



1030-AMIWR2019

نقش جلبک‌ها در تصفیه و حذف مقادیر مازاد نیترات و فسفات منابع آبی

زهرا امینی خوئی، الناز عرفانی فر، علیرضا صوفی مقدم، امام بخش دلوکیان و سلیم جدگال

مرکز تحقیقات شیلاتی آبهای دور، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، چابهار، ایران،

نویسنده مسئول: zamini.41@gmail.com

چکیده:

نیترژن و فسفر جزو مواد مغذی اکوسیستم‌های آبی می‌باشند و جانداران آبرزی برای کارکردهای طبیعی بدنشان به این یون‌ها نیاز دارند. اما، مقادیر بیش از اندازه یون‌های نیترات و فسفات در آب‌های سطحی و زیرزمینی مشکلات متعددی را بوجود می‌آورد. تخلیه مقادیر بالای مواد مغذی به منابع آبی موجب تکثیر و ازدیاد و شکوفایی مضر جلبکی شده و باعث ایجاد آشفستگی و از بین رفتن تعادل اکولوژیکی موجودات در منابع آبی می‌گردد. علاوه بر آن، مصرف آب آشامیدنی حاوی مقادیر بالای نیترات باعث آسیب به دستگاه گوارش و سرطان زایی و تخریب ریه در بزرگسالان و شکل‌گیری بیماری متهموگلوبینمی در نوزادان کمتر از شش ماه می‌گردد. هدف از این مطالعه مروری، ارزیابی و بررسی تحقیقات صورت گرفته در زمینه استفاده از جلبک‌ها برای حذف مقادیر مازاد و مضر یون‌های نیترات و فسفات از محلول‌ها و یا منابع آبی می‌باشد. تحقیقات متعدد نشان داده است که میزان ظرفیت جذب و درصد حذف جلبک‌ها تحت تاثیر عوامل متعددی مانند pH و شرایط دمایی محلول آبی، غلظت اولیه یون‌های نیترات و فسفات در محلول آبی، مقدار بیوماس، نوع گونه جلبک و میران بیوماس جلبک مورد استفاده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: یون نیترات، یون فسفات، جذب زیستی جلبک

مقدمه

مقادیر مازاد نیترات و فسفات در اثر فعالیت‌های انسانی، در درجه اول با مصرف کودهای حاوی نیترژن در کشاورزی و در مزارع و باغات، همچنین از طریق سیستم‌های فاضلاب شهری و خانگی و خوراک حیوانات تولید می‌شوند. متأسفانه، هر ساله ۸۰٪ درصد از این فاضلاب‌های شهری بدون تصفیه به منابع آبی رها می‌شوند. این در حالی است که سازمان سلامت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حد آستانه خطر برای غلظت قابل قبول نیترات و فسفات در منابع آبی را حداکثر ۵۰ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در آب آشامیدنی تعیین کرده‌اند. بنابراین، حذف موثر نیترات و فسفات از منابع آبی برای جلوگیری از پدیده شکوفایی جلبکی و بازگرداندن کیفیت مطلوب به آب‌های سطحی و زیرزمینی ضروری می‌باشد. امروزه، برای تصفیه فاضلاب‌های کشاورزی و خانگی چندین روش شامل رسوب دهی شیمیایی، اسمز معکوس و روش‌های بیولوژیکی به کار می‌روند. در این میان روش تصفیه بیولوژیکی و به‌طور ویژه استفاده از جلبک‌ها به دلیل تاثیرگذاری بالا، اجرای ساده و آسان و هزینه‌های نسبتاً مناسب مورد توجه می‌باشد. هدف از این مطالعه مروری، ارزیابی و بررسی تحقیقات صورت گرفته در زمینه استفاده از جلبک‌ها برای حذف مقادیر مازاد و آلاینده یون‌های نیترات و فسفات از محلول‌ها و یا منابع آبی می‌باشد. تاریخچه استفاده‌های معمول از روش‌های تصفیه بیولوژیکی فاضلاب به ۷۵ سال قبل و اولین بار با استفاده از



بیوماس جلبک *Chlorella* بر می‌گردد. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای استفاده از گونه‌های مختلف و جدید به خاطر یونیزاسیون گروه‌های عاملی سطح بیوماس و حضور جایگاه‌های قرارگیری مواد آلاینده روی دیواره سلولی جلبک انجام شده است که در فرآیند جذب مواد مغذی نیز دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای می‌باشد

اثر pH بر روی جذب نیترات و فسفات با استفاده از بیوماس جلبک:

pH محلول تاثیر زیادی بر فرآیند جذب دارد و جذب سطحی توسط جاذب شدیداً تحت تاثیر pH محلول برای قرارگیری یون‌های موجود در محلول در جایگاه‌های خالی در دیواره سلولی جاذب می‌باشد. این مطلب در نتیجه اثر رقابتی H^+ و همچنین در نتیجه این حقیقت است که pH بر روی یونیزاسیون گروه‌های عاملی روی سطح ماده جاذب قرار گرفته است، تاثیر چشم‌گیری دارد. در مقادیر pH بالاتر، یون‌های هیدروکسیل در محلول وجود دارند که ممکن است برای قرارگیری در جایگاه‌های خالی روی دیواره سلولی جاذب با نیترات و فسفات رقابت کنند. همچنین با افزایش pH، سطح جاذب دارای بار منفی بیشتری می‌شود در نتیجه با ایجاد دافعه بیشتر برای جذب یون‌های مواد مغذی، میزان جذب کاهش می‌یابد. کاهش در میزان ظرفیت جذب و درصد حذف یون‌های نیترات و فسفات با کاهش در مقدار pH ممکن است مرتبط با تخریب دیواره سلولی بیوماس در مقادیر پایین pH باشد. به طور خلاصه، مطالعات مرتبط با pH نشان می‌دهند که غلظت یون هیدروژن بر روی واکنش‌های پیچیده یا رفتار گروه‌های عاملی مختلف حاضر بر روی سطح سلولی جلبک تاثیر می‌گذارد و موجب شکل‌گیری ترکیبات پیچیده در دیواره سلولی جلبک می‌گردد.

Soumya و همکاران (۲۰۱۵) بر روی حذف نیترات و فسفات از محلول‌های آبی با استفاده از جلبک دریایی *cymodocea rotundata* کار کردند. درصد حذف نیترات و فسفات در مقادیر pH بین ۵ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق ایشان نشان داد که بالاترین مقادیر درصد حذف (۷۰/۹٪) برای فسفات و (۶۱/۸٪) برای نیترات زمانی به دست می‌آید که مقدار فاکتور pH به ترتیب ۷ و ۸ باشد. این نتیجه تاکید می‌کند که غالباً مکانیزم جذب در شرایطی در محلول‌های آبی انجام می‌شود که pH بهینه آن برای حذف یون‌های مواد مغذی توسط بافت‌های گیاهی حدود مقدار ۷ است که در آن تقریباً همه فسفات موجود در محلول به صورت $H_2PO_4^-$ است (فرآیند جذب به صورت تک‌هسته‌ای انجام می‌شود). اگر pH محلول بالاتر از مقدار بهینه (۷) باشد، فعل و انفعالات چند هسته‌ای ممکن است موجب استفاده از تعداد بیشتری از جایگاه‌های جذب در دیواره سلولی جاذب گردد.

Vilchez و Vega (۱۹۹۴) میزان ظرفیت جذب نیترات را از فاضلاب توسط گونه جلبک، *Chlamydomonas reinhardtii* بررسی کردند. نتایج نشان داد که میزان غلظت اولیه کلروفیل ژل برای ثابت سازی این جلبک $30-40 \mu g g^{-1}$ بود و ظرفیت جذب بهینه نیترات $14 \mu mol mg^{-1} Chl. h^{-1}$ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و در مقدار ۷/۵ به دست آمد. مقدار بهینه pH برای دست‌یابی به بالاترین درصد حذف نیترات از محلول مشابه نتایج به دست آمده از تحقیق حاضر با کار بر روی گونه جلبک بود. در مطالعه‌ای دیگر، Doria و همکاران (۲۰۱۲) بر روی گونه جلبک *Scenedesmus acutus* برای تصفیه بیولوژیکی فاضلاب شهری کار کردند و نتایج نشان داد که در pH ۷، درصد حذف نیترات ۱۰۰٪ به دست آمد همانطور که Kang و همکاران (۲۰۰۶) با استفاده از جلبک *Haematococcus pluvialis* در فاضلاب پس از تصفیه مرحله اولیه، ظرفیت جذب همزمان نیترات و فسفات را در مقدار pH ۷/۵ بررسی کردند و در این شرایط درصد حذف نیترات ۱۰۰٪ بود. همچنین Ren و Ogden (۲۰۱۴) بر روی گونه جلبک *Nannochloropsis gaditana* برای حذف نیترات کار کردند و نتایج نشان داد که در مقدار pH ۷، درصد حذف ۴۰٪ به دست آمد. Sabeti و همکاران (۲۰۱۸) بر روی افزایش میزان حذف نیترات و فسفات از فاضلاب با استفاده از *Chlorella vulgaris* کار کردند و براساس نتایج آنها، بیشترین درصد حذف توسط *C. vulgaris* برای نیترات بیش از ۹۵٪ در مقدار pH ۷/۵ و برای فسفات ۱۰۰٪ در مقدار ۹ بود. این نتایج کاملاً مشابه با تحقیق حاضر در رابطه با حذف نیترات بود و بالاترین درصد حذف در کار حاضر نیز در محدوده pH نزدیک به خنثی (۷) به دست آمده است. این مقدار



pH، بسیار مناسب برای حذف انواع مواد آلاینده و بدون نیاز به تغییر در شرایط معمول آب هایی است که pH نزدیک به خنثی دارند.

اثر مقدار بیوماس جلبک به عنوان جاذب زیستی بر روی جذب نیترات و فسفات

در واقع ظرفیت جذب و نتایج آن در آزمایشات جذب نسبت به نتایج مربوط به درصد حذف از اهمیت بالاتری در تعیین توانایی جاذب در پاکسازی آب های آلوده برخوردار است و در این مرحله به این نکته مهم توجه می گردد. درصد حذف مواد مغذی در کمترین مقدار بیوماس نشان می دهد که فعل و انفعالات الکترواستاتیک بین دیواره سلولی، تاثیر منفی قابل توجهی بر ظرفیت جذب یون های نیترات و فسفات توسط بیوماس جلبک از محلول دارد. مقادیر بالای بیوماس جلبک ممکن است موجب افزایش تجمع ذرات و روی هم قرار گرفتن آن ها گردد. در نتیجه گروه های عاملی نمی توانند با یون ها جفت شوند و مواد آلاینده را از محلول جذب کنند. بنابراین با افزایش مقدار بیوماس، درصد حذف مواد مغذی کاهش می یابد و موجب کاهش کارایی دیواره سلولی جلبک می گردد (Soumya و همکاران، ۲۰۱۵). در مقادیر کم بیوماس جلبک، با توجه به نسبت بالای مکان های خالی روی دیواره سلولی برای جذب، درصد حذف با سرعت زیادی افزایش می یابد. در حقیقت با کاهش در مقدار جاذب، مکان های جذب نسبت به تعداد یون های مواد مغذی حاضر در محلول خیلی زیاد و در دسترس هستند. Soumya و همکاران (۲۰۱۵) بر روی حذف نیترات و فسفات از محلول های آبی با استفاده از علف دریایی *cymodocea rotundata* کار کردند و در مورد فسفر حداکثر درصد حذف ۷۰/۹٪ در مقدار بیوماس ۰/۱ گرم به دست آمد. در صورتی که، درصد حذف فسفر در مقدار بیوماس ۰/۵ و ۱ گرم، به ترتیب ۶۰/۱٪ و ۴۵/۹٪ ثبت گردید. در مورد نیترات نیز، حداقل حذف (۴۷/۵٪) در ۱ گرم بیوماس استفاده شده و حداکثر درصد حذف (۶۱/۸٪) در ۰/۱ گرم بیوماس جاذب مشاهده گردید. بنابراین، مشابه تحقیق حاضر، حداکثر درصد حذف در حداقل مقادیر بیوماس جاذب به دست آمدند. همچنین Bhat و همکاران (۲۰۰۸) در رابطه با جذب یون های فلزی از محلول های آبی حاوی جلبک قرمز *Catenella repens* تحقیق کردند. فرآیند جذب برای غلظت های بیوماس ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم بر لیتر انجام شد. ظرفیت جذب همراه با افزایش مقدار بیوماس در محلول، کاهش یافت و بالاترین مقدار آن (۱ mg g⁻¹)، در مقدار بیوماس ۰/۲۵ g l⁻¹ به دست آمد.

اثر غلظت اولیه یون های نیترات و فسفات بر روی جذب توسط بیوماس جلبک:

تغییر در غلظت های اولیه نیترات تاثیرات مختلفی بر درصد حذف نیترات خواهد داشت و عموماً گونه های جلبکی می توانند در غلظت های حد پایین تا مقادیر بالای نیترات و فسفات رشد کنند، بنابراین، گونه های مختلف هر کدام قابلیت خاص خود را برای جذب غلظت های بالای این عناصر خواهند داشت. محققان بر روی درصد حذف نیترات توسط مواد بیولوژیکی تحقیقاتی انجام داده اند و نتایج همه این کارها نشان می دهد که مقادیر بالای درصد حذف (بالاتر از ۹۰٪) در غلظت های اولیه نیترات ۲۰۰-۴۰ mg L⁻¹ به دست آمدند. برای مثال Ergas و Rheinheimer (۲۰۰۴) روی نیترات زدایی از آب آشامیدنی با استفاده از بیورآکتور حاوی پوشش کار کردند و با غلظت اولیه نیترات ۲۰۰ mg L⁻¹، درصد حذف در خروجی سیستم ۹۹٪ گزارش گردید. در مطالعه ای دیگر، Darbil و همکاران (۲۰۰۲) در سیستم ناپیوسته بر روی درصد حذف نیترات از آب شرب کار کردند و براساس نتایج آزمایشات، غلظت اولیه نیترات از ۹۴ mg L⁻¹ تا مقادیر خیلی پایین متغییر بود و درصد حذف حدود ۹۵٪ ثبت گردید. دیگر محققان شامل Zhou و همکاران (۲۰۱۱)، Zhao و همکاران (۲۰۱۱)، Liessens و همکاران (۱۹۹۳) و همچنین Mohseni - Bandpi و Elliott (۱۹۹۸) درصد حذف نیترات را بررسی کردند و نتایج به ترتیب ۹۵٪ با غلظت اولیه ۱۰۰ mg L⁻¹، ۹۷٪ با غلظت اولیه ۵۰ mg L⁻¹، ۹۶٪ با غلظت اولیه ۸۰ mg L⁻¹ و ۹۸٪ با غلظت اولیه ۴۰ mg L⁻¹ بودند. بنابراین ماد بیولوژیکی و میکروارگانیسم ها قادر به تصفیه فاضلاب در مقادیر بالای ماد مغذی می باشند. این نکته بسیار مطلوب برای تصفیه فاضلاب هایی با مقدار بالای مواد آلاینده می باشد.

نتیجه گیری کلی:



تجمع بیش از حد مواد مغذی تخلیه شده به آب های سطحی موجب مشکلات اکولوژیکی جدی می گردد که بر سلامت موجودات آبی اثر می گذارد و به تبع آن بر حیوانات و انسان هم تاثیر گذار خواهد بود. بنابراین لازم است تا این مواد را برای کاهش مضراتشان از فاضلاب حذف نماییم. روش های حذف بیولوژیکی دارای برتری هایی نسبت به روش های فیزیکوشیمیایی به علت تاثیر بالا و هزینه مناسب تصفیه می باشد. استفاده از ریزجلبک ها برای حذف و برداشت مواد مغذی مناسب بود و کارایی بالایی دارد. تحقیقات مختلف نشان داده دیواره سلول های ریزجلبک ها دارای گروه های عاملی فعال برای اتصال به ریزجلبک ها می باشد. بنابراین ریزجلبک ها +تانسیل بالایی برای تصفیه و حذف مواد مازاد دارند.

منابع

- Connor, R., Renata, A., Ortigara, C., Koncagül, E., Uhlenbrook, S., Lamizana-Diallo, B. M., . . . Sjödin, J. (2017). The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. *The United Nations World Water Development Report*.
- Fewtrell, L. (2004). Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environmental health perspectives*, 112(14), 1371.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Li, B., Wang, L., Chu, S., . . . Liu, J. (2018). Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 347, 669-681.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., & Anderson, H. (2000). Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental health perspectives*, 108(7), 675.
- Rashid, M., Price, N. T., Pinilla, M. Á. G., & O'Shea, K. E. (2017). Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles. *Water research*, 123, 353-360.
- Sabeti, M. B., Hejazi, M. A., & Karimi, A. (2018). Enhanced removal of nitrate and phosphate from wastewater by *Chlorella vulgaris*: Multi-objective optimization and CFD simulation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
- Amini, M., Younesi, H. (2009). Biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 37 (10), 776- 786.
- Soumya, G. N., Manickavasagam, M., Santhanam, P., Dinesh Kumar, S., Prabhavathi, P. (2015). Removal of phosphate and nitrate from aqueous solution using seagrass *cymodocea rotundata* beads. *African journal of biotechnology*. 14 (16). 1393-1400.
- Mallick, N., (2002). Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review. *BioMetals* 15: 377-390.
- Vilchez C, Vega JM. 1994 Nitrate uptake by *Chlamydomonas reinhardtii* cells immobilized in calcium alginate. *Appl Microbiol Biotechnol* 41, 137-141.
- Doria E, Longoni P, Scibilia L, Iazzi N, Cella R, Nielsen E. Isolation and characterization of a *Scenedesmus acutus* strain to be used for bioremediation of urban wastewater. *J Appl Phycol* 2012; 24 (3): 375-83.
- Kang CD, An JY, Park TH, Sim SJ. Astaxanthin biosynthesis from simultaneous N and P uptake by the green alga *Haematococcus pluvialis* in primary treated wastewater. *Biochem Eng J* 2006; 31(3): 234-38.
- Ren M, Ogden K. Cultivation of *Nannochloropsis gaditana* on mixtures of nitrogen sources. *Environ Prog Sustain Energy* 2014; 33(2): 551-55.
- Mehta, S. K., Gaur, J. P. (2005). Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25: 3, 113-152.
- Bhat, S. V., Melo, J.S., Chaugule, B.B., D'Souza, S.F. (2008). Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga. *Journal of Hazardous Materials* 158, 628-635.
- Bhainsa, K. C., D'Souza, S. F. (2009). Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass. *Journal of Hazardous Materials* 165, 670-676.
- Roy, D., Greenlaw, P. N., and Shane, B. S. 1993. Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 28: 37-50.
- Mehta, S. K., and Gaur, J. P. 2001. Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*. *Ecol. Eng.* 18: 1-13.
- Gong, R., Ding, Y., Liu, H., Chen, Q., and Liu, Z. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere* 58:125-130.



- Hamdy, A. A. 2000. Biosorption of heavy metals by marine algae. *Curr. Microbiol.* 41: 232–238.
- Ergas SJ, Rheinheimer DE: Drinking water denitrification using a membrane bioreactor. *Water Res* 2004, 38:3225–3232.
- Darbil D, Viraraghavan T, Butler R, Corkal D: Batch studies on nitrate removal from potable water. *Water SA* 2002, 28:319–322.
- Zhou W, Sun Y, Wu B, Zhang Y, Huang M, Miyanaga T, Zhang Z: Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur lime stone. *J Environ Sci* 2011, 23:1761–1769.
- Zhao Y, Feng C, Wang Q, Yang Y, Zhang Z, Sugiura N: Nitrate removal from groundwater by cooperating heterotrophic with autotrophic denitrification in a biofilm–electrode reactor. *J Hazard Mater* 2011, 192:1033–1039.
- Liessens J, Germonpre R, Beernaert S, Verstraete W: Removing Nitrate with a methylotrophic fluidized Bed: technology and operating performance. *J Am Water Works Assoc* 1993, 84:144–154.
- Mohseni-Bandpi A, Elliott DJ: Groundwater denitrification with alternative carbon source. *Water Sci Technol* 1998, 38:237–243.
- Butinar, L., Sonjak, S., Zalar, P., Plemenitas, A. and Gunde- Cimerman, N. (2005) Melanized halophilic fungi are eukaryotic members of microbial communities in hypersaline waters of solar salterns. *Bot Marina* 48, 73–79.
- Post, F.J., Borowitzka, L.J., Borowitzka, M.A., Mackay, B. and Moulton, T. (1983) The protozoa of a western Australian hypersaline lagoon. *Hydrobiologia* 105, 95–113.
- Hosseini Tafreshi, A., Shariati, M. (2009). *Dunaliella* biotechnology: methods and applications. *Journal of Applied Microbiology.* 107, 14–35.
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Verma, R., Lali, A., Sudersanan, M., (2005) Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology.* 96, 1241–1248.