

## دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک آب با استفاده از نانو ذرات آهن ظرفیت صفر ( $Fe^0$ )

حاتم گودینی<sup>۱</sup>، عباس رضایی<sup>۲</sup>، فاطمه بیرانوند<sup>۳</sup>

نویسنده مسئول: خرم آباد، گلدشت، جنب بیمارستان تامین اجتماعی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [Godini\\_h@yahoo.com](mailto:Godini_h@yahoo.com)

دریافت: ۸۸/۰۹/۰۴ پذیرش: ۸۸/۱۲/۱۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** نیترات یکی از آلاینده های مهم آب است که می تواند بر سلامتی انسان و حیوانات اثر و باعث اتروفیکاسیون منابع آب گردد، لذا ممکن است حذف آن از منابع آب به وسیله سیستم های تصفیه لازم باشد. در این مطالعه، دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک با استفاده از هیدروژن تولیدی توسط آهن ظرفیت صفر برای حذف نیترات و امکان پذیری استفاده از آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

**روش بررسی:** مطالعه به صورت منقطع در بطری های ۲۵۰ میلی لیتری در دمای  $20-35^{\circ}C$  در شرایط آنوکسیک انجام شده است. غلظت اولیه نیترات در  $20\text{ mg N/L}$  تنظیم و در سه سری مجزا مورد آزمایش قرار گرفت. محیط های سری اول شامل باکتری های دنیتریفایر و  $Fe^0$ ، محیط های سری دوم حاوی فقط  $Fe^0$ ، و به محیط های سری سوم هیچ ماده ای اضافه نشده و به عنوان کنترل مورد استفاده قرار گرفته است. اثر  $Fe^{+2}$  و درجه حرارت نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که در راکتور حاوی باکتری ها و  $Fe^0$ ، در طی دو روز ۹۷ درصد نیترات احیا شده است. در حالی که در محیطی که تنها از آهن ظرفیت صفر استفاده شده است، فقط ۳۰ درصد کاهش در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد را نشان داد.  $Fe^{+2}$  تولیدی در اثر خوردگی  $Fe^0$  نیز می تواند به عنوان دهنده الکترون برای نیترات عمل نماید. احیای بیولوژیکی و شیمیایی نیترات متاثر از دما بوده و با کاهش دما میزان احیا نیترات کاهش می یابد.

**نتیجه گیری:** این مطالعه نشان داد که استفاده از  $Fe^0$  به عنوان منبع الکترون برای احیای بیولوژیکی نیترات قابل کاربرد بوده و استفاده از آن مضرات همراه با دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی معمول نظیر لجن تولیدی و گاز هیدروژن قابل انفجار را تا حدی مرتفع می نماید.

**واژگان کلیدی:** دنیتریفیکاسیون، هیدروژنوتروفیک، آهن ظرفیت صفر، یون هیدروژن

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

۲ - دکترای میکروب شناسی، دانشیار دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

۳ - کارشناس بهداشت محیط، کارشناس آزمایشگاه آب گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی لرستان

## مقدمه

تخلیه فاضلاب های بهداشتی و برخی فاضلاب های صنعتی می تواند باعث افزایش غلظت نیترات در آب های زیرزمینی و دیگر منابع پذیرنده شود. مقادیر زیاد نیترات در آب آشامیدنی، سلامتی انسان را با ایجاد بیماری متهموگلوبینما و سرطان به مخاطره می اندازد. غلظت زیاد نیترات در آب می تواند برای حیوانات نیز مخاطره آمیز بوده و هم چنین می تواند در منابع آب باعث پدیده اتروفیکاسیون گردد. بدین منظور حداکثر غلظت مجاز نیترات توسط مراجع ذی صلاح تدوین و تاکید بر حذف نیترات از آب و فاضلاب شده است (۴-۱). سازمان حفاظت محیط زیست امریکا و سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترات را بر حسب ازت ۱۰ میلی گرم در لیتر پیشنهاد نموده اند (۵). به منظور دستیابی به استانداردهای تدوین شده ممکن است نیاز به حذف نیترات اضافی از منابع آب باشد بدین منظور روش های مختلف حذف نیترات از آب نظیر استفاده از رزین تعویض یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، استفاده از فلزات احیاکننده و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی پیشنهاد و اجرا شده است (۶). سیستم های تصفیه فیزیکوشیمیایی نظیر تعویض یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز هزینه های بهره برداری بالایی دارند و تولید لجن می نمایند که دفع آنها مشکل می باشد (۷). برخی فلزات نظیر منیزیم، منگنز، روی، کروم، آهن، کادمیوم، پودر آلومینیوم، قلع و سرب، نیترات را احیا می نمایند (۶). از بین این مواد شیمیایی، حذف شیمیایی نیترات می تواند به وسیله آهن ظرفیت صفر به خوبی انجام شود (۸ و ۹)، اما مهم ترین مشکل این فرایند تولید آمونیوم می باشد. یون آمونیوم در مقایسه با نیترات سمیت بیش تری برای موجودات دارد (۶ و ۱۰) لذا این روش نمی تواند روش موثری برای حذف نیترات باشد.

دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی یک روش تصفیه موثر برای حذف نیترات می باشد زیرا نیترات تبدیل به گاز بی اثر نیتروژن شده و جامدات تولیدی معمولا فقط حاوی جامدات بیولوژیکی

می باشد (۸ و ۱۳-۱۱). در حذف بیولوژیکی نیترات نیاز به یک الکترون دهنده آلی یا غیر آلی نظیر گاز هیدروژن ( $H_2$ ),  $S^0$ , فرمات، متانول و اتانول می باشد (۱۴). در دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی فاضلاب استفاده از ترکیبات آلی به عنوان دهنده الکترون کاربرد بیش تری داشته اما در حذف نیترات از آب استفاده از ترکیبات غیر آلی نظیر گاز هیدروژن به دلیل تولید کم تر لجن و عدم استفاده از مواد آلی ارجحیت دارد (۱۵). گاز هیدروژن علاوه بر مزایای فوق غیر سمی است و به راحتی از آب از طریق فرار سازی حذف می گردد (۱۶). برخی مطالعات نیز نشان داده اند که دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک با استفاده از گاز هیدروژن به عنوان دهنده الکترون یک گزینه مناسب تصفیه بیولوژیکی برای حذف نیترات می باشد و طی این فرایند نیترات به خوبی حذف و مقدار کم تری لجن تولید می گردد (۲۰-۱۷). در ده سال اخیر مطالعاتی در زمینه استفاده از گاز هیدروژن به عنوان دهنده الکترون در حذف نیترات انجام شده است (۲۱ و ۲۲). همه این مطالعات در حد آزمایشگاهی و یا پایلوت بوده و به علت مشکلات ناشی از استفاده از گاز هیدروژن حتی به دلیل عملکرد مناسب، تاکنون به صورت میدانی مورد استفاده قرار نگرفته است. گرچه استفاده از هیدروژن به عنوان دهنده الکترون مطلوب است اما استفاده از آن به دلیل گران بودن و قابلیت انفجار محدود می باشد. از آنجایی که خوردگی بی هوازی آهن تولید گاز هیدروژن می نماید و این هیدروژن می تواند به وسیله باکتری های دنیتریفایر استفاده شود لذا استفاده از این سیستم می تواند محدودیت های حاصل از استفاده از گاز هیدروژن در دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی را مرتفع نماید. بدین منظور با استفاده از آهن ظرفیت صفر به عنوان منبع تامین هیدروژن می توان مشکلات حاصل از استفاده از گاز هیدروژن در دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک را از بین برد. هدف کلی از این مطالعه تحقیق در مورد کاربرد پودر آهن ظرفیت صفر به عنوان منبع تامین هیدروژن به منظور احیا بیولوژیکی نیترات در شرایط راکتوری منقطع می باشد.

## مواد و روش ها

می گرفت. به محیط های سری اول باکتری های دنیتریفایر (معادل یک لوله مک فارلند) و  $Fe^0$  (نیم گرم) اضافه شد. به محیط های سری دوم فقط  $Fe^0$  و به محیط های سری سوم هیچ ماده ای اضافه نشده و به عنوان کنترل مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تحقیق در مورد امکان احیای نیترات به وسیله یون های  $Fe^{+2}$  که در طی خوردگی آهن ظرفیت صفر ایجاد می شود،  $Fe^{+2}$  به صورت  $FeSO_4 \times 7H_2O$  مستقیماً به نمونه هایی به عنوان دهنده الکترون اضافه گردید و به جز الکترون دهنده بقیه مراحل مطابق بالا انجام گردید. برای بررسی نقش درجه حرارت در احیا نیترات به وسیله پودر آهن صفر چهار سری آزمایش منقطع در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی گراد با روش فوق انجام شد. همه بطری ها بر روی یک شیکر تخت قرار داده شدند و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه شیک شده و در زمان های مختلف پارامترهایی نظیر نیترات، نیتريت، آمونیاک، کدورت و COD اندازه گیری شد.

برای اندازه گیری نیترات از روش اسپکتروفوتومتر UV (Philips PU 8700 Series UV/Visible Spectrophotometer) با مشتق ثانویه در طیف جذب ۲۰۰ تا ۲۵۰ نانومتر و انتخاب بزرگ ترین مشتق ثانویه در طول موج ۲۲۰ تا ۲۳۰ استفاده شد در این حالت خطای ناشی از وجود مواد آلی در نمونه های مورد آزمایش حذف می گردد (دستورالعمل  $NO_3^-C$  -۴۵۰۰). برای اندازه گیری نیترات و نیتريت نمونه های مورد استفاده قبل از آزمایش از فیلتر ۰/۴۵ میکرونی عبور داده می شدند (۲۵). برای اندازه گیری نیتريت از روش رنگ سنجی (دستورالعمل  $NO_2^-B$  -۴۵۰۰) با استفاده از  $N-(1-نفتیل)-(۱-اندیامین (NED)$  دی هیدروکلراید) استفاده گردید (۲۵). اندازه گیری قلیابیت با روش تیتريمتری (دستورالعمل  $B2320$ ) انجام شد (۲۵). برای اندازه گیری آمونیاک از روش اسپکتروفوتومتری مادون قرمز استفاده گردید (۳۲). pH محلول با استفاده از pH متر دیجیتالی (HACH 387 Sens Ion) مورد پایش قرار گرفت. هم چنین کدورت، جامدات معلق و COD به طور منظم اندازه گیری شد

کنسرسيومی از باکتری های دنیتريفایر با استفاده از محیط کشت اختصاصی (۲۳) از لجن تصفیه خانه فاضلاب جدا سازی و در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است. برای استفاده از باکتری های دنیتريفایر یک سوسپانسیون باکتریایی با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و به عنوان سوسپانسیون مادر در آزمایش های بعدی استفاده شده است. این سوسپانسیون شامل باکتری های جداسازی شده و محیط کشت دنیتريفایر بوده که برای جلوگیری از رشد مجدد و افزایش غلظت در یخچال نگه داری شده است. محیط کشت اختصاصی مورد استفاده در این مطالعه شامل ۱۰ gr دی سدیم سوکسینات شش آب  $C_4H_4Na_2O_4$ ، ۱ gr پتاسیم هیدروژن فسفات،  $K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ، ۱ gr نیترات سدیم  $NaNO_3$ ، ۰/۲ gr کلرید پتاسیم  $KCl$ ، ۰/۲ gr سولفات منیزیم هفت آب،  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  سولفات آهن  $FeSO_4$  در یک لیتر آب مقطر بوده که به این ترکیب محیط کشت، ۴ سی سی محلول میکرونوترینت (۲/۲ gr) سولفات روی، ۵/۶ gr کلرید کلسیم، ۵/۰۶ gr کلرید منیزیم، ۱/۱ gr مولیبدات آمونیوم، ۱/۵۱ gr سولفات مس، ۱/۶۱ gr کلرید کبالت، و ۵۰ gr EDTA در یک لیتر آب مقطر) اضافه نموده و pH را روی ۷ تنظیم می شد و محیط مورد نظر را در ویال های ۱۰۰ CC تقسیم و پس از استریل کردن در اتوکلاو به منظور کشت باکتری ها استفاده گردید (۱، ۳، ۷ و ۲۳).

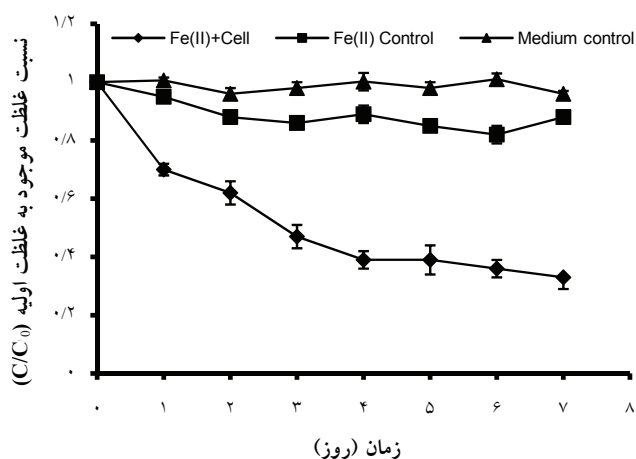
آزمایش های منقطع با استفاده از بطری های ۲۵۰ میلی لیتری درپوش دار در ۳۰ درجه سانتی گراد و تحت شرایط آنوکسیک انجام شده است. هر بطری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر از محیط کشت و ۰/۵ گرم پودر آهن بوده است. به منظور خروج اکسیژن محلول در نمونه های مورد آزمایش و تامین شرایط آنوکسیک راکتورهای منقطع، از سولفیت سدیم استفاده گردید (۲۴). با استفاده از نیترات پتاسیم غلظت نیترات در هر راکتور ۲۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیتروژن تنظیم و نمونه های سه تایی در سه سری مجزا مورد آزمایش قرار

میانگین پارامترهای کیفی اندازه گیری شده در شروع و پایان فرایند دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک در راکتورهای حاوی باکتری دنیتریفایر و آهن ظرفیت صفر در جدول ۱ نشان داده شده است. نقش آهن ظرفیت دو (حاصل از اکسیداسیون آهن ظرفیت صفر) در حذف بیولوژیکی نیترات در شکل ۲ نشان داده شده است. در این بخش نیز استفاده از آهن ظرفیت دو و سلول های باکتریایی نقش بیش تری در حذف نیترات دارند اما نقش آنها در مقایسه با آهن ظرفیت صفر و سلول باکتریایی (شکل ۱) بسیار کم تر می باشد.

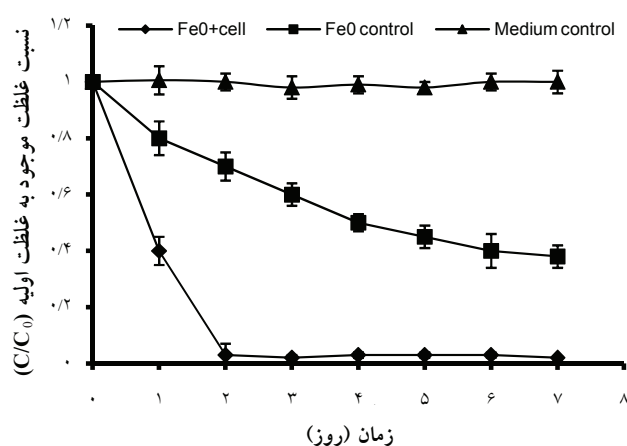
## یافته ها

(۲۵). به منظور تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار SPSS استفاده گردید روش تحلیل داده ها آنالیز واریانس با مقایسه چندگانه توکی بوده است.

حذف نیترات در راکتورهای منقطع گرماگذاری شده در ۳۰ درجه سانتی گراد در شکل ۱ نشان داده شده است. میزان حذف نیترات برای نمونه های حاوی آهن صفر و باکتری های دنیتریفایر ( $Fe^0 + Cell$ ) بیش تر از دو حالت دیگر می باشد.



شکل ۲: احیا میکروبی نیترات در حضور  $Fe^{2+}$  به عنوان منبع الکترون در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد (مقادیر نشان داده شده در شکل میانگین و انحراف معیارهای مربوط به هر میانگین در هر نقطه می باشد)



شکل ۱: حذف نیترات از محیط های کشت میکروبی حاوی  $Fe^0$  به عنوان منبع الکترون در ۳۰ درجه سانتی گراد برای سه سری آزمایش (مقادیر نشان داده شده در هر نقطه شکل میانگین و انحراف معیارهای مربوط به هر میانگین می باشد)

جدول ۱: میانگین پارامترهای کیفی اندازه گیری شده در شروع و پایان فرایند دنیتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک در راکتورهای منقطع حاوی باکتری دنیتریفایر و آهن ظرفیت صفر (دمای ۳۰ درجه سانتی گراد)

پارامتر	واحد	ورودی	خروجی
نیترات	mg N/L	۲۰±۰/۸۵	۱/۰۳±۰/۲۵
نیتريت	mg N/L	۰	۰/۴۵±۰/۲۱
آمونیاک	mg N/L	۰	۰/۲۳±۰/۱۶
کدورت	NTU	<۱	۷±۳
جامدات معلق	mg/L	nd	۴±۱/۱
قلیابیت	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	۳۱۰±۲۳	۵۷۰±۳۴
pH	-	۷/۲	۸/۳±۰/۴
COD	mg/L	<۳	۲۴±۸/۳

غلظت ورودی ۲۰-۴۰ میلی گرم بر لیتر نیترات ورودی را به غلظت ۳/۲-۰/۸۷ در خروجی کاهش داده اند. ریتمان و همکارانش (۲۱) نیز استفاده از گاز هیدروژن در راکتورهای دینتریفیکاسیون را گزارش نموده اند و عملکرد خوبی را برای آب حاوی نیترات گزارش نموده اند.

احیای بیولوژیکی ( $Fe^0 + Cell$ ) و غیر بیولوژیکی ( $Fe^0$ ) نیترات در دماهای مختلف و مقایسه راندمان های حذف در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داده است که با افزایش دما از ۲۰ به ۳۵ درجه سانتی گراد، سرعت حذف نیترات افزایش می یابد.

جدول ۲: مقایسه میانگین های کاهش غلظت نیترات ( $C_0$ ) نسبت به غلظت اولیه (C) و راندمان های حذف بیولوژیکی و غیر بیولوژیکی در دماهای مختلف (غلظت اولیه نیترات بر حسب نیتروژن برابر ۲۰ میلی گرم بر لیتر و زمان دو روز)

حذف غیر بیولوژیکی		حذف بیولوژیکی		دما (°C)
راندمان (%)	C/C <sub>0</sub>	راندمان (%)	C/C <sub>0</sub>	
۱۵	۰/۸۵	۵۶	۰/۴۴	۲۰
۲۴	۰/۷۶	۷۷	۰/۲۳	۲۵
۳۵	۰/۶۵	۹۴	۰/۰۶	۳۰
۷۰	۰/۳۰	۹۸	۰/۰۲	۳۵

### بحث و نتیجه گیری

میزان pH که یک فاکتور بسیار مهم در فرایندهای بیولوژیکی می باشد، در طی عملیات دینتریفیکاسیون در محدوده ۷/۲ تا ۸/۳ بوده است. مطالعات انجام شده توسط دیگران (۲۶) نشان داده است pH بهینه برای دینتریفیکاسیون اتوتروفیک در محدوده ۷/۲-۸/۶ می باشد لذا تغییرات pH انجام شده در طی فرایند در محدوده مناسب بوده است.

در نمونه های حاوی فقط آهن صفر بخش اعظم نیترات حذف شده تبدیل به آمونیاک شده است به طوری که غلظت آمونیاک در این نمونه ها در روز هفتم به  $2/02 \pm 7/34$  میلی گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن رسیده است.

مطالعات انجام شده توسط الویتز و شرر در سال ۲۰۰۲ (۲۷) نیز نتایج مشابهی را نشان داده است به طوری که مطالعات آنها نشان داده است که در اثر احیای نیترات توسط آهن ظرفیت صفر، آمونیاک و آهن ظرفیت دو تولید می گردد.

مطالعات انجام شده توسط شین و چا در سال ۲۰۰۸ (۲۸) نشان داده که استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر در فرایند بیولوژیکی حذف نیترات می تواند این فرایند را به دلیل تولید

حذف ۹۷ درصد نیترات ( $C/C_0 = 0/03$ ) در طی ۲ روز در نمونه های حاوی آهن صفر و باکتری های دینتریفایر ( $Fe^0 + Cell$ ) مشاهده شده است (شکل ۱). در طی مدت فوق ۳۰ درصد از مقدار اولیه نیترات ( $C/C_0 = 0/7$ ) از نمونه های فقط حاوی آهن صفر ( $Fe^0$  Control) حذف شده است. در نمونه های کنترل حاوی محیط کشت، مقادیر کاهش قابل ملاحظه ای مشاهده نشده است. نتایج آنالیز آماری اختلاف معنی داری ( $P < 0/05$ ) را بین سه گروه آزمایش نشان داده است به طوری که بهترین شرایط مربوط به نمونه های حاوی آهن صفر و باکتری های دینتریفایر است.

در این مطالعه دینتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک با استفاده از هیدروژن تولیدی توسط نانو ذرات آهن در راکتورهای منقطع قادر به کاهش غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر نیترات - نیتروژن به حدود ۱ میلی گرم بر لیتر در خروجی بوده است (جدول ۱). مانسل و همکارانش (۲۴) نیز در دینتریفیکاسیون هیدروژنوتروفیک با استفاده از بیوراکتور غشایی و گاز هیدروژن نتایج مشابهی را به دست آورده اند به طوری که

عمل کند. این موضوع در مطالعات انجام شده توسط شین و چا (۲۸) نیز نشان داده شده است.

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داده است که با افزایش دما از ۲۰ درجه سانتی گراد به ۳۵ درجه سانتی گراد، سرعت حذف نیترات افزایش می یابد که نتایج آنالیز آماری اختلاف معنی داری ( $P < 0.05$ ) را بین چهار گروه درجه حرارت (۲۰ تا ۳۵ درجه سانتی گراد) نشان داده است.

حذف بیولوژیکی حدود ۹۸ درصد ( $C/C_0 = 0.02$ ) نیترات در ۳۵ درجه سانتی گراد در طی دو روز مشاهده شده است (جدول ۲). سرعت احیا با کاهش دما کاهش یافته است به طوری که این مقدار در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به ۵۶ درصد ( $C/C_0 = 0.44$ ) رسیده است. این روند برای حذف غیربیولوژیکی (آهن ظرفیت صفر) نیز وجود دارد اما میزان حذف نیترات کم تر است.

حذف غیر بیولوژیکی حدود ۷۰ درصد ( $C/C_0 = 0.3$ ) نیترات در ۳۵ درجه سانتی گراد و ۱۵ درصد ( $C/C_0 = 0.85$ ) در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد در طی دو روز مشاهده شده است (جدول ۲). در سیستم های غیر بیولوژیکی در دماهای بالاتر عمل حذف بیش تر انجام می شود (جدول ۲). فقط ۱۵ درصد نیترات در ۲ روز در ۲۰ درجه سانتی گراد کاهش پیدا کرده بود. این نتایج به خوبی نشان می دهد که احیا غیر بیولوژیکی به شدت تحت تاثیر درجه حرارت می باشد و در دماهای بالاتر با سرعت های بسیار بالاتر انجام می شود. نتایج نشان داده است که حذف بیولوژیکی نیترات همراه با آهن ظرفیت صفر حتی در درجه حرارت های پایین امکان پذیر است.

برخی محققین (۱۴ و ۳۲-۳۱) گزارش نموده اند که سنیتیک های احیا نیترات به وسیله  $Fe^0$  در درجه حرارت های هوای آزاد بسیار کند است. آنها نشان داده اند که با افزایش آرام درجه حرارت سنیتیک ها افزایش می یابد. هم چنین گزارش نموده اند که در درجه حرارت های بالا (۷۵-۵۰ درجه سانتی گراد) افزایش بسیار شدیدی در حذف نیترات ایجاد می گردد، با این وجود می توان گفت که تکنولوژی استفاده

یون هیدروژن به میزان اساسی بهبود بخشد و سرعت فرایند را تسریع نماید. مطالعات انجام شده توسط روسا و همکارانش (۲۹) نیز نشان داده است که اضافه کردن آهن ظرفیت صفر به سیستم های بیولوژیکی باعث بهبود فرایند حذف نیترات می گردد.

حذف بیش تر نیترات در نمونه های حاوی سلول های دینتریفایر و آهن ظرفیت صفر می تواند به دلیل احیا نیترات به وسیله دینتریفایرهای مصرف کننده هیدروژن باشد. وقتی فلز آهن در آب ریخته می شود اکسیداسیون آن منجر به تولید هیدروژن کاتودیک ( $Fe^0 + 2H_2O \rightarrow H_2 + Fe^{+2} + 2OH^-$ ) می گردد (۳۰) و این هیدروژن می تواند به عنوان یک دهنده الکترون به وسیله دینتریفایرهای اتوتروف استفاده گردد (۳۰):



با توجه به این که در طی خوردگی بی هوازی آهن ظرفیت صفر، یون های آهن با ظرفیت دو تولید می گردد، اثر آهن ظرفیت دو در احیا نیترات در سه سری آزمایش مجزا مطابق روش بالا مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این مرحله از سولفات آهن ( $Fe^{+2}$ ) به جای  $Fe^0$  استفاده شده است. حدود ۶۵ درصد نیترات ( $C/C_0 = 0.35$ ) در نمونه حاوی  $Fe^{+2}$  و باکتری دینتریفایر در طی ۷ روز احیا شده است در حالی که احیا نیترات در نمونه های حاوی فقط  $Fe^{+2}$  کم تر از ۲۰ درصد بوده است (شکل ۲) که نتایج آنالیز آماری اختلاف معنی داری ( $P < 0.05$ ) را بین این دو گروه نشان داده است.

از مقایسه شکل ۲ با شکل ۱ می توان استنباط کرد که سرعت حذف نیترات در زمانی که از آهن ظرفیت صفر استفاده می گردد بسیار بیش تر از زمانی است که از آهن ظرفیت دو استفاده می شود. از آنجایی که حلالیت آهن دو به شدت تحت تاثیر pH است و می تواند در محیط های کشت رسوب کند پیش بینی غلظت واقعی  $Fe^{+2}$  در سیستم  $Fe(0)$ -Cell دشوار است. اگرچه غلظت واقعی  $Fe(II)$  اندازه گیری نشده است، کاهش غلظت نیترات در نمونه های  $Fe^{+2}$ + Cell نشان می دهد که  $Fe^{+2}$  می تواند به عنوان دهنده الکترون برای حذف نیترات

دو روز اول اتفاق می افتد. سرعت حذف نیترات به دمای محیط بستگی داشته به طوری که با افزایش دما بر سرعت حذف نیترات افزوده می گردد. تاثیر دما بر حذف غیر بیولوژیکی (استفاده از آهن ظرفیت صفر به تنهایی) در دماهای بالاتر، بیش تر از روش بیولوژیکی می باشد. تولید هیدروژن در اثر خوردگی بی هوازی آهن ظرفیت صفر نقش اساسی را در تامین هیدروژن به عنوان الکترون دهنده در سیستم بیولوژیکی فوق الذکر دارد. این روش برای آلودگی رایج منابع آب زیرزمینی و سطحی قابل استفاده است.

از آهن می تواند برای حذف نیترات از فاضلاب های صنعتی با درجه حرارت بالا موثر باشد. با توجه به این که درصد بالایی از نیترات حذف شده در سیستم های شیمیایی تبدیل به آمونیاک می گردد، وجود مقدار اندک آمونیاک در راکتورهای حاوی باکتری های دنیتریفایر و  $Fe^0$  (کم تر از ۱ میلی گرم بر لیتر) بیانگر این موضوع است که با استفاده از این روش، نیترات موجود در سیستم تبدیل به گاز نیتروژن شده و احیای کاملی انجام شده است. نتیجه آن که حذف بیولوژیکی نیترات در حضور آهن ظرفیت صفر به میزان ۹۷ درصد در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد در طی

## منابع

1. Foglar L, Briski F, Sipos L, Vukovic M. High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. *Biores Technol.* 2005;96:879-88.
2. Carrera J, Vicent T, Lafuente FJ. Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system. *Water SA.* 2003;29:11-16.
3. Rajakumar S, Ayyasamy PM, Shanthi K, Thavamani P, Velmurugan p, Song, YC. Nitrate removal efficiency of bacterial consortium (pseudomonas sp. KW1 and bacillus sp. YW4) in synthetic nitrate-rich water. *J Hazard Mater.* 2008;157:553-63.
4. Saliling WJB, Westerman PW, Losordo TM. Wood chips and wheat straw as alternative biofilter media for denitrification reactors treating aquaculture and other wastewaters with high nitrate concentrations. *Aquacultur Eng.* 2007;37(3):222-33.
5. Ovez B. Batch biological denitrification using *Arundo donax*, *Glycyrrhiza glabra*, and *Gracilaria verrucosa* as carbon sources. *Process Biochem.* 2006;41:1289-95.
6. Shrimali M, Singh KP, New method of nitrate removal from water. *Environ Pollut.* 2001;112:351-59.
7. Kesseru P, Kiss I, Bihari Z, Polyak B. Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells. *Biores Technol.* 2003;87:75-80.
8. Zawaideh LL, Zhang TC, The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe0-water systems. *Water Sci Technol.* 1998;38(7):107-15.
9. Huang YH, Zhang TC, Effect of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Res.* 2004;38:2631-42.
10. Prusse U, Vorlop K. Supported bimetallic palladium catalysts for water phase nitrate reduction. *J Mol Catal A Chem.* 2001;173:313-28.
11. Kiss I, Szekeres S, Bejerano TT, Soares MIM. Hydrogendependent denitrification: preliminary assessment of two bio-electrochemical systems. *Water Sci Technol.* 2000;42:373-78.
12. Schmidt I, Sliemers O, Schmid M. New concept of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol Rev.* 2003;27:481-92.
13. Szekeres S, Kiss I, Bejerano TT, Soares MIM. Hydrogendependent denitrification in a two-reactor bio-electrochemical system. *Water Res.* 2001;35:136-40.
14. Smith RL, Miller DN, Brooks MH, Widdowson MA, Killingstad MW. In situ stimulation of groundwater denitrification with formate to remediate nitrate contamination. *Environ Sci Technol.* 2001;35:196-203.
15. Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gómez J, Razo-Flores E. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Res.* 2007;41(6):1253-62.
16. Gantzer CJ. Membrane dissolution of hydrogen for biological nitrate removal. *Proceedings of the 68th Annual Water Environment Federation Conference.* 1995 October 21–25; Miami Beach, Florida.
17. Haring V, Conrad R. Kinetics of H<sub>2</sub> oxidation in respiring and denitrifying *Paracoccus denitrificans*. *FEMS Microbiol Lett.* 1991;78:259-64.
18. Liessens J, Vanbrabant J, Vos PD, Kersters K, Verstraete W. Mixed culture hydrogenotrophic nitrate reduction in drinking water. *Microb Ecol.* 1991;24:271-90.
19. Vanbrabant J, De Vos P, Vancanneyt M, Liessens J, Verstraete W, Kersters K. Isolation and identification of autotrophic and heterotrophic bacteria from an autohydrogenotrophic pilot-plant for denitrification of drinking water. *Syst Appl Microbiol.* 1993;16:471-82.
20. Smith R, Ceazan M, Brooks M. Denitrifying bacteria in groundwater, potential agents for bioremediation of nitrate contamination. *Appl Environ Microbiol.* 1994;60:1949-55.
21. Rittmann BE. The membrane biofilm reactor: the natural partnership of membranes and biofilm. *Water Sci Technol.* 2006;53:219-25.
22. Biswas S, Bose P. Zero-valent iron-assisted autotrophic denitrification. *J Environ Eng ASCE.* 2005;131:1212-20.
23. Kariminiaani-Hamedaaani HR, Kanda K. Denitrification activity of the bacterium *pseudomonas* sp. ASM-2-3 isolated from the Ariak Sea Tideland. *J*

- Biosci Bioeng. 2004;97:39-44.
24. Mansell BO, Schroeder ED. Hydrogenotrophic denitrification, in a microporous membrane bioreactor. *Water Res.* 2002;36:4683-90.
25. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: APHA; 2005.
26. Lee KC, Rittmann BE. Effect of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor. *Water Res.* 2003;37(7):1551-56.
27. Alowitz MJ, Scherer MM. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal. *Environ Sci Technol.* 2002;36:299-306.
28. Shin, KH, Cha D. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere.* 2008;72:257-62.
29. Rocca CD, Belgiorno V, Meric S. An heterotrophic/ autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water. *Process Biochem.* 2006;41:1022-28.
30. Till BA, Weathers LJ, Alvarez PJ. Fe(0)-supported autotrophic denitrification. *Environ Sci Technol.* 1998; 32: 634-39.
31. Ahn SC, Oh SY, Cha DK. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. *J Hazard Mater.* 2008;156:17-22.
32. Su C, Puls RW. Nitrate reduction by zerovalent iron: effect of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. *Environ Sci Technol.* 2004;38:2715-20.

## **Hydrogenotrophic Denitrification of Water Using Zero Valent Iron Nano Particles**

**\*Godini H.<sup>1</sup>, Rezaee A.<sup>2</sup>, Beranvand F.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Environmental Health, Faculty of public Health, Lorestan University of Medical Sciences, Lorestan, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received 25 November 2010; Accepted 3 March 2010

### **ABSTRACT**

**Backgrounds and Objectives:** Nitrate is a water contaminant that can cause health problems in human and animals, in addition to eutrophication of the water body. So, Nitrate-contaminated water may be treated by treatment systems. In this study, hydrogenotrophic denitrification using hydrogen produced by Fe<sup>0</sup> as an electron donor to nitrate removal was evaluated to assess the feasibility of employing Fe<sup>0</sup> in the biological nitrate treatment.

**Materials and Methods:** Batch experiments were conducted using 250 ml amber bottles at 20-35°C under anoxic conditions. The nitrate concentration in each reactor was 20 mg N/L and triplicate samples were prepared for the following treatment: Fe<sup>0</sup> plus cells, Fe<sup>0</sup> only, and control. The effect of Fe<sup>+2</sup> and temperature on nitrate reduction was evaluated.

**Results:** 97 percent of Nitrate was reduced within 2 day in a Fe<sup>0</sup>-cell reactor, while only 30% of the nitrate was abiotically reduced over 2 day at 30 °C. Fe<sup>+2</sup>, which is produced during anaerobic iron corrosion in the Fe<sup>0</sup>-cell system, might act as an electron donor for nitrate. Abiotic reduction and microbial reduction of nitrate was significantly affected by temperature conditions. The reduction rate decreased as the temperature decreased.

**Conclusion:** This study demonstrated the potential applicability of employing Fe<sup>0</sup> as a source of electrons for biological nitrate reduction. Use of Fe<sup>0</sup> for microbial nitrate reduction can obviate the disadvantages associated with traditional biological denitrification that relies on the use of organic substrates or explosive hydrogen gas.

**Key words:** Denitrification Hydrogenotrophic, Zero valent iron, Hydrogen ion

---

**\*Corresponding Author:** *Godini\_h@yahoo.com*

**Tel:** +98 916 3611395 **Fax :**