شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کارائی جاذب‌های طبیعی و سنتزی در حذف نیترات از پساب روغن‌کشی زیتون

فرناز رمضانی[۱*]، محمود فاضلی سنگانی[۲]، رضا ابراهیمی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

[2] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

چکیده

امروزه آلودگی آب و خاک به‌وسیله مواد آلاینده‌ی موجود در پساب‌های صنعتی به یک معضل زیست‌محیطی مهم تبدیل شده است. در این میان پساب زیتون به‌عنوان یک محصول جانبی حاصل از روغن‌کشی زیتون می‌باشد که با توجه به داشتن حجم آلایندگی بالا در صورت ورود به محیط-زیست، می‌تواند باعث به وجود آمدن مشکلات زیست محیطی فراوانی خصوصا بر خاک و محیط‌های آبی گردد که پیامدهای جبران ناپذیری را به همراه دارد. یکی از آلاینده‌های مهم موجود در پساب زیتون نیترات می‌باشد. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و جذب سطحی برای تصفیه و اصلاح پساب زیتون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مطالعه کارآیی از سه نوع ماده اصلاح‌کننده شامل زئولیت، بیوچار و نانوذرات آهن در حذف نیترات از پساب زیتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تیمارهای زئولیت و زئولیت- بیوچار کارائی قابل قبولی در کاهش غلظت نیترات پساب زیتون دارند. تیمار ترکیبی نانوذره آهن- زئولیت- بیوچار بیش‌ترین راندمان را در حذف نیترات از پساب زیتون داشت.

کلمات کلیدی: بیوچار، پساب زیتون، زئولیت، نیترات، نانوذرات آهن

مقدمه

پساب زیتون در طی فرایند روغن‌کشی زیتون تولید می‌شود (Nassar et al., 2014). از نظر آلایندگی، یک متر مکعب پساب زیتون معادل ۱۰۰-۲۰۰ مترمکعب فاضلاب خانگی است که دفع کنترل نشده‌ی آن باعث بروز مشکلات زیادی برای تمام زیست‌بوم‌ها خصوصاً زیست‌بوم‌های آبی خواهد شد (Fiorentino et al., 2004). بنابراین تصفیه و کاهش آلایندگی پساب حاصل از فرایند روغن‌کشی زیتون برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست ضرورت دارد.

یکی از آلاینده های موجود در پساب زیتون آنیون نیترات می‌باشد که غلظت‌های بالای این یون در آب از طریق بو و مزه قابل تشخیص نیست و به‌دلیل سمی بودن باعث ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی شود (علیدادی و همکاران، ۱۳۹۶). غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی منجر به بروز مشکلاتی برای سلامتی انسان می‌شود که از جمله آن می‌توان به سرطان کبد، بیماری متهموگلوبینمیا، افزایش مرگ و میر نوزادان، دیابت کودکان، تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا در بزرگ‌سالان، احتمال بروز سقط جنین و بیماری‌های دیگر اشاره نمود. علاوه بر این حضور نیترات در آب های سطحی می-تواند موجب یوتریفیکاسیون این منابع گردد و از این طریق حیات آبزیان را به مخاطره اندازد (محمدی و همکاران، ۱۳۹۰). روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب زیتون مورد مطالعه‌گرفته است این روش‌ها شامل استفاده از کربن فعال، استفاده از انواع جاذب‌ها، روش فنتون، اکسیداسیون مرطوب، لخته سازی، اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های غشایی و روش‌های بیولوژیکی می‌باشند (Lakdawala and Patel, 2015). در بین روش‌های تصفیه پساب کاربرد جاذب‌ها و مواد اصلاح‌کننده به دلیل اقتصادی بودن، سهولت عمل و دوست‌دار محیط‌زیست بودن یکی از بهترین شیوه‌ها شناخته می‌شود (I.Ali et al., 2012).

مطالعات بسیاری در مورد استفاده از زئولیت در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌است. این مواد به دلیل ارزان بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن و دوستدار محیط‌زیست بودن مورد توجه می‌باشند (Noroozifar et al., 2008). زئولیت بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشند و ساختمان نامحدودی دارند، از ویژگی‌های این ترکیبات، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، سطح ویژه بالا، چگالی پایین و منافذ فراوان می‌توان اشاره کرد. علیدادی و همکاران در پژوهشی با عنوان بررسی کارایی زئولیت در حذف نیترات از محلول آبی گزارش کردند که کاربرد زئولیت اصلاح شده در حذف آلاینده نیترات و هم‌چنین سایر آلاینده‌های آنیونی بسیار موثر می‌باشد. از دیگر مواد اصلاحی پرکاربرد نانوذرات آهن می‌باشند این مواد نیز دارای سطح ویژه بالایی بوده و با تغییر شکل آلاینده‌ها محصولات جانبی کم خطری تولید می‌کنند. قیمت مناسب

* ایمیل نویسنده مسئول: faren.r.92@gmail.com

نسبت به سایر نانوذرات هم‌چنین توانایی کاهش آلودگی‌های مختلف آب و پساب و رفتارهای سازگار با محیط زیست و خاصیت غیر سمی از دلایل کاربرد نانوذرات آهن در اصلاح آب و پساب است (Watlington, 2005). بیوچار یک ماده متخلل و ریز دانه غنی از کربن است که از بقایای آلی شامل ضایعات گیاهی، کودهای دامی و سایر ضایعات در دمای ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در یک محیط بدون اکسیژن یا با میزان اکسیژن محدود به‌دست می‌آید (Lehmann and Josef, 2015). استفاده از بیوچار به‌عنوان یک جاذب مناسب و کم‌هزینه برای پالایش پساب و حذف آلاینده ها مانند نیترات از محلول‌های آبی توسط محققان مختلف گزارش شده است. مارزی و همکاران، ۱۳۹۵ گزارش کردند که بیوچار جاذب مناسبی برای حذف نیترات از منابع آب است. با توجه به ویژگی‌های خاص این سه ماده جاذب، در پژوهش حاضر کارایی استفاده از این سه ماده در کاهش غلظت نیترات موجود در پساب زیتون مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پساب خروجی دستگاه یکی از کارخانجات روغن‌کشی زیتون واقع در ۳۰ کیلومتری شهرستان لوشان جمع‌آوری و به آزمایشگاه دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان انتقال داده شد. پس از ته‌نشینی مواد جامد و معلق موجود در پساب و عبور از صافی پارچه‌ای، برخی از خصوصیات شیمیایی پساب شامل اسیدیته (pH) با دستگاه pH متر، هدایت الکتریکی (EC) با EC متر، نیاز اکسیژن زیستی ۵ روزه (BOD_5) با دستگاه BOD متر، نیاز اکسیژن شیمیایی (COD) به روش اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم و نیترات با دستگاه یون کروماتوگرافی تعیین شد. سه نوع ماده اصلاح‌کننده شامل زئولیت با میانگین ذرات قطر ۱۰میکرومتر ، نانوذره آهن با قطر۳۰ نانومتر و بیوچار بدست آمده از چوب سرشاخه درختان در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد برای پالایش پساب مورد استفاده قرار گرفته شد. برای بررسی کارایی این سه ماده در حذف نیترات از پساب زیتون، به ترتیب مقادیر ماده ۱۶، ۲ و ۱ گرم زئولیت (Z) ، بیوچار (B) و نانوذره آهن (I) به ۱۰۰ میلی‌لیتر پساب به صورت جداگانه و مخلوط دو و سه تایی (مجموعا ۸ حالت ترکیبی) افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد شیک گردیدند. سپس نمونه‌ها با کاغذ صافی صاف شده و غلظت نیترات در محلول صاف شده اندازه‌گیری شد. همین مراحل برای نمونه پساب خام بدون افزودن جاذب نیز انجام شد. این مطالعه در قالب طرح کاملا تصادفی با سه تکرار انجام و برای بررسی اثر تیمارها از تجزیه واریانس استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها نیز با آزمون دانکن در سطح معنی دار ۵ درصد انجام شد. کارخانه روغن‌کشی زیتون و سه نوع جاذب مورد استفاده در شکل ۱ نمایش داده شده است.

شکل ۱. سه نوع ماده جاذب مورد استفاده برای کاهش غلظت نیترات شامل بیوچار (الف)، نانوذره آهن (ب)، زئولیت (ج)

نتایج و بحث

ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در پساب خام در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج این جدول نشان می‌دهد پساب حاصل دارای pH اسیدی، شوری قابل توجه و مقادیر بالای BOD، COD و نیترات است که همه این موارد ضرورت تصفیه و اصلاح پساب را تایید می‌نماید.

جدول ۱- خصوصیات شیمیایی پساب زیتون

پارامتر	علامت	واحد	مقدار
اسیدیته	pH	----	۴/۸۳
هدایت الکتریکی	EC	میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر	۱۲/۳۳
غلظت نیترات	NO_3^-	میلی‌گرم بر لیتر	60
نیاز اکسیژن زیستی	BOD	میلی‌گرم بر لیتر	۲۴۵۰۰
نیاز اکسیژن شیمیایی	COD	میلی‌گرم بر لیتر	۵۲۵۰۰

نتایج تجزیه واریانس اثر جاذب‌های مختلف بر کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون در جدول۲ ارائه شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که اثر تیمارها بر کاهش نیترات پساب زیتون در سطح پنج درصد معنی‌دار می‌باشد. بنابراین مواد جاذب مورد استفاده توانسته به میزان قابل توجهی غلظت نیترات در پساب را کاهش دهد. برای بررسی دقیق‌تر این‌که کدام یک از تیمارها تأثیر بیشتری در کاهش غلظت نیترات داشته است، میانگین غلظت نیترات در پساب پس از اعمال تیمارها با یکدیگر مقایسه شد. نتایج مقایسه میانگین‌ها در شکل۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود تفاوت معنی‌داری بین همه تیمارها با تیمار کنترل وجود دارد که نشان می‌دهد همه تیمارها توانسته‌اند تا حد معنی‌داری غلظت نیترات را کاهش دهند. در این بین کارائی تیمارهای نانوذره آهن، نانوذره آهن- زئولیت و نانوذره آهن- زئولیت- بیوچار تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نشان ندادند اما کارایی چشم‌گیری در کاهش نیترات پساب داشته‌اند. این تیمارها توانستند به میزان حدود 81 درصد غلظت نیترات را کاهش دهند. در مقابل تیمارهای زئولیت و زئولیت- بیوچار تفاوت معنی داری با یکدیگر نشان ندادند اما این تیمارهای هم کارایی مناسبی در کاهش نیترات پساب از خود نشان دادند. این تیمارها توانستند به میزان حدود 58 درصد غلظت نیترات را کاهش دهند. بنابراین با توجه به این نتایج می‌توان از ترکیب نانوذره آهن، زئولیت و بیوچار به‌عنوان مواد اصلاحی برای کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون استفاده نمود.

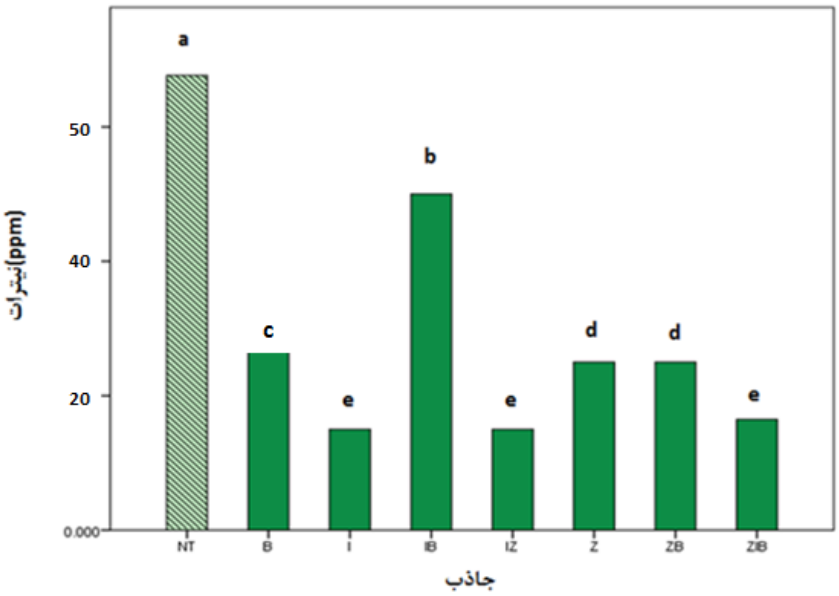
جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر جاذب‌های مختلف بر کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
جاذب	۷	**7292/042
خطا	۱۶	73/5
کل	24	

**: معنی‌دار در سطح احتمال ۱درصد

جذب بر روی زئولیت از طریق پخش در خلل و فرج صورت می‌گیرد بنابراین با افزایش مقدار جاذب، در نتیجه افزایش مساحت سطح فعال و موثر در جذب می‌باشد (Ghanizadeh and Asgari, 2011). نانوذرات آهن نیز دارای سایت‌های جداگانه جذب هستند و می‌توانند انواع مختلف آلاینده‌های آلی را جذب نمایند (Nassr et al., 2014). مطالعات نشان می‌دهند با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذرات کارایی حذف افزایش می‌یابد افزایش کارایی حذف با افزایش زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد خوردگی و حفره در سطح آهن بیش‌تر شده در نتیجه سطح مقطع افزایش می‌یابد و با گذشت زمان جایگاه‌های جذب برای آلاینده‌ها تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی افزایش می‌یابد (دارائی و کمالی، ۱۳۹۲). در پژوهش دیگری هوآن و همکاران انجام شد عمل تصفیه نیترات را با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوذره آهن صفر ۲۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار دادند و نتیجه بدین صورت گزارش شده که در pH های ۲، ۳ و ۴ توانسته مقدار ۹۵٪ از نیترات را حذف کند.

استفاده از بیوچار به علت داشتن ساختار فیزیکی بسیار متخلخل و سطح ویژه و پایداری دمایی بالا به‌عنوان یک راهکار نوین توسط بسیاری از محققین پیشنهاد شده است مارزی و همکاران گزارش کردند که بیوچار جاذب مناسبی برای خارج‌سازی نیترات از منابع آب است. فاکتورهای محیطی مثل دما و pH محیط تاثیر زیادی بر بیوچار در جذب نیترات دارند. جذب نیترات بر بیوچار بسیار سریع بوده و در زمان کمتر از 10 دقیقه بخش عمده نیترات موجود در محلول جذب شده و به تعادل می‌رسد.



شکل ۲- مقایسه میانگین کاهش غلظت فنل در اثر استفاده از جاذب‌های مختلف، حروف متفاوت در یک ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

N.T (No treatment) تیمار شاهد می باشد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که از میان روش‌های اصلاح پساب، روش جذب سطحی، یک روش کم‌هزینه و عملیاتی و سازگار با محیط زیست می باشد هم‌چنین کاربرد جاذب‌های در دسترس و کم هزینه‌ای چون زئولیت، بیوچار و نانوذره آهن، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های خاصی هم‌چون جذب مواد از طریق خلل و فرج در زئولیت و جذب سطحی در بیوچار و نانوذره آهن، کارایی مناسبی در کاهش نیترات موجود در پساب زیتون را دارد کاربرد این سه ماده در کاهش سایر آلاینده‌ها در پساب زیتون نتیجه قابل قبولی را به همراه داشته است. پیشنهاد می‌شود برای معرفی شرایط مطلوب اصلاح پساب زیتون با استفاده از جاذب‌های طبیعی مطالعات گسترده‌تری بر روی اصلاح‌کننده‌های مختلف، شیوه‌های اختلاط این مواد، زمان تماس و... طراحی شود.

منابع

علیدادی، ح، دولت آبادی، م و مهراب‌پور، م. ۱۳۹۶. بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف نیترات از محلول‌های کاتیونی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط، (۱) ۲۹-۲۱

مارزی، م.، م. فرحبخش و ص. خیال. ۱۳۹۵. سینتیک و هم‌دمای جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار. دانش آب و خاک. ۲۶. صفحه: ۱۴۵ تا ۱۵۸.

محمدی، ع.الف.، مصداقی‌نیا، ع.، محوی، الف.ح.، ناصری، س.، شکرریز، م.، علی‌محمدی، م. (۱۳۹۰). بررسی pH و سولفات در حذف نیترات از آب توسط نانوذره آهن صفر. فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، (۳) صص ۳۲۰-۳۱۳

Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of environmental management, 113, pp.170-183.

Fiorentino, A., A. Gentili, M. Isidori, M. Lavorgna, A. Parrella and F. Temussi. 2004. Olive oil mill wastewater treatment using a chemical and biological approach, Journal of agricultural food chemistry. 51:5151

Lakdawala, M.M. and Patel, Y.S., 2015. Studies on adsorption capacity of zeolite for removal of chemical and bio-chemical oxygen demands. Chemistry Journal, 1(4), pp.139-143.

Nassar, N. N., L. A. Arar, N. N. Marei, M. M. Abu Ghanim, M. S. Dwekat and S. H. Sawalha. 2014. Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal, Environmental nanotechnology, monitoring & management 1–2, 14–23

Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N. and Naderpour, H.R., 2008. Adsorption behavior of Cr (VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N, N, N, N′, N′, N′-hexamethyl-1, 9-nonanediammonium dibromide reagent. Journal of hazardous materials, 155(3), pp.566-571.

Watlington, K., 2005. Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment. Environmental Protection Agency

Lehmann, J. and Joseph, S. eds., 2015. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Routledge.

Ghanizadeh, G. and Asgari, G., 2011. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 102(1), pp.127-142.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The evaluation of removal efficiency of nitrate from olive mill wastewater using natural and synthetic adsorbents

Ramezani*[1], F., Fazeli Sangani[2], M., Ebrahimi, R.[2]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

Abstract

Nowadays Water and soil pollution has become an important environmental problem due to the presence of different pollutants in industrial waste water. Olive mill wastewater is a byproduct of olive oil extraction, which can lead to severe environmental problems because of high amount of pollutant entering the environment can cause many environmental problems, especially Soil and aquatic environments with irreparable consequences. Nitrate is one of the major pollutants in the olive wastewater. Different physical, chemical, biological and adsorption methods have been used for the correction and treatment of olive mill wastewater. This study aimed to investigate the efficieny of three different adsorbents including zeolite, biochar and iron nanoparticles for the removal of nitrate from olive mill wastewater. Results showed that all employed adsorbents had acceptable performance in the reduction of nitrate concentration in olive mill wastewater. However, a combination of iron Nanoparticles- biochar- zeolite was the most efficient treatment for the nitrate removal from olive mill wastewater.

Keywords: Biochar, Iron Nanoparticles, Olive Mill Wastewater, nitrate, Zeolite

* Corresponding author, Email: faren.r.92@gmail.com