

Performance of silica nanoparticles modified with pumice reduce the amount of nitrate and phosphate in fish farms wastewater effluent

Ahmadreza Jebele¹, Seyed Aliakbar Hedayati^{*2}, Saeed Gorgin³,
Hassan Rezaei⁴, Mohammad Harsij⁵

1. Dept. of Fisheries and Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: j.ahmadreza89@yahoo.com
2. Corresponding Author, Dept. of Fisheries and Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hedayati@gau.ac.ir
3. Dept. of Fisheries and Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: sgorgin@gmail.com
4. Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hassanrezaei1979@gmail.com
5. Dept. of Fisheries, Faculty of Natural Resources, Gonbad University, Gonbad, Iran. E-mail: m_harsij80@yahoo.com

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 07.14.2021
Revised: 08.14.2021
Accepted: 11.02.2021

Keywords:
Aquaculture effluent,
Mineral pumice,
Nano-silica,
Nitrate and phosphate
removal

ABSTRACT

Effluents from fish farms have high levels of nitrate and phosphate. In the present study, the removal of nitrate and phosphate from aquatic farm effluent was investigated by nanosilica adsorbent modified with mineral pumice. For this purpose, the desired adsorbent was added to 250 ml of effluent (with 50% and 100% concentration) in laboratory conditions (adsorbent doses of 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 and 1 g/l). Nitrate and phosphate concentrations in the effluent were measured before the experiment. According to the results, the highest amount of nitrate and phosphate removal at a dose of 0.5 g/l was selected as the optimal dose, so the nitrate and phosphate removal efficiency was decreased at concentrations higher than this amount, because the available active ingredient was reduced at doses higher than 0.5 g. In this experiment, the optimum contact time of the adsorbent with the contaminant was 45 minutes. It seems that modified nanosilica with mineral pumice has a high ability (86% efficiency) to remove nitrate and phosphate from aquaculture effluents and can be used to purify effluents from aquaculture farms before reuse in the return system or before entering to the environment.

Cite this article: Jebele, Ahmadreza, Hedayati, Seyed Aliakbar, Gorgin, Saeed, Rezaei, Hassan, Harsij, Mohammad. 2022. Performance of silica nanoparticles modified with pumice reduce the amount of nitrate and phosphate in fish farms wastewater effluent. *Journal of Utilization and Cultivation of Aquatics*, 11 (2), 1-10.



بررسی کارایی نانو سیلیس اصلاح شده با پوک معدنی در کاهش میزان نیترات و فسفات آب خروجی پساب مزارع پرورش ماهی

احمدرضا جبله^۱، سید علی اکبر هدایتی^{۲*}، سعید گرگین^۳، حسن رضائی^۴، محمد هرسیج^۵

۱. گروه تولید و بهره‌برداری آبزیان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: j.ahmadreza89@yahoo.com
۲. نویسنده مسئول، گروه تولید و بهره‌برداری آبزیان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hedayati@gau.ac.ir
۳. گروه تولید و بهره‌برداری آبزیان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: sgorgin@gmail.com
۴. گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hassanrezaei1979@gmail.com
۵. گروه شیلات، دانشکده علوم منابع طبیعی، دانشگاه گنبد، گنبد، ایران. رایانامه: m_harsij80@yahoo.com

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|--|---|
| نوع مقاله: مقاله کامل علمی- پژوهشی | پساب خروجی از مزارع پرورش ماهی مقادیر بالایی از نیترات و فسفات دارند. در مطالعه حاضر حذف نیترات و فسفات از پساب مزارع آبزیان توسط جاذب نانوسیلیس اصلاح شده با پوک معدنی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور جاذب در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم بر لیتر در شرایط آزمایشگاهی به ۲۵۰ میلی‌لیتر پساب (با غلظت ۵۰ و ۱۰۰ درصد) اضافه شد. قبل از شروع آزمایش غلظت نیترات و فسفات موجود در پساب اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان حذف نیترات و فسفات در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر به‌دست آمد و در غلظت‌های بالاتر، راندمان حذف نیترات و فسفات به‌دلیل کاهش مکان‌های فعال در دسترس، کاهش یافت. در این آزمایش زمان بهینه تماس جاذب با آلاینده ۴۵ دقیقه به‌دست آمد. به نظر می‌رسد نانوسیلیس اصلاح شده با پوک معدنی توانایی بالایی (راندمان ۸۶ درصد) برای حذف نیترات و فسفات از پساب پرورش آبزیان را دارد و می‌توان در پالایش پساب خروجی از مزارع آبزیان قبل از استفاده مجدد در سیستم برگشتی یا قبل از ورود به محیط زیست مورد استفاده قرار گیرد. |
| واژه‌های کلیدی: پساب آبی‌پروری، پوک معدنی، حذف نیترات و فسفات، نانوسیلیس | |

استناد: جبله، احمدرضا، هدایتی، سید علی‌اکبر، گرگین، سعید، رضائی، حسن، هرسیج، محمد (۱۴۰۱). بررسی کارایی نانو سیلیس اصلاح شده با پوک معدنی در کاهش میزان نیترات و فسفات آب خروجی پساب مزارع پرورش ماهی. نشریه بهره‌برداری و پرورش آبزیان، ۱۱ (۲)، ۱-۱۰.

DOI: 10.22069/japu.2021.19316.1597



مقدمه

در حال حاضر، طرح‌های بسیاری برای پرورش ماهیان در نقاط مختلف ایران و جهان در حال اجرا یا بهره‌برداری می‌باشد. احداث بی‌رویه این کارگاه‌ها می‌تواند اثرات مخرب زیست‌محیطی را در بر داشته باشد و باعث تغییر کیفیت آب رودخانه‌های پذیرنده شود. از طرفی با توجه به آن‌که دستیابی به هر مقدار معینی از تولید در محیط‌های آبی مستلزم مصرف مواد غذایی در مراکز پرورش ماهی می‌باشد، بنابراین مواد غذایی مصرف نشده همراه با فضولات و مواد دفعی آبیان، سموم، مکمل و داروهای مورد استفاده، سبب کاهش شدید کیفیت آب خروجی می‌گردند و مشکلاتی را در استفاده مجدد از پساب خروجی ایجاد می‌نماید. مواد دفعی مقدار زیادی نیتروژن و فسفر را به اکوسیستم‌های آبی وارد می‌کند. این آلودگی‌ها در نهایت مضرات زیادی برای خود انسان خواهد داشت. به همین دلیل باید با روشی مناسب از ورود مواد آلاینده مازاد به اکوسیستم‌های آبی جلوگیری کرد. این مسأله در سال‌های اخیر باعث شده که استفاده چندمنظوره از پتانسیل‌های بالقوه منابع آبی و به‌ویژه آب‌های خروجی کارگاه‌های پرورش ماهی در راستای استفاده دوباره به‌صورت جدی مورد توجه قرار گیرد. بنابراین جهت استفاده چندمنظوره از این منابع آبی باید با راهکارهای علمی و عملی میزان بار مواد آلی در پساب‌های خروجی مزارع را در حد استاندارد نگه داشت. آنچه در آبیان پرورشی بیش‌تر مورد توجه است، تولید ضایعات و فضولات ناشی از مصرف آب و به دنبال آن آلودگی آب در دسترس است (۱).

پایش کیفی آب خروجی پساب و سنجش میزان تاثیرگذاری آن بر کیفیت آب‌های سطحی و انجام اقدامات پیشگیرانه ضروری می‌باشد. در پساب

پرورش ماهی به دلیل وجود نیترات، فسفات و دیگر آلاینده‌ها، مشکلات زیست‌محیطی بسیاری ایجاد می‌کند. حال پساب تولید شده مزارع پرورش آبیان وقتی وارد محیط رودخانه‌ها و دریاها می‌شوند باعث آلودگی آب و مرگ آبیان می‌شوند (۲). به همین دلیل پژوهش‌های گسترده‌ای جهت کاهش بار آلاینده‌های موجود روی تصفیه پساب آبیان انجام شده است. در این مطالعات بیش‌تر روش‌های اکسیداسیون شیمیایی، جذب سطحی، فرآیند غشایی، ترسیب شیمیایی، تبادل یونی و ... برای جذب آلاینده مورد توجه قرار گرفته است. در تمام این روش‌ها استفاده از مواد جاذب علاوه بر حذف یا کاهش میزان یون‌های نیترات و فسفات، نباید برای محیط زیست مخاطره‌آمیز باشد (۳). با توجه به اهمیت استفاده از روش‌های زیستی حذف آلاینده‌ها به جای روش‌های شیمیایی، توجه به این روش‌ها دارای اهمیت خاصی می‌باشد. یکی از این روش‌ها که به دلیل راحتی و انعطاف‌پذیری مورد توجه قرار گرفته است جذب سطحی است (۴).

اخیراً مطالعات زیادی در زمینه کاهش یا حذف میزان مواد آلی نیترات و فسفات موجود در پساب آبیان پرورشی و سایر پساب‌های صنعتی توسط پژوهش‌گران صورت گرفته است و بیش‌تر توجه به استفاده از گونه‌های زنده جلبکی (۵، ۶، ۷، ۸) و موجودات آبی زنده (۹، ۱۰) بوده است.

استفاده از مواد معدنی کاربردهای گسترده‌ای در زندگی بشر پیدا کرده‌اند (۱۱). از پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه با هدف حذف یا کاهش میزان نیترات و فسفات خروجی مزارع آبیان می‌توان به مطالعه حذف آلاینده‌های نیتريت و نیترات از پساب سیستم مدار بسته آبی‌پروری توسط بتونیت‌های اصلاح شده (۱۲)؛ حذف فسفر توسط پوکه معدنی

به‌منظور حل کردن کامل نانوسیلیس در آب، محلول‌های استوک به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک و سپس به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با دستگاه شیکر دور ۲۰۰ دور در دقیقه به هم زده شد (۱۹).

در طی آزمایش به منظور اندازه‌گیری غلظت نیترات و فسفات، از دستگاه اسپکتروفتومتر WagThech مدل 7100 بر اساس روش استاندارد استفاده شد. آزمایش‌ها در یک سیستم ناپیوسته و در شرایط یکسان، انجام شد به طوری که در هر مرحله یکی از پارامترها (دما، زمان تماس، میزان جاذب و غلظت پساب) متغیر و دیگر پارامترها ثابت نگه داشته شدند. در ابتدا غلظت پساب و میزان جاذب بهینه پس از رسیدن سیستم به حالت تعادل مشخص گردید. پس از به دست آوردن مقادیر بهینه پارامترهای ذکر شده، با تنظیم شرایط بر مبنای آن‌ها، پارامترهای دیگر مورد بررسی قرار گرفت. برای به دست آوردن طول موجی که نیترات و فسفات محلول در آن بیش‌ترین جذب را دارد ابتدا از نمونه شاهد تهیه شده برای صفر کردن دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شد. سپس منحنی کالیبراسیون و طول موج بهینه تعیین گردید. درصد حذف نیترات و فسفات در هر آزمایش با استفاده از رابطه زیر به دست آمد (در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت نهایی نیترات و فسفات بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است).

$$\text{درصد جذب} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

در آنالیزهای جذب ناپیوسته ظرفیت تعادل جذب، از جمله پارامترهای مهمی است که جهت بررسی عملکرد جاذب در میزان جذب ترکیب موردنظر استفاده می‌شود. ظرفیت تعادل جذب با استفاده از رابطه به دست آورد.

خام و پوکه معدنی اصلاح شده با پراکسید هیدروژن (۱۳)؛ حذف فسفات از آب و پساب با استفاده از پودر اسکلت داخلی سپیا (ماهی مرکب) به عنوان یک جاذب طبیعی (۱۴)؛ بررسی کاهش غلظت نیترات و فسفات آب خروجی مزارع پرورش ماهی با استفاده از چغندرقد، ذرت علوفه‌ای خرد شده و پوسته گندم (۱۵)؛ حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوجار و باگاس اصلاح شده (۱۶)؛ استفاده از جاذب‌هایی برای حذف و میزان تاثیرشان در جذب نیترات (۱۷)؛ و اثر نانو جاذب‌های نی و پوشال نیشکر به‌منظور حذف نیترات از محلول آبی (۱۸) اشاره کرد. با توجه به اهمیت موارد ذکر شده، مطالعه حاضر با تاکید بر جنبه‌های فیزیکی و شیمیایی آب مورد استفاده در آبی‌پروری به منظور استفاده از نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی جهت کاهش نیترات و فسفات پساب مزارع پرورش ماهی صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر از جاذب معدنی نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی برای حذف میزان نیترات و فسفات پساب مزارع پرورش ماهی استفاده شد. تأثیر متغیرهای زمان تماس، غلظت نیترات، غلظت فسفات، مقدار جاذب روی کاهش نیترات و فسفات به وسیله نانوسیلیس مورد بررسی قرار گرفت. تهیه محلول استوک به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر از محلول پساب پرورش ماهی با استفاده از آب مقطر دیونیزه صورت گرفت. به منظور تهیه دوز بهینه جاذب ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، و ۲ گرم بر لیتر، از رقیق‌سازی محلول استوک استفاده شد. بعد از به دست آوردن دوز بهینه برای تهیه محلول‌های استوک، به مقدار مساوی ۰/۵ گرم از نانوسیلیس را به بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته و با آب مقطر دیونیزه به حجم رسانده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

با توجه به این که تیمارهای این آزمایش پساب‌هایی با رقت ۱۰۰، ۵۰ و ۰ درصد بود. به منظور تهیه پساب تیمارهای با ۱۰۰ و ۵۰ درصد به ترتیب به نسبت ۱:۱ و ۱:۲ از پساب آورده و آب مقطر استریل استفاده شد که میزان ترکیبات نیتروژن دار و فسفردار آن در جدول ۱ آورده شده است. در جریان آزمایش ۲۴ ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری برای تیمارها در نظر گرفته شد که درون هر کدام ۱۰۰ میلی لیتر پساب مربوط به هر تیمار و ۰/۵ گرم بر لیتر نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی اضافه شد.

که در آن، q_e مقدار یون‌های نیترات و فسفات جدا شده به ازای واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه یون‌های نیترات و فسفات در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های نیترات و فسفات در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر، m وزن جاذب بر حسب گرم.

جدول ۱- مقادیر مختلف نیترات، فسفات در پساب‌های مختلف قبل از استفاده نانوسیلیس اصلاح شده.

| نوع پساب | نیترات | نیتروژن آزاد | فسفات (mg/l) | فسفات آزاد (mg/l) |
|-------------------------------|--------|--------------|--------------|-------------------|
| پساب ۱۰۰ درصد رقیق شده (C100) | ۲/۰۱۷ | ۱/۰۰۴ | ۰/۱۳ | ۰/۰۴ |
| پساب ۵۰ درصد رقیق شده (C50) | ۳/۸۹ | ۱/۰۱۵ | ۰/۱۶ | ۰/۰۶ |
| پساب ۰ درصد رقیق شده (C0) | ۴/۵۴ | ۱/۰۲۵ | ۰/۲۴ | ۰/۰۸ |

نتایج

در جدول ۲ میانگین و انحراف معیار درصد جذب و تعادل جذب نیترات و فسفات در دوز ۰/۵، ۱ و ۰/۵ گرم بر لیتر از جاذب نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی آورده شده است. بر اساس نتایج آنالیز دوز بهینه جاذب در این آزمایش ۰/۵ گرم بر لیتر به دست آمد.

میزان نیترات، فسفات توسط کیت‌های اندازه‌گیری شرکت WagThech به دست آمد. از آزمون‌های شاپیرو- ویلک به منظور تعیین نرمال بودن داده‌ها استفاده شد. آزمون همگنی واریانس‌ها با استفاده از آزمون لون صورت پذیرفت. از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه برای مقایسه واریانس تیمارها در ۵ تکرار و از آزمون دانکن در سطح ۹۵ درصد برای بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌داری بین میانگین تیمارها و آزمون فاکتوریل در طرح کاملاً تصادفی به منظور انجام آزمایش استفاده شد.

جدول ۲- میانگین و انحراف معیار درصد جذب و تعادل جذب نیترات و فسفات در غلظت‌های مختلف جاذب نانوسیلیس اصلاح‌شده.

| فسفات | | نیترات | | | غلظت | غلظت | |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------|------|
| تعادل جذب (PO ₄) | درصد جذب (PO ₄) | PO ₄ | تعادل جذب (NO ₃) | درصد جذب (NO ₃) | NO ₃ | جاذب | پساب |
| ۲۹/۹۲±۰/۱۲ ^b | ۴۲/۶۴±۰/۱۶ ^a | ۰/۲۴±۰/۰۲ ^c | ۷/۶۵±۱/۱۱ ^a | ۹۳/۸۱±۰/۸۴ ^a | ۸/۱۵۵±۰/۰۲ ^a | ۰/۰۵ | |
| ۲۹/۲۸±۰/۰۲ ^b | ۴۱/۷۱±۰/۰۴ ^a | ۰/۰۶±۰/۰۰۷ ^c | ۶/۸۲±۱/۰۱ ^a | ۹۳/۱±۰/۹۵ ^a | ۷/۳۲±۱/۰۱ ^a | ۰/۱ | ۵۰ |
| ۵/۶۷±۰/۰۰۷ ^c | ۴۰/۳۹±۰/۰۴ ^c | ۰/۴۲±۰/۰۴ ^b | ۱/۳۱±۰/۱۶ ^{bc} | ۹۲/۸۸±۰/۷۹ ^a | ۷/۰۷±۰/۰۷۹ ^a | ۰/۵ | درصد |
| ۲/۹۳±۰/۰۱ ^d | ۴۱/۷۳±۰/۲۱ ^a | ۰/۳۷±۰/۰۲ ^b | ۰/۶۸±۰/۰۷ ^{cd} | ۹۳/۱۶±۰/۷ ^a | ۷/۳۵±۰/۷۵ ^a | ۱ | |
| ۲/۸۸±۰/۲۲ ^d | ۳۹/۹۲±۳/۱۷ ^a | ۰/۶۱±۰/۰۳ ^b | ۰/۱۸۵±۰/۰۳۵ ^{cd} | ۹۳/۶۳±۳/۴۵ ^a | ۸/۳۷±۰/۳۸ ^a | ۲ | |
| ۳۰/۲۹±۰/۱۲ ^a | ۴۳/۱۶±۰/۱۶ ^a | ۰/۴۹±۰/۰۴ ^a | ۱/۰۳۵±۱/۱۸ ^b | ۴۰/۷۷±۳۴/۴۸ ^a | ۲/۰۳۵±۱/۱۸ ^b | ۰/۰۵ | |
| ۲۹/۴۹±۰/۰۱ ^a | ۴۲/۰۱±۰/۰۲ ^a | ۰/۱۵±۰/۰۱ ^c | ۲/۱۳±۰/۰۶ ^b | ۶۸/۰۹±۰/۶۴ ^b | ۳/۱۳±۰/۰۶ ^b | ۰/۱ | ۱۰۰ |
| ۵/۷۲±۰/۰۰۲ ^c | ۴۰/۷۶±۰/۱۶ ^b | ۰/۵۳±۰/۰۱ ^a | ۰/۱۹±۰/۰۱ ^d | ۴۸/۸۵±۱/۴ ^d | ۱/۹۵±۰/۰۴ ^b | ۰/۵ | درصد |
| ۲/۸۷±۰/۰۰۷ ^c | ۴۰/۹۳±۰/۰۷ ^b | ۰/۱۴±۰/۰۶ ^c | ۰/۱۵±۰/۰۲ ^d | ۶۰/۹۵±۳/۷ ^c | ۲/۵۷±۰/۲۴ ^b | ۱ | |
| ۲/۹۷±۰/۰۰۷ ^c | ۴۲/۰۲±۱/۰۶ ^a | ۱/۲۰۵±۰/۹۱ ^b | ۰/۴۳۵±۰/۱۳۴ ^d | ۸۰/۷۸±۴/۷۳ ^b | ۵/۶۵±۱/۳۲ ^b | ۲ | |

سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه با جاذب نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی آورده شده است. بر اساس نتایج آنالیز زمان بهینه تماس جاذب در این آزمایش ۴۵ دقیقه به دست آمد.

در جدول ۳ میانگین و انحراف معیار درصد جذب و تعادل جذب نیترات و فسفات در زمان‌های تماس ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه از شروع آزمایش در دستگاه شیکر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و

جدول ۳- میانگین و انحراف معیار زمان تماس پساب در مواجهه با جاذب نانوسیلیس اصلاح‌شده.

| انحراف معیار ± میانگین | | | | | | زمان | غلظت |
|--------------------------|--------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|------|------|
| فسفات | | نیترات | | | NO ₃ | تماس | پساب |
| qe(PO ₄) | % A(PO ₄) | PO ₄ | qe(NO ₃) | % A(NO ₃) | NO ₃ | | |
| ۵/۷۸±۰/۰۲ ^a | ۴۱/۱۸±۰/۱۶ ^a | ۰/۳±۰/۰۴ | ۹۸±۸/۴۸ ^f | ۵/۴±۰/۴۲ ^f | ۴/۲۹±۰/۰۲ | ۳۰ | |
| ۵/۸۳±۰/۰۲ ^a | ۴۱/۵۶±۰/۱۲ ^a | ۰/۱۹±۰/۰۳ | ۱۲۶۹±۲۶/۱۶ ^c | ۶۹/۷۵±۱/۴۸ ^c | ۱/۳۶±۰/۰۶ | ۴۵ | ۵۰ |
| ۵/۶۴±۰/۰۸ ^{cd} | ۴۰/۱۹±۰/۶۳ ^{bc} | ۰/۵۹±۰/۱۸ | ۱۰۳۳±۲۱/۹۲ ^{cd} | ۵۶/۸±۱/۱۳ ^{cd} | ۱/۹۵±۰/۰۵ | ۶۰ | درصد |
| ۵/۷۶±۰/۰۱ ^{abc} | ۴۱/۰۴±۰/۱۲ ^{ab} | ۰/۳۴±۰/۰۳ | ۷۶±۴۲/۴۲ ^f | ۴/۱۵±۲/۳۳ ^f | ۴/۳۵±۰/۱ | ۷۵ | |
| ۵/۷۷±۰/۰۱ ^{ab} | ۴۱/۱۱±۰/۰۷ ^{ab} | ۰/۳۲±۰/۰۲ | ۹۶۶±۱۹/۰۹ ^{cde} | ۵۳/۱۵±۱/۰۶ ^{cde} | ۲/۱۲±۰/۰۴ | ۹۰ | |
| ۴/۳۴±۰/۰۹ ^g | ۳۰/۹±۰/۶۹ ^f | ۳/۲۶±۰/۱۹ | ۱۸۳۷±۲۲۹/۸ ^b | ۱۰۱±۱۲/۵۸ ^b | ۹/۱۳±۰/۵۷ | ۳۰ | |
| ۴/۹۱±۰/۰۱ ^c | ۳۵/۰۲±۰/۱۲ ^d | ۲/۰۷±۰/۰۳ | ۴۷۵۸±۴۳/۱۳ ^a | ۲۶۱/۵±۲/۳۳ ^a | ۱۶/۴۳±۰/۱ | ۴۵ | ۱۰۰ |
| ۵/۶۴±۰/۰۳ ^{bcd} | ۴۰/۱۸±۰/۲۴ ^{bc} | ۰/۵۹±۰/۰۷ | ۱۰۱۲±۳۱۶/۷۸ ^{cd} | ۵۵/۶±۱۷/۳۹ ^{cd} | ۷/۰۷±۰/۰۷۹ | ۶۰ | درصد |
| ۴/۴۸±۰/۰۹ ^f | ۳۱/۹۴±۰/۶۸ ^c | ۲/۹۶±۰/۱۹ | ۷۲۳±۱۵۸/۳۹ ^{de} | ۳۹/۷۵±۸/۶۹ ^{de} | ۶/۳۴±۰/۳۹ | ۷۵ | |
| ۵/۵۶±۰/۰۲ ^d | ۳۹/۶۱±۰/۱۷ ^c | ۰/۷۵±۰/۰۴ | ۶۷۶±۷۳/۵۳ ^c | ۳۷/۱۵±۴/۰۳ ^c | ۲/۸۵±۰/۱۸ | ۹۰ | |

بحث

در مطالعه حاضر با رقیق کردن پساب پرورش ماهی سعی در تعیین میزان کارایی نانو سیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی در حذف نیترات و فسفات و به طور کلی تصفیه پساب قبل از ورود به منابع آبی شد. تأثیر میزان غلظت پساب‌های (۰، ۵۰ و ۱۰۰ درصد) بر روی میزان جذب فسفات، نیترات، با دوز بهینه جذب (۰/۵ گرم بر لیتر پساب) در طول دوره آزمایش اندازه‌گیری شد. ترکیبات معدنی دارای قابلیت مناسبی برای حذف این آلاینده‌ها از آب و پساب هستند. نتایج پژوهش‌های نشان داده است، که تعویض‌کننده‌های یونی معدنی در حالت طبیعی تنها به منظور حذف ترکیبات باردار مثبت مورد استفاده قرار می‌گیرند و تمایلی به حذف آنیون‌ها از سیستم‌های پرورشی از خود نشان نمی‌دهند (۲۰). در بررسی اثر تصفیه‌گری ترکیبات آلی دیگر مانند هیدروژل‌ها به منظور حذف آنیون‌های نیترات، نیتريت، فسفات و سولفات از پساب سیستم مدار بسته آبی‌پروری نتایج پژوهش‌های نشان داده است که این ترکیبات دارای خاصیت جذبی بالایی نسبت به این مواد بودند (کیوسیسی و کوفیناس، ۲۰۰۵).

در مطالعات کاهش میزان آلاینده از منابع آبی غلظت اولیه ماده آلاینده پارامتر مهمی برای غلبه بر نیروی بازدارنده انتقال جرم ماده بین فاز جامد و مایع است. راندمان حذف غلظت‌های مختلف پساب حاوی نیترات و فسفات در دوز بهینه ۰/۵ گرم بر لیتر از جذب با زمان تماس بهینه ۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۱ درصد حذف نیترات با افزایش دوز جذب نانو سیلیس اصلاح شده کاهش پیدا می‌کند، به طوری که با افزایش نانو سیلیس از ۰/۰۵ گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم بر لیتر میزان درصد حذف

نیترات و ظرفیت جذب کاهش یافت. همچنین این میزان جذب برای فسفات و ظرفیت جذب نیز کاهش یافت (شکل ۲). مهم‌ترین دلیل آن می‌تواند کاهش سطوح موجود بر روی جذب با افزایش غلظت نیترات و فسفات باشد. که می‌تواند به دلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین یون‌های نیترات و فسفات با جذب نانو سیلیس باشد. بر طبق نتایج جدول ۲، تأثیر مقادیر مختلف دوز جذب بر جذب نیترات و فسفات نشان داد که در مقادیر کم‌تر از دوز بهینه مقدار کارایی جذب نیترات و فسفات کاهش یافته است. در حالت عادی، سطح جذب دارای مکان‌هایی با طیف متراکمی از انرژی است.

یکی از دلایل کاهش میزان ظرفیت جذب در مقادیر بالاتر از حد بهینه، این است که در میزان دوز پایین جذب، تمامی مکان‌های سطحی به طور کامل در معرض جذب هستند و سطح جذب با سرعت بالاتری به حالت اشباع می‌رسد که در نهایت سبب افزایش ظرفیت جذب خواهد شد (۲۱). اما در مقادیر بالاتر، دسترسی مکان‌های جذب با انرژی بالا کاهش می‌یابد، مناطق با انرژی پایین‌تر توسعه زیادی می‌یابند و سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شوند. دلیل دیگر کاهش ظرفیت جذب در افزایش بیش از حد بهینه جذب، کاهش احتمال برخورد جذب با ماده جذب‌شونده است. این احتمال به دلیل تجمع و توده‌ای شدن جذب است که در نهایت، سبب کاهش ناحیه سطحی کل و افزایش طول مسیر پخش انرژی می‌شود (۲۲). کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرایند جذب و تجمع ذرات جذب به صورت توده‌ای در مقادیر بالای جذب است که منجر به کاهش نسبت سطح به حجم آن می‌شود (۲۳).

از زمان ۴۵ دقیقه مقداری از نیترات و فسفات جذب شده طی مرحله واجذب از جاذب جدا شده و از طرفی میزان جایگاه‌های فعال در دسترس کاهش می‌یابد (جدول ۳، شکل ۴). به‌همین دلیل درصد جذب تا حدی کاهش می‌یابد (سیلیویو و همکاران، ۲۰۱۰). پژوهش‌های فراوانی توسط پژوهش‌گران روی زمان تماس جاذب‌ها در حذف یون‌های نیترات و فسفات از پساب مزارع پرورش ماهی انجام شده است که بسیاری از آن‌ها زمان تماس بهینه برای رسیدن به شرایط تعادل در حذف یون‌های فلزی را کم‌تر از ۶۰ دقیقه عنوان کردند. جوانشیر و همکاران (۲۰۱۵)، در یک پژوهش، جاذب‌هایی را که برای حذف نیترات استفاده شده است و میزان تأثیرشان در جذب نیترات را بررسی کردند (۱۷). بر طبق نتایج این پژوهش، کربن فعال نارگیل اصلاح شده با کلرید روی و کربن فعال چوب نارگیل اصلاح نشده به‌ترتیب دارای جذب ۱۰/۲ و ۱/۷ میلی‌گرم در زمان دو دقیقه بوده‌اند. نانو تیوپ کربن برای جذب ۲۵ میلی‌مول در گرم در زمان یک دقیقه، دانه‌های کیتوزان دارای جذب ۹۰/۷ میلی‌گرم در گرم در ۲۴ دقیقه، ملاس چغندر قند دارای جذب ۱/۴ میلی‌مول در گرم در ۴۸ دقیقه و شلتوک برنج دارای ۱/۳ میلی‌مول در گرم در زمان ۴۸ دقیقه بوده‌اند. هافجانی و همکاران (۲۰۱۷)، نیز در مطالعه‌ای برای حذف نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوپچار و باگاس اصلاح شده پرداختند، نتایج نشان داد بالاترین میزان نیترات در شرایط آزمایشگاهی زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۲ گرم بر لیتر محاسبه گردید (۱۶). در مطالعه حاضر پس از استفاده از جاذب نانوسیلیس اصلاح شده با پوکه معدنی برای حذف میزان نیترات و فسفات پساب پرورش ماهی بعد از ۴۵ دقیقه مقدار ۸۶ درصد از میزان نیترات و فسفات موجود در پساب کاهش یافت.

چادھاری و ساها، کاهش میزان جذب در دوز بالاتر از حد بهینه را به علت هم‌پوشانی و انباشتگی جاذب دانستند. در کاربردهای واقعی باید کم‌ترین مقدار جاذب که قادر به پاسخ‌گویی به نیازها باشد انتخاب گردد. که این نتایج با نتیجه مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد و با افزایش دوز جاذب از میزان ۰/۵ گرم بر لیتر ظرفیت جذب نیترات و فسفات توسط جاذب نانوسیلیس اصلاح شده کاهش یافته است.

در مطالعه ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) با افزایش میزان جاذب، کارایی جذب افزایش یافت و در مقادیر ۰/۴ گرم بر لیتر ماده جاذب، کارایی جذب بین ۹۷-۹۸ درصد به دست آمد (۲۴). این افزایش جذب به دلیل افزایش جایگاه‌های قابل دسترس برای جذب است. دلیل افزایش نیافتن میزان کارایی جذب در مقادیر بالاتر از ۰/۴ گرم بر لیتر احتمالاً به دلیل واکنش‌ها و برهم‌کنش ذرات جامد در نتیجه تراکم است، که باعث کاهش سطوح قابل دسترس شد. در مطالعه حاضر نیز در میزان ۰/۵ گرم بر لیتر نانوسیلیس و تحت شرایط بهینه ۸۶ درصد از میزان نیترات و فسفات از پساب پرورش ماهی جذب شد در حالی که در مقادیر بالاتر از این مقدار راندمان حذف نیترات و فسفات کاهش یافت. وادیولان و همکاران (۲۰۰۵)، در مطالعه‌ای نشان دادند افزایش جرم جاذب منجر به کاهش ظرفیت جذب^۱ SDBS شد که دلیل آن نیز این است که میزان SDBS جذب شده روی هر واحد وزن جاذب کاهش می‌یابد که کاهش در مقدار ظرفیت جذب را با افزایش جرم جاذب سبب می‌شود، که با نتایج مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد (۲۵).

در پژوهش حاضر تا زمان ۴۵ دقیقه تمام جایگاه‌های فعال روی جاذب، اشغال نشده و در دسترس هستند. بنابراین، میزان بیش‌تری از یون‌های نیترات و فسفات را جذب می‌نماید. در حالی که پس

1- Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate

نتیجه گیری نهایی

از نتایج حاصل از این پژوهش می توان نتیجه گرفت که در مقادیر کم تر و بالاتر از دوز بهینه مقدار کارایی جذب نیترات و فسفات توسط نانوجاذب کاهش یافت. زیرا در دوز پایین جاذب، تمامی مکان های سطحی به طور کامل در معرض جذب هستند و سطح جاذب با سرعت بالاتری به حالت اشباع می رسد. اما در دوز بالاتر، دسترسی مکان های

جذب با انرژی بالا کاهش می یابد، مناطق با انرژی پایین تر توسعه زیادی می یابند و سبب کاهش q_e می شوند. کاهش q_e با افزایش مقدار جاذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان های جذب در طی فرایند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می شود و میزان حذف آلاینده را کاهش می دهد.

منابع

1. Ganizadehardi, G.H. 2008. Investigation of organic and nutrient removal from municipal wastewater in a continuous batch reactor and activated carbon granule medium. Master Thesis in Environmental Health, Department of Environmental Health, Tarbiat Modares University, Tehran. 92p. (In Persian)
2. Eskandari, M. 2011. Study of the feasibility and using of waste water in irrigation using nanotechnology [Dissertation]. Tehran: Academic Center for Education of Tarbiat Modares University. (In Persian)
3. Ebrahimi, A., and Najafpour, Gh. 2009. Recognizing dairy industry wastewater and study of its various biological purification methods. 3rd Specialized Conference on Environmental Engineering. Tehran: University of Tehran. (In Persian)
4. Hashemi, F., Godini, H., Shamskhoram Abadi, G.H., and Mansori, L. 2012. Evaluation of the adsorption efficiency of walnut green peel in removing phenol from aqueous solutions. Journal of Health and Environment, Scientific Research Quarterly of Iranian Scientific Society of Environmental Health, 7: 2. 265-276. (In Persian)
5. Kabir, M., Hoseini, S.A., Ghorbani, R., and Kashiri, H. 2018. In the removal of phosphate and nitrate from farm effluents, the efficiency of microalgae *Scenedesmus obliquus* Gomishan shrimp farming. Journal of Aquatic Ecology. 8: 8. 124-133. (In Persian)
6. Asgarihasani, M., Hedayati, S.A., Ghadermazi, A., Poladi, M., Zangiabadi, S., and Naghshbandi, N. 2017. Use of algal bioreactor to reduce the load of effluent from fish farms. Quarterly Journal of Animal Environment Eleventh Year, No. 3. (In Persian)
7. Abolhasani, M., Hosseini, S.A., Ghorbani, R., and Vinse, A. 2015. Removal of phosphate and nitrate from municipal effluent by algal cultivation and production of algae biomass *Scenedesmus obliquus*. Journal of Aquatic Ecology. 5: 4. 31-33. (In Persian)
8. Azarm, L., Javadzadeh, N., and Jalilzadeh, J. 2019. Investigation of nitrate and phosphate uptake ability from the effluent of hydrothermal fish ponds in Khuzestan province by *Chlorella vulgaris* microalgae. Journal of Animal Environment, Twelfth Year, No. 2. (In Persian)
9. Javanshir, A., and Jandaghi, M. 2008. Investigation of the ability of *Anodonta signa* bivalves to reduce nitrate and phosphate concentrations in both open and closed systems. Journal of Water and Wastewater. Issue 66. (In Persian)
10. Heydari, F., Yadgarian, L., and Salimi, L. 2019. Evaluation of the ability of Scallop Bivalvia: Pectinidae: in the biological treatment of shrimp farms in Goater Bay, Chabahar. Oceanography, 10: 37. 23-31. (In Persian)

11. Martínez, M.E., Sánchez, S., Jiménez, J.M., El Yousfi, F., and Muñoz, L. 2000. Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by the microalga *Scenedesmus obliquus*. *Bioresour. Technol.* 73: 3. 263-72.
12. Shokohsaljoghi, Z., Melkpor, A., Rafii, G.H., Imani, A., and Bakhtiari, M. 2010. Removal of nitrite and nitrate contaminants from the effluent of closed aquaculture system by modified bentonites. *Journal of Water and Wastewater*, No. 2. (In Persian)
13. Norisepehr, M., Karimian, K., Ghahremani, A., Zarabi, M., and Jafarina, M. 2012. Evaluation of the efficiency of crude mineral pumice and its modified form using hydrogen peroxide in removing excess fluoride from aqueous solutions. *Journal of Health.* 4: 1. 31-46. (In Persian)
14. Elhami, Sh., Saghakvaz, M., and Rahbar, N. 2020. Removal of phosphate from water and effluent using *Sepia* internal skeleton powder (squid) as a natural adsorbent, *Journal of Water and Wastewater*, 31: 5. 155-140. Doi: 10.22093 / wwj.2020.207894.2948. (In Persian)
15. Haghshenas, M.M.J., and Ghobadina, M. Investigation of reducing the concentration of nitrate and phosphate in water of fish farms using sugar beet, chopped forage corn and wheat husk. *Natural Environment, Iranian Journal of Natural Resources*, 70: 3. 541-548. (In Persian)
16. Hafshejani, L.D., Hooshmand, A., Naseri, A.A., Mohammadi, A.S., Abbasi, F., and Bhatnagar, A. 2016. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 95:101-111. Doi:10.1016/ j.ecoleng. 2016.06.035.
17. Javanshir, A., and Jandaghi, M. 2015. Evaluation of phosphate and nitrate removal capacity of *Anodontocygna* (unionidae) in open and closed systems. *Journal of Water and Wastewater*, 66: 25-33.
18. Abedi Coupayee, J., Mousavi, F., and Ferasati, M. 2012. The use of Nano-adsorbents plants in order to remove nitrate from aqueous solutions. *Journal of Research in Water Resources* 3: 28-38. (In Persian)
19. Bina, B., Amin, M.M., Rashidi, A.M., and Pourzamani, H. 2013. Evaluation of the efficiency of single-walled, multi-walled and carbon hybrid nanotubes in removing benzene and toluene from aqueous solutions. 24: 3. 12-21. (In Persian)
20. Soleimani, M., Ansari, A., Haj Abbassi, M.A., and Abedi, J. 2008. "Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters." *Journal of Water and Wastewater*, 67: 18-26. (In Persian)
21. Chen, A.H., Liu, S.C., Chen, C.Y., and Chen, C.Y. 2008. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, 154: 3. 184-191.
22. Yang, H., Tang, Y., and Zou, S. 2014. Electrochemical removal of surfactants from Pt nanocubes. *Journal of Electrachemistry Communications*, 38: 134-137.
23. Özacar, M., and Sengil, I.A. 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Journal of Bioresource Technology*, 96: 7. 791-795.
24. Zhang, Z., and Deng, Y. 2009. Investigation on rapid degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) under microwave irradiation in the presence of modified activated carbon powder with ferrous sulfate. *Journal of Desalination*, 249: 3. 1022-1029.
25. Vadivelan, V., and Kumar, K.V. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 1. 90-100.