذب‌ها موردراندازه‌گیری قرار گرفت. بدین منظور میزان جذب نیترات در مقدار جاذب‌های ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷و ۱گرم اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد میزان جذب نیترات در مقادیر جاذب موردمطالعه در هر چهار جاذب ازنظر آماری در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار بود (جدول۸). در تمامی جاذب‌ها بالاترین کارایی در میزان جاذب ۱گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول مشاهده شد. به‌طوری‌که جاذب‌های کاه و کلش گندم، ساقه پنبه، سبوس برنج و خاک‌اره نیترات آب را از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در آب ورودی به ترتیب به ۳۴/۶۱، ۳۰/۹۳، ۳۶/۳و ۲۸/۲۱میلی‌گرم در لیتر در میزان جاذب ۱گرم کاهش دادند. رتبه بعدی کارایی در این جاذب‌ها مربوط به جاذب ۰/۷ گرم بود. همچنین نتایج نشان داد با کاهش مقدار جاذب، کارایی این جاذب‌ها نیز کاهش می‌یابد(جدول۹). این امر نشان می‌دهد جاذب‌های زیستی موردمطالعه، در مقادیر بالاتر جاذب در کاهش میزان نیترات آب، دارای کارایی بالاتری می‌باشند.

جدول ۸- تجزیه واریانس میزان نیترات موجود در آب خروجی در pH بهینه برای هریک از جاذب‌ها در مقادیر مختلف جاذب

Table 8. Variance Analysis of the amount of nitrate in the output water at optimum pH values for each of the biosorbents

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		کاه و کلش گندم	سبوس برنج	ساقه پنبه	خاک‌اره
تیمارها	۶	۹۱/۳۰۴**	۷۷/۷۶۰**	۱۸۸/۳۱۷**	۱۸۱/۶۲۹**
خطا	۱۴	۰/۳۳۱	۰/۵۴۴	۰/۵۲۷	۰/۶۹۷

**: معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹درصد

جدول۹- میانگین میزان نیترات موجود در آب خروجی در pH بهینه برای هریک از جاذب‌ها در مقادیر مختلف جاذب

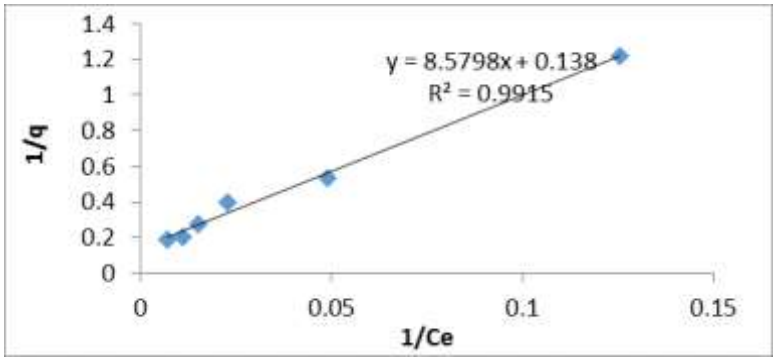
Table 9. Average amount of nitrate in the output water at optimum pH values for each of the biosorbents in the adsorbent

گرم جاذب	گندم	برنج	پنبه	خاک‌اره
۰/۰۵	a۴۸/۵۱	a ۴۹/۲۸	a ۴۸/۶۴	a ۴۸/۲۳
۰/۰۸	b ۴۶/۷۴	a ۴۸/۰۲	ab ۴۶/۸۸	b ۴۴/۲۴
۰/۱	c ۴۳/۴۲	b ۴۵/۳۷	b ۴۵/۴۸	c ۴۱/۴۸
۰/۳	d ۴۰/۴۱	c ۴۳/۱۷	c ۳۴/۹۰	d ۳۶/۶۱
۰/۵	e ۳۷/۳۰	d ۴۰/۰۷	d ۳۲/۵۸	e ۳۱/۳۴
۰/۷	f ۳۵/۲۸	e ۳۷/۳۸	d ۳۱/۴۴	ef ۲۹/۵۴
۱	f ۳۴/۶۱	e ۳۶/۲۷	d ۳۰/۹۳	f ۲۸/۲۱

اختلاف میانگین‌های با حروف مشابه ازنظر آماری معنی‌دار نیست.

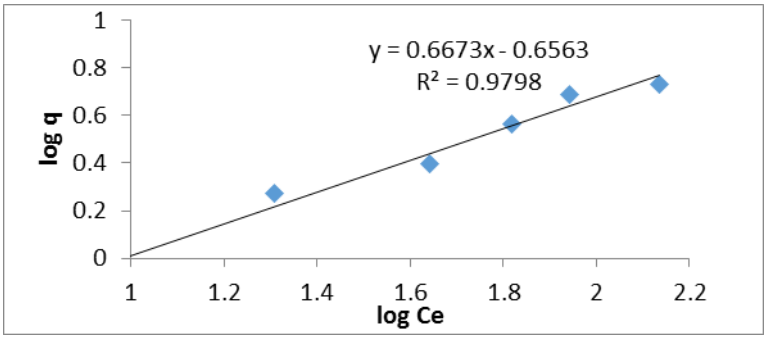
نتایج آزمایش ایزوترم های جذب

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب، تعیین ظرفیت جاذب و بهینه کردن مصرف جاذب می‌باشد(۲۶). در این مطالعه مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برداده های حاصل از آزمایش‌های جذب ایزوترم پردازش داده شدند. شکل‌های ۳تا ۱۰ به ترتیب رسم خطی مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ را برای جاذب‌های سبوس برنج، خاک‌اره، کاه و کلش کندم و ساقه پنبه نشان می‌دهند.



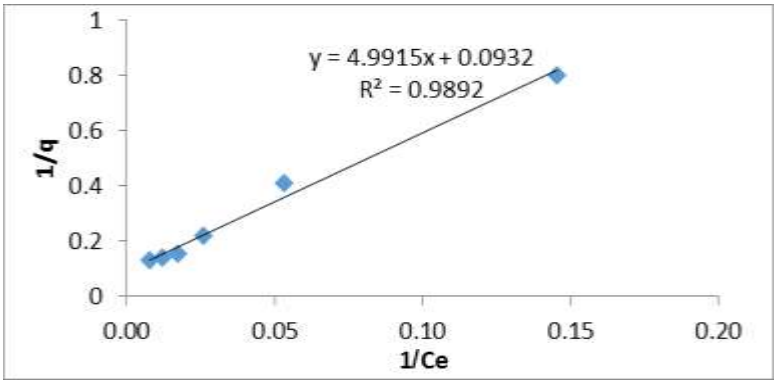
شکل ۳- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی سبوس برنج بر اساس مدل لانگمویر

Figure 3. Evaluation of the nitrate absorbtion with rice bran biosorbent based on Langmuir model isotherm



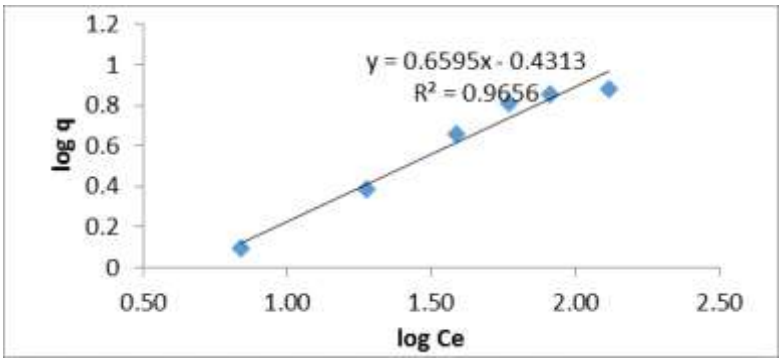
شکل۴- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی سبوس برنج بر اساس مدل فرندلیچ

Figure 4. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with rice bran biosorbent based on Freundlich model



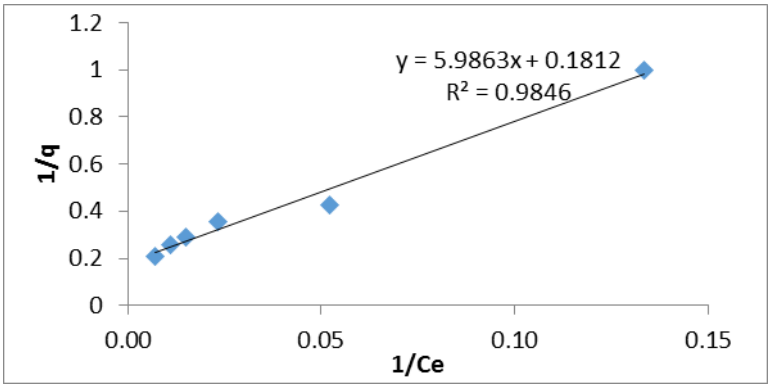
شکل۵- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی خاک‌اره بر اساس مدل لانگمویر

Figure 5. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with woodchips biosorbent based on Langmuir model



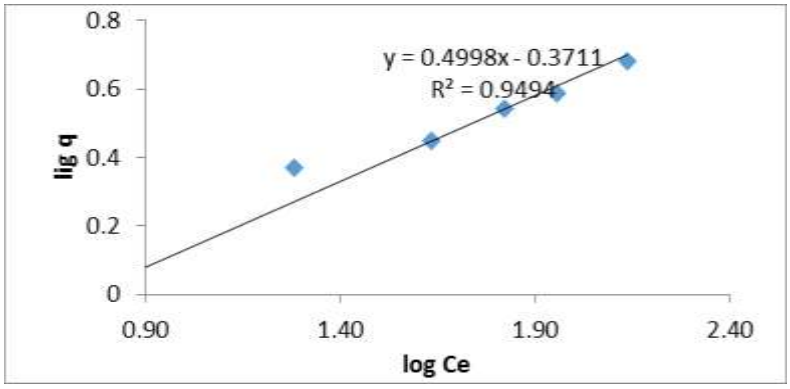
شکل۶- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی خاک‌اره بر اساس مدل فرندلیچ

Figure 6. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with woodchips biosorbent based on Freundlich model



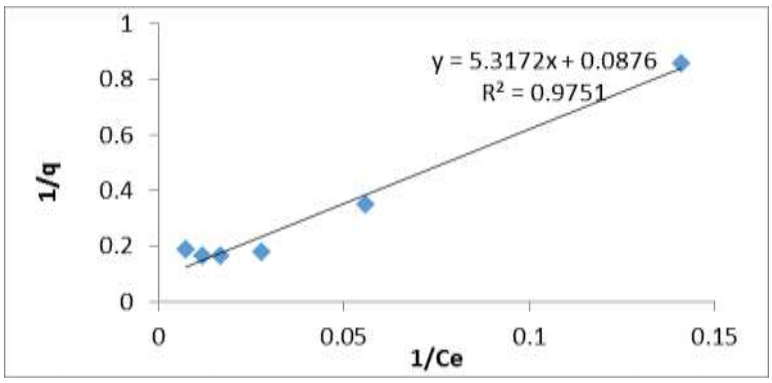
شکل۷- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی کاه و کلش گندم بر اساس مدل لانگمویر

Figure 7. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with wheat straw biosorbent based on Langmuir model



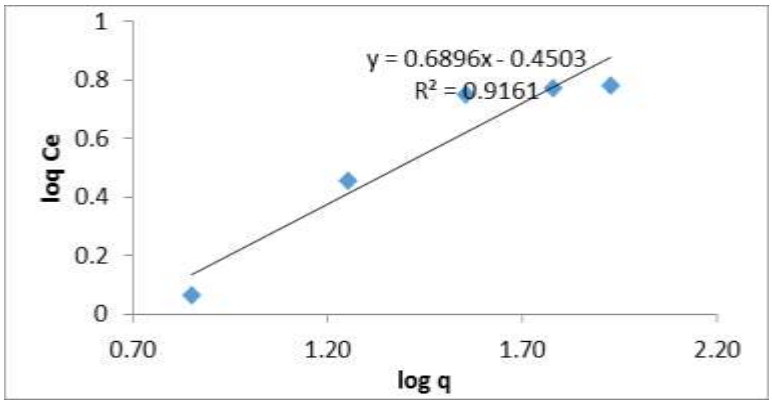
شکل۸- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی کاه و کلش گندم بر اساس مدل فرندلیچ

Figure 8. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with wheat straw biosorbent based on Freundlich model



شکل۹- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی ساقه پنبه بر اساس مدل لانگمویر

Figure 9. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with cotton stalks biosorbent based on Langmuir model



شکل۱۰- بررسی ایزوترم جذب نیترات با جاذب زیستی ساقه پنبه بر اساس مدل فرندلیچ

Figure 10. Evaluation of the nitrate absorbtion isotherm with cotton stalks biosorbent based on Freundlich model

بررسی روابط فوق نشان می‌دهد که ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ قابل‌قبول بوده و به‌غیراز جاذب ساقه پنبه، در بقیه موارد نزدیک به هم می‌باشند و در کل، ضرایب همبستگی مدل ایزوترم لانگمویر در همه جاذب‌های موردمطالعه بیشتر از مدل ایزوترم فرندلیچ می‌باشد. بنابراین مدل ایزوترم لانگمویر برای پیش‌بینی جذب نیترات از محیط آبی توسط جاذب‌های سبوس برنج، خاک‌اره، کاه و کلش گندم و ساقه پنبه مناسب‌تر است.

نتیجه‌گیری

بین جاذب‌های زیستی در جذب نیترات اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۹٪ وجود داشت و این جاذب‌ها به‌طور

معنی‌داری میزان نیترات محلول‌های آبی را کاهش دادند. در هر چهار جاذب میزان جذب نیترات در زمان‌های مورد مطالعه (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و۹۰ دقیقه) از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار بود. جاذب ساقه پنبه مناسب‌ترین جاذب از بین جاذب‌های موردمطالعه برای جذب نیترات بازمان تعادل ۱۰ دقیقه از محلول‌های آبی تشخیص داده شد. نتایج حاصل از تعیین میزان جاذب مناسب برای داشتن حداکثر کارایی نشان دادکه مناسب‌ترین میزان جاذب، برای هر چهار جاذب مورد-مطالعه، ۱گرم در ۴۰ میلی‌لیتر محلول به دست آمد و با کاهش مقدار جاذب کارایی جاذب‌ها نیز کاهش می‌یابد. پردازش مدل‌های جذب سینتیک بر روی‌داده‌های آزمایش نشان داد در همه جاذب‌ها مدل لانگمویر بهتر از مدل فرندلیچ عمل می‌کند و می‌توان برای جذب جاذب‌های زیستی موردمطالعه از مدل لانگمویر به‌عنوان ایزوترم جذب استفاده نمود.

Reference

۱. جبلی، سید جلال، «راهکارهای کاهش اثرات سوی پساب‌های کشاورزی»، مجموعه مقالات همایش اثرات زیست‌محیطی پساب‌های کشاورزی بر آب‌های سطحی و زیرزمینی، کمیته ملی آبیاری و زهکشی، ۱۳۸۰، ص: ۱۲-۲۴.

2. Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water review. Journal of environmental engineering, 123(4), 371-380.

3. Liu, A., Ming, J., Ankumah, R. O. 2005. Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. Science of the total environment, 346(1), 112-120.

4. Jennings, G. D., Sneed, R. E. 1996. Nitrate in drinking water. North Carolina Cooperative Extension Service.

۵. کرد، ایرج، «بررسی میزان نیترات و نیتریت در منابع آب‌های زیرزمینی شهرستان نهاوند»، کتاب مقالات هشتمین همایش ملی بهداشت محیط، آبان ۱۳۸۴، ۲۰ص.

۶. محسنی، انوشیروان، «مشکلات بهداشتی نیترات در آب‌های آشامیدنی (خطرات بهداشتی وجود نیترات در آب‌های آشامیدنی)»، مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران شماره ۱۵، تابستان ۱۳۷۶، ص ۴۵-۵۱.

7. Srivastav, A. L., Singh, P. K., Weng, C. H., & Sharma, Y. C. 2014. Novel adsorbent hydrous bismuth oxide for the removal of nitrate from aqueous solutions. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 19(2).

8. Ghanbari, F., Moradi, M., Mohseni-Bandpei, A., Gohari, F., Abkenar, T. M., & Aghayani, E. 2014. Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study. International Journal of Environmental Science and Technology, 11(6), 1653-1660.

9. Malakootain, M., Yaghmaeian, K., TahreGoorabi, M. 2012. Evaluation of removal efficiency of nitrate in drinking water using iron nano-particles and determine the optimal conditions. J School Health, Yazd. 2(1): 35-44.

10. Dore, M., Simon, P., Deguin, A., & Victot, J. 1986. Removal of Nitrate in Drinking Water by Ion Exchange- Impact on the Chemical Quality of Treated Water. Water Research WATRAG, 20(2): 221-232.

11. Schoeman, J. J., & Steyn, A. 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. Desalination, 155(1), 15-26.

12. Hell, F., Lahnsteiner, J., Frischherz, H., & Baumgartner, G.1998. Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal. Desalination, 117(1-3), 173-180.

13. Ensie, B., & Samad, S. 2014. Removal of nitrate from drinking water using nano

SiO 2–FeOOH–Fe core–shell. Desalination, 347, 1-9.

14. Nasiri, J., Gholami, A., Panahpoure, E.2013. The application of iron nano particles for cadmium elimination or water resources. Anthesis J; 1(13): 98-102.
15. Raftari, H., Moazami, H., Ganjidost, H., Ayati, B.2011. Effects of natural absorbents on cupper and land removal. J Environ Sci Technol; 8(3): 97-108.
16. Azizi, J., Yazdani, S. 2007. Investigation stability income of export date of Iran. J AgricSci. 2007; 13(1): 1-19.
17. Alsewailem, F. D., Binkhder, Y. A. 2010. Preparation and characterization of polymer/date pits composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(11), 1743-1749.
18. Mishra, S., Bhattacharya, J. 2007. Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. Malaysian Journal of Chemistry, 5(2), 1-9.
19. Lima, B., et al. 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as abiosorbent to removal of reactive red 194 taxtil dye from aqueous soluatin. Kinetics and equilibrium study, j. Hazard. Mater.iss, pp.536-550.
20. Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J. C., Simon, N. M., Calvete, T., & Veses, R. C. 2009. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 164(2), 1213-1222.

۲۱. صفدری، مهدی. قانعیان، محمد تقی. احرام پوش، محمد حسن، بابائی، علیرضا. امام‌جمعه، محمد مهدی. زراعی، سلمان ، «بررسی کار آیی خاکستر هسته خرما در حذف نیترات از محلول‌های آبی(مطالعه موردی ایزوترمی و سینتیکی)»، ماهنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، ۱۳۹۳،دوره ۱۶، شماره ۶، ص. ۵۶-۴۸.

22. Banat, F., Al-Asheh, S., & Al-Makhadmeh, L. 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. Process Biochemistry, 39(2), 193-202.
23. Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J. and Liu, H.2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff of hazardous material. B. 125: 266- 271.
24. Langmuir, I., 1918, Adsorption of materials on biosorption, J. Am. Chem. Soc.40 (9): 1361–1404.
25. Freundlich, H. M.1906. Uber die adsorption in lasungen. Z. Phys. Chem. 57: 385- 470.

26. اربابی، محسن. همتی، سارا. رایگان، شهرام. سدهی، مرتضی. خدابخشی، عباس. فدایی، عبالمجید،« بررسی استفاده از پوست بادام مغناطیسی شده با نانو ذرات آهن در حذف نیترات از محیط آبی: مطالعه موردی ایزوترم جذب»، مجله دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد. ۱۳۹۳، دوره ۱۷شماره ۶۵۹، ص: ۹۲-۱۰۲.