الإزالة الحيوية للنترات من المياه باستخدام مفاعل الكربون المحبب النشط

Biological removal of nitrate from water using granulated activated carbon (GAC) reactor

حسين رمضان ديهوم [1] ، عبد السلام إبراهيم رفيدة [2]، عمر الطاهر شيتة[3]
[1]قسم الأحياء، كلية التربية، الجامعة الأسمرية الإسلامية، زليتن، ليبيا
[2]كلية التقنية الطبية، جامعة طرابلس، طرابلس، ليبيا
[3]مركز بحوث التقنيات الحيوية، الطويشة، طرابلس، ليبيا
hrd 00218925379484 @ gmail. com*

ملخص البحث: Abstract

هدفت هذه الدراسة إلى التعرف على الإزالة الحيوية للتركيزات العالية من النترات في بعض مصادر المياه بمدينة زليتن، باستخدام التقنيات الحيوية البيئية الحديثة، لاختبار الطريقة الحيوية لإزالة النترات من المياه، وذلك بمعالجة المياه الملوثة باستخدام وحدات معالجة معملية Bioreactors صممت خصيصا لمثل هذه التقنيات، وتعمل تحت نظام التدفق الحيوي العمودي Vertical Flow (VFB) Biofilter مع استخدام مواد ساندة مثل الكربون النشط المحبب granulated activated carbon (GAC) ، كمواد ساندة لنمو البكتيريا وتكوين الأشرطة الحيوية الدقيقة Biofilm داخل وحدات المعالجة والتي تقوم بعملية الدنترة الحيوية (Biodenitrification) وفقد النترات في صورة غازات نيتروجينية، حيث أضحى تلوث المياه بالنترات من المشاكل البيئية المتكررة والمتنامية على مستوى العالم وفي ليبيا خاصة، ولتزايد خطر التلوث النتراتي على الصحة العامة والبيئة المحيطة وللحاجة المتزايدة لمصادر المياه النظيفة لمواصلة التنمية المستدامة كانت هذه الدراسة.

و أظهرت نتائج تطبيق وتشغيل وحدات المعالجة الحيوية المعملية وتحليل عينات المياه المعالجة كفاءة إزالة عالية للنترات بنسبة 94.7% في وحدة المعالجة [1]، والتي لقحت بالمعلق البكتيري، وإمداد الوحدة بمصدر للطاقة على هيئة سكر الجلوكوز، وكفاءة إزالة للنترات بنسبة 13.3 % في وحدة المعالجة [2]، مع عدم تلقيح الوحدة بالمعلق البكتيري.

ومن نتائج التجارب المعملية السابقة نلاحظ أن الطريقة الحيوية تعتبر طريقة مثالية وفعالة في إزالة النترات من المياه الملوثة، وأن المادة الساندة الكربون النشط المحبب (GAC) تعتبر مواد ساندة مثالية لنمو وتكوين الأشرطة الحيوية الدقيقة Biofilm، وأن تلقيح الوحدات المعملية بالبكتيريا أمرا ضروريا بالرغم من إمكانية نمو وتكوين الأشرطة الحيوية الدقيقة من الكائنات الحية الدقيقة المتواجدة في البيئة الطبيعية Microbiota والمحتمل تواجدها في كثير من مصادر المياه.

الكلمات المفتاحية: (النترات (NO_3^-) ، الكربون المحبب النشط (GAC)، الدنترة الحيوية (Biodenitrification)، التدفق الحيوي العمودي (VFB) ، الأشرطة الحيوية الدقيقة Biofilm).

1. المقدمة: Introduction

تحتوي المياه الطبيعية على تركيزات متفاوتة من الكاتيونات والأنيونات، ويعد أيون النترات (NO_3^-) من الأيونات الشائعة في المياه الطبيعية وهي أكثر الصور الكيميائية المتأكسدة لعنصر النتروجين في الطبيعة، ونتيجة لأن أيون النترات يحمل شحنة سالبة فإنه لا يدمص على غرويات التربة المحملة بشحنة سالبة وبذلك يكون عرضة للفقد بالغسيل مع مياه الري أو مياه الأمطار (الغرياني، 2002)، ونشأ تلوث مصادر المياه بالنترات نتيجة للنشاط الإنساني المتزايد خلال النصف الأخير من القرن الماضي، بسبب إزالة الغطاء النباتي الطبيعي، وزيادة عدد المواشي، والاعتماد على نظام البيارات في التخلص من مياه الصرف الصحي والصناعي، والتسرب من شبكات مياه الصرف الصحي التالفة، والتسميد النتروجيني المكثف للمحاصيل الزراعية، وإذابة الغازات النتروجينية بالجو والتي تصل إلى المياه السطحية والتربة في صورة نترات، وارتفاع تركيز النترات في إمدادات المياه عن الحدود المسموح بها محليًا وعالميًا (45 ملجم/لتر نترات) يعتبر سامًا للكائنات الحية (المواصفات القياسية الليبية رقم (82) لمياه الشرب، 1992)، ويَعتبر علماء التلوث أن أيون النترات (NO_3^-)، من الأيونات السامة والملوثات الخطيرة رغم أهميتها الكبيرة بالنسبة لنمو النباتات، وأنها أيونات غير مرغوب فيها، وذلك للدور الفعال الذي تلعبه في تلوث المياه وما تسببه من أضرار على الصحة العامة، حيث يتفق علماء الفسيولوجيا والأطباء والبيطريون على سمية أيون النترات (NO_3^-) للإنسان والحيوان مسببة عدة أمراض من أهمها مرض ازرقاق الأطفال (Methemoglobinemia)، والتعرض للأورام السرطانية كأورام الجهاز الليمفاوي، وأورام الجهاز البولي وأورام المعدة، وكذلك أضرار على حيوانات المزرعة كنقص إنتاج الحليب ونقص عام في معدل النمو والوزن والإجهاض وأخيرا النفوق، وأخطار بيئية بما يعرف بظاهرة الإثراء الغذائي (Eutrophication) وتلوث المسطحات المائية.

ففي دراسة لتقييم مياه بعض الآبار القريبة من مكبات المجاري بمدينة بني وليد، حيث بينت الدراسة أن تركيز النترات قد تراوح بين 103 – 124ملجم/لتر، وكانت ما نسبته 27% من العينات التي شملتها الدراسة قد تجاوزت الحد الأقصى المسموح به للملوث في مياه الشرب (الغواري والضراط، 2015)، كما أوضحت دراسة أخرى لمراقبة تركيز النترات في المياه الجوفية لستة مناطق ضمن حوض بنغازي، أن 31% من عينات الآبار الضحلة تجاوز تركيز النترات بها 45 ملجم/لتر، بينما الآبار العميقة التي تجاوزت 45 ملجم/لتر كانت نسبتها 5.4% (Emnisy and Hasheem, 2012)، كما أوضحت دراسة تحليلية لتلوث المياه الجوفية بأيوني النترات والنتريت في آبار شعبية مزدة، أن تركيز أيون النترات لمياه جميع الآبار تتراوح بين 0.79 – 321.15 ملجم/لتر، وأن 31.81 % من إجمالي العينات تجاوز تركيز النترات بها الحد الأقصى للملوث (الوكواك، 2006).

ومع التطور العلمي في الحقبة الراهنة تطورت التقنيات الحديثة كاستخدام التقنيات الحيوية البيئة بواسطة عملية الدنترة الحيوية (Biodenitrification) لإزالة النترات من المياه للتخلص من مثل هذه الملوثات، حيث تلعب الكائنات الحية الدقيقة دورا فعالاً في مثل هذه التقنيات وذلك بتكييف نفسها وتواجدها في مجموعات كتل حيوية (Biomass) وأشرطة رقيقة حيوية (Biofilms) لصقة بمواد ساندة تنمو عليها داخل وحدات تصمم خصيصا لمثل هذه التقنيات، وذلك للتخلص من التركيزات العالية للنترات في المياه الصالحة للشرب أو في مياه الصرف الصحي والصناعي (Rittmann and McCarty, 2001)، والدنترة الحيوية هي اختزال متباين للنترات والنتريت إلى نتروجين غاز بالدرجة الأولى، والنتريت والنترات تكون قابلة للإلكترون المستخدم في الطاقة المولدة، والدنترة تتقدم أو تسير في نمط تدريجي حيث تختزل النترات في شكل تسلسلي إلى نيتريت NO_2^- وأكسيد نيتريك NO وأكسيد نيتروز N_2O ثم إلى نتروجين غاز N_2، ولكل خطوة إنزيمها الخاص (Rittmann and McCarty, 2001)، وأن الدنترة الحيوية يمكن بلوغها إما في الوحل النشط أو في نظام (Biofilm) في وحدات المعالجة (Vrtorse and Ros, 2006)، ومن خصائص المواد الساندة للكتلة الحية أن تكون صلبة وعديمة الذوبان في الماء وغير قابلة للتفسخ والتحلل الكيميائي ومقاومة للاحتكاك، وهي في أشكال دائرية أو محببة، ويستخدم الكربون النشط المحبب (GAC) وهي حبيبات بقطر 1.5 مم، وبمساحة سطحية 500 – 2000 م^2 /جم، ونصف قطر مسام 10–28 أنجستورم وبحجم مسام 0.3 – 0.7 سم^2/جم (Vrtorsek Rittmann and McCarty, 2001 ; and Ros, 2006)، كما تؤثر المغذيات والعوامل البيئية على بكتيريا الدنترة ومن ثم تؤثر تأثيراً فعالاً على سير تفاعل فقد النترات على صورة نتروجين غاز، ويستعمل الإيثانول أو الميثانول أو حمض الخليك أو الجلوكوز كمصدر للطاقة لنمو البكتيريا وهي الأكثر استعمالا كمصدر للكربون لنمو الكائنات الحية الدقيقة بوحدات المعالجة المعملية (Elliott and Zazoali, 2013)، ففي دراسة لتقدير كفاءة إزالة النترات في المختبر لوحدة معالجة (Biofilm) باستخدام الجلوكوز كمصدر خارجي للكربون، فقد تم الحصول من خلال هذه الدراسة على كفاءة إزالة عالية للنترات تصل الى نسبة حوالي 90-99 % (Chevron *et al*., 2007)، وفي دراسة أخرى لإزلة النترات من المياه الملوثة بالمعالجة الحيوية، وبتلقيح الوحدة المعملية بكتيريا *Azospira sp. OGA* 24 والتي عزلت من نهر

Sarno بايطاليا، بينت الدراسة إزالة حوالي 90% من النترات الملوثة للمياه (Rossi *et al.*, 2014) ، وفي دراسة أخرى باستخدام الكربون النشط الحبيبي (GAC) كمادة ساندة للمادة الحية، واستعمال الإيثانول كمصدر للكربون والطاقة لمعالجة المياه الملوثة بالنترات، حيث حققت التجربة كفاءة إزالة عالية للنترات من المياه بنسبة 94 % (Godini *et al.*, 2012).

ولتزايد خطر التلوث النتراتي على الصحة العامة والبيئة ونتيجة للحاجة المتزايدة لمصادر المياه النظيفة لمواصلة التنمية المستدامة كانت هذه الدراسة والتي تهدف الى:

1- التخلص الحيوي من التركيزات العالية للنترات في المياه باستخدام التقنيات الحيوية مثل استخدام الدنترة الحيوية (Biodenitrification).

2- اختبار كفاءة بعض المواد الساندة مثل الكربون النشط الحبيبي (GAC) لنمو الأشرطة الدقيقة الحيوية Biofilms، التي تقوم بعملية الدنترة الحيوية داخل وحدات تعمل تحت نظام التدفق الحيوي العمودي (VFB).

3- استخدام تقنيات جديدة مبتكرة لفحص الطريقة الحيوية لإزالة النترات من إمدادات المياه لمواجهة مشاكل الندرة المائية ولحماية البيئة والرفع من كفاءة استعمال المياه في الأنشطة الاقتصادية والاجتماعية.

2- مشكلة الدراسة:

تعتبر المياه الملوثة بالنترات سامة للإنسان والحيوان مسببة عدة أمراض أهمها ما يعرف بمرض ازرقاق الأطفال (Methemoglobinemia)، وكذلك التعرض للأورام السرطانية كأورام الجهاز الليمفاوي (Non-Hodgkin's Lymphoma)، وأورام المعدة (Gastric Cancer)، وأورام الجهاز البولي والبروستات (Prostate and Bladde Cancer)، والتشوه الخلقي للأجنة، وكذلك أضرار على حيوانات المزرعة كنقص إنتاج الحليب ونقص عام في معدل النمو والوزن والإجهاض وأخيرا النفوق، وبالإضافة للآثار الصحية للنترات السابقة الذكر، فإن استعمال تركيزات عالية من النترات أعلى بكثير من احتياجات النباتات المزروعة لأغراض الري الزراعي وخاصة عند زراعة محاصيل الخضروات والتي تحتاج إلى التسميد المكثف وفي حالة النفاذية العالية للتربة، قد ينتج عنه آثار بيئية سلبية تتمثل في تعرض خزانات المياه الجوفية العليا للتلوث بالنترات التي قد تنتقل لهذه الخزانات مع مياه الصرف الرأسي الناتجة عن الري الدائم وهطول الأمطار، و تتجمع النترات بمستويات ملحوظة في أنسجة النباتات، حيث تمتص النباتات أيون النترات ضمن المحاليل الغذائية بالتربة، وفي بعض الأحيان تكون سرعة امتصاص النبات للنترات أعلى من معدل تحولها إلى مركبات حيوية داخل النبات مما يؤدي إلى تخزينها في بعض أجزاء النبات، وبذلك تصل إلى الإنسان والحيوان نتيجة التغذية على هذه النباتات، ولزيادة خطر التلوث النتريتي للمياه، ولتنامي مشكلة تلوث مصادر المياه فانه لا مفر من معاجة مصادر المياه الملوثة ببعض الطرق الحديثة مثل الطرق الحيوية، ومن هذا المنطلق تم صياغة اشكالية هذا البحث في التساؤلات الآتية:

1- هل طريقة الدنترة الحيوية، طريقة فعالة ومثالية لازالة النترات من المياه الملوثة؟

2- مدى كفاءة طريقة الدنترة الحيوية في ازالة النترات الملوثة للمياه؟

3- فرضيات الدراسة:

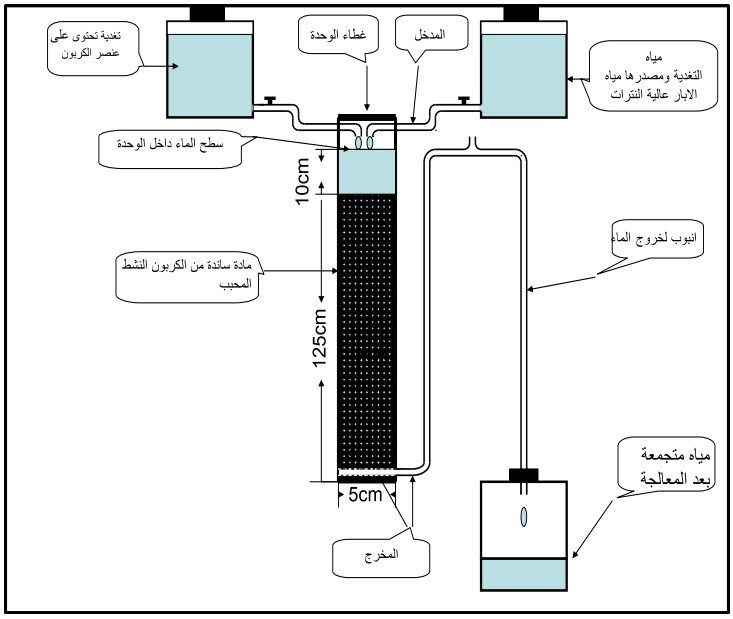
بناء على ما ذكر في مشكلة البحث فإنه من الممكن تحديد الفرضية المتعلقة بهذه المشكلة، وهي أن الدنترة الحيوية طريقة فعالة لازالة النترات الملوثة للمياه، وذلك باستخدام الكائنات الحية الدقيقة والتي تعمل على اختزال ايون النترات الذائب في الماء الملوث وتحويله الى غازات نيتروجينية، وذلك بتنميتها عل بعض المواد السامدة مثل الكربون المحبب النشط داخل وحدات معالجة تصمم خصيصا لمثل هذه التقنيات.

4. مواد وطرق البحث: Materials and Methods

أجريت هذه الدراسة علي مياه أحد الآبار الجوفية ذات التركيزات المرتفعة من النترات كمصدر من مصادر المياه المتوفرة للاستخدام البشري في منطقة زليتن، وتمت معالجة المياه الملوثة بالنترات باستخدام وحدات معالجة معملية حيوية Bioreactors.

1.4 تصميم وإعداد وحدات المعالجة المعملية: Bioreactors Set-up and Design

تم تصميم وحدتين معمليتين، كل منهما في صورة عمود اسطواني الشكل بطول 135 سم، وقطر 5 سم مقفل تماما، أي تعمل تحت النظام اللاهوائي (Anaerobic)، حيث وضع داخل وحدتي المعالجة [1] ، [2] الكربون النشط المحبب (GAC) كمادة ساندة للكتلة الحيوية، بقطر حبيبات 1.5مم، بسمك 115 سم، ومغطاة بطبقة من الماء بسمك 10 سم، كما في الشكل (1)، والوحدتين كانتا تعمل تحت زمن احتفاظ هيدروليكي ثابت (HRT) يساوى 1.33 يوم (بتدفق ثابت = 2 لتر/يوم) عند درجة حرارة الغرفة، مع تلقيح الوحدة [1] بالمعلق البكتيري وإضافة المغذيات (مصدر الكربون في صورة سكر الجليكوز)، وعدم تلقيح الوحدة [2] بالمعلق البكتيري وبدون إضافة المغذيات.



شكل (1): رسم تخطيطي مقطعي لوحدتي المعالجة المعملية Bioreactors .

2.4 إعداد وتنمية البكتيريا المستعملة في التجارب:

تم تنمية البكتيريا دون التركيز على نوع معين من البكتيريا، وكان مصدر البكتيريا من الرواسب المائية لبحيرة سد وادي كعام في المنطقة قيد الدراسة، وذلك بالتحضين مع كمية من مياه الآبار الملوثة بالنترات بنسبة (1 كجم رواسب مائية الى 6 لتر من المياه الملوثة بالنترات)، وإمدادها المستمر بالمغذيات اللازمة كمصدر للطاقة والكربون في صورة سكر جلوكوز بمعدل (360 ملجم/لتر)، والتحريك المستمر للخليط لمدة تحضين 12 يوم، وذلك لضمان نمو وتكاثر جيد لجميع أنواع البكتيريا اللاهوائية التي يمكن استخدامها في وحدات المعالجة، ثم تلقيح وحدة المعالجة المعملية [1] باللقاح البكتيري المحضر.

3.4 طرق التحليل: Analytical Techniques

- تم تقدير درجة التفاعل (pH) لعينات المياه بواسطة جهاز (Jen Way 3310, pH Meter)،
- وتم تقدير النترات الذائبة (NO_3^-) باستخدام تقنيات التحليل الطيفي بواسطة جهاز (Jen Way 6305, UV).
- وتقدير الكربون العضوي الكلى الذائب باختبار Spectrophotometer بجهاز (HacH DR LANGE X500 10N).
- تقدير تركيز الأكسجين الذائب (DO) بجهاز HANNA instrument HI 9142 Dissolved Oxygen Meter، 10N 5
- وتم تقدير الكبريتات الذائبة في عينات المياه المجمعة بالطريقة الوزنية.

- وتم تقدير بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* في المستخلص المائي المحتوى على الأشرطة الحيوية الرقيقة (Biofilm) والمتكونة على المواد الساندة الموجودة داخل وحدة المعالجة معملية بطريقة المرشحات الغشائية.

- وتم تقدير البكتيريا المختزلة للكبريتات (SRB): داخل أشرطة Biofilm المتكونة على المواد الساندة في كل وحدة معالجة، بطريقة اختبار (SRB - BART™) والمنتج من قبل شركة HACH الكندية.

4.4 تجميع العينات من وحدات المعالجة: Sampling Procedure from Reactors

تم تجميع عينة واحدة من مياه التدوير قبل ضخ المياه المراد معالجتها داخل وحدتي المعالجة لكل من وحدتي المعالجة للتعرف على إمكانية استهلاك النترات خلال فترة التدوير والتي تعطى مؤشرا على تواجد ونمو جيد للبكتيريا اللاهوائية داخل وحدات المعالجة.

و ثم تجميع عينات من المياه الداخلة والخارجة من وحداتي المعالجة بمعدل كل خمسة أيام لتقدير النترات والرقم الهيدروجيني، وبمعدل كل عشرة أيام لتقدير تركيز الكربون العضوي الكلي، وذلك خلال فترة التشغيل والتي استغرقت حوالي شهرين متتاليين.

وتم تجميع عينات من رواسب وحدات المعالجة المتمثلة في الأشرطة الرقيقة الحيوية المتكونة داخل وحدتي المعالجة، لتقدير والتعرف على نوع البكتيريا المكونة للأشرطة الرقيقة الحيوية المستهلكة للنترات داخل وحدة المعالجة: (مثل بكتيريا *Pseudomonas aeruginosa* ، والبكتيريا المختزلة للكبريتات (*SRB*)).

5 . النتائج والمناقشة: Results and Discussion

1.5 وحدة المعالجة الحيوية المعملية: Bioreactor [1]

وتحتوى هذه الوحدة على المادة الساندة للكتلة الحيوية الكربون النشط المحبب (GAC)، مع تلقيح الوحدة بالمعلق البكتيريا المحضر واستعمال الجلوكوز كمصدر خارجي للكربون والطاقة.

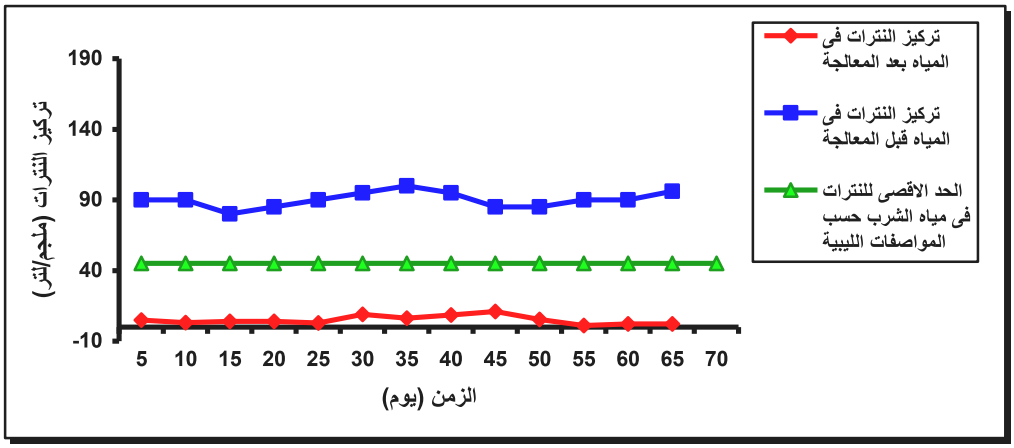
1.1.5 تركيز النترات في المياه المعالجة بوحدة المعالجة المعملية [1]

Concentration of Nitrate in Water after Treatment by Bioreactor

من خلال الجدول (1) والشكل (2) نلاحظ انخفاض تركيز النترات إلى 2.3 ملجم/لتر أثناء عملية التدوير والتي استمرت 12 يوم متتالية دون ضخ المياه المراد معالجتها، ويفسر هذا الانخفاض نتيجة لتكاثر البكتيريا المستهلكة للنترات (Denitrifying) المتواجدة خلال فترة تدوير مياه البئر ، كما تشير الدراسات أن نظام (Biofilm) ممكن تكوينه من الكائنات الحية الدقيقة المتواجدة في البيئة الطبيعية (microbiota) Moreno *et al*, (2005) ، وهذه النتيجة تعطى مؤشرا على تواجد ونمو البكتيريا اللاهوائية داخل وحدات المعالجة وإمكانية إزالة النترات من المياه، ثم حدوث انخفاض تدريجي وسريع لتركيز النترات بعد ثلاثة أيام من بداية تشغيل وحدة المعالجة ، وبعد العينة الثالثة أي بعد خمسة أيام فقط من المعالجة حيث وصل تركيز النترات إلى اقل بكثير من الحد الأقصى للملوث (المواصفات الليبية لمياه الشرب، 1992)، وهذه النتائج تدل على نجاح عملية المعالجة في هذه الوحدة للتخلص من التركيزات المرتفعة للنترات، وان عملية الإزالة زادت فاعليتها مع مرور فترة وجيزة من الزمن، وهذا يعنى أن الكربون النشط المحبب مادة ساندة مثالية لنمو وتطور الكائنات الحية الدقيقة داخل الأشرطة الحيوية الرقيقة (Biofilms)، وأن الكفاءة الكلية لإزالة النترات في هذه الوحدة بلغت 94.7% خلال فترة التشغيل، عند زمن الاحتفاظ الهيدروليكي (HRT) يساوى 1.33 يوم (بتدفق ثابت = 2 لتر/يوم) وهى تتوافق مع كثير من الدراسات، فقد تحصل (Vrtovsek and Ros, 2006) على كفاءة 99% لإزالة للنترات مع استخدام الأسيتات كمصدر للكربون والطاقة واستخدام خليط من (PVC, PAC) كمادة ساندة لتكوين (Biofilms)، وتتفق مع الدراسة التي قام بها (Pekdemir *et al.*, 1998)، باستخدام برج بطول 100 سم وبقطر 2.5 سم، مع الكربون النشط كمادة ساندة، والايثانول كمصدر للكربون، فتحصل على إزالة نترات 95%.

جدول (1): تركيز النترات (NO_3^-) وقيم (pH) ونسبة إزالة النترات في المياه المعالجة بالوحدة المعملية [1].

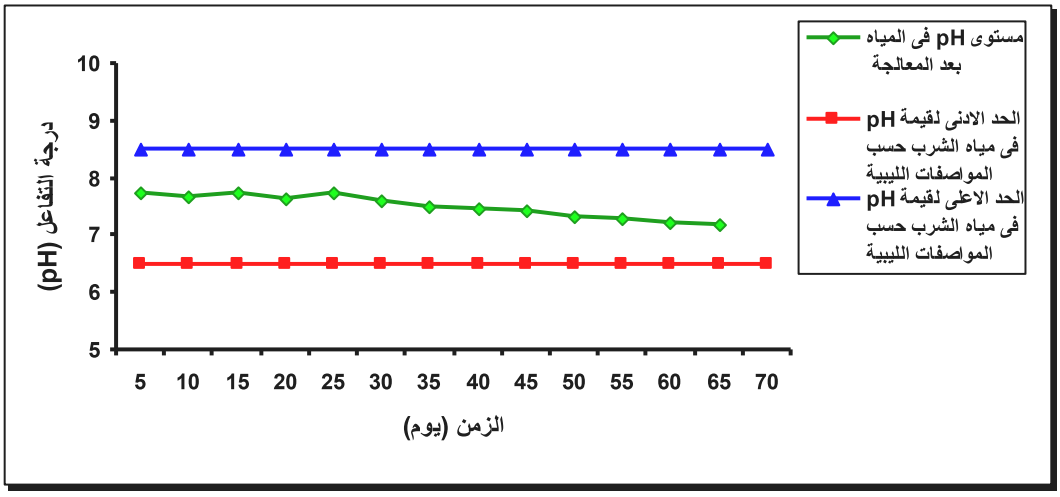
العينة*	الزمن (يوم)	تركيز النترات بالبئر قبل المعالجة (mg/l)	تركيز النترات بعد المعالجة (mg/l)	الرقم الهيدروجيني (pH)	نسبة إزالة النترات (%)
1	0	126.7	2.3	7.77	98.2
2	1	120	35	7.62	70.8
3	5	93	5	7.56	94.6
4	10	86	3	7.47	96.5
5	15	90	4	7.50	95.6
6	20	94	3.9	7.65	95.9
7	25	100	2.9	7.75	97.1
8	30	100	9	7.60	91
9	35	90	6.2	7.50	93.1
10	40	85	8.6	7.48	89.9
11	45	100	11	7.43	89
12	50	100	5.4	7.32	94.6
13	55	104	1.2	7.30	98.8
14	60	100	2.3	7.21	97.7
15	65	96	2.1	7.20	97.8



شكل (2): تركيز النترات في المياه قبل وبعد المعالجة بالوحدة [1].

2.1.5 الرقم الهيدروجيني (pH) في مياه وحدة المعالجة: pH in Water after Treatment in reactor [1]

من خلال الجدول (1) والشكل (3) نلاحظ أن قيم (pH) تميل إلى الارتفاع نحو التعادل لكل العينات بعد المعالجة بهذه الوحدة، وأن هذه القيم في المدى المقبول في مياه الشرب (المواصفات الليبية لمياه الشرب، 1992)، وأن تواجد قيم pH في هذا المدى يقلل من تراكم متوسطات الدنترة الغير مرغوب فيها في المياه كالنيتريت السام(Rittmann and McCart, 2001)، وهذه التجربة تتفق مع دراسة لاختبار كفاءة إزالة النترات وتراكم النيتريت مع متغير pH والتلقيح بكائنات أوحال الفضلات، حيث بينت أن أقصى رد فعل لقيم pH كانت عند 7 – 7.7، والحصول على كفاءة إزالة للنترات بنسبة 99%، وتراكم للنيتريت صفر تقريبا (Wang *et al.*, 2009).



شكل (**3**): قيم درجة التفاعل (**pH**) في المياه قبل وبعد المعالجة بالوحدة **[1]**.

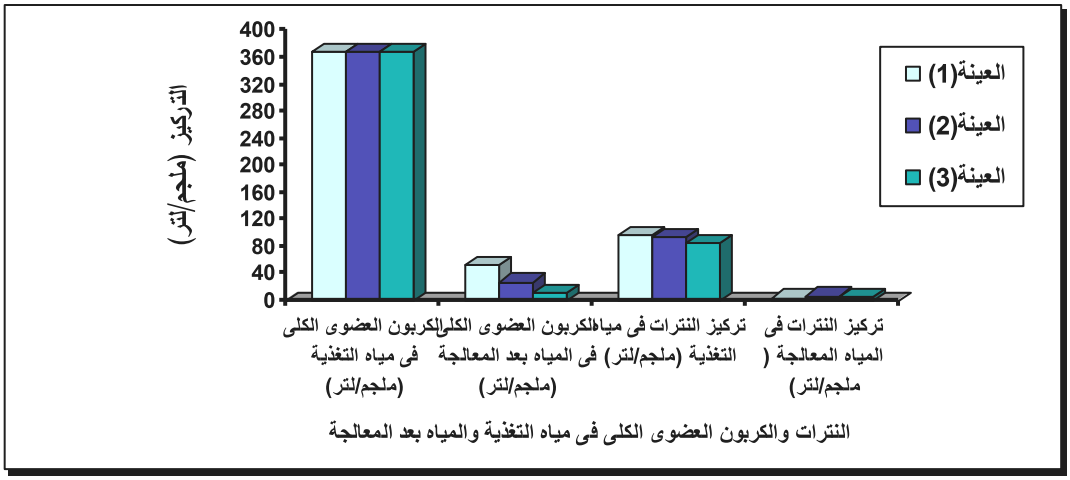
3.1.5 نسبة استهلاك الكربون إلى النترات: (C/NO_3^- ratio) في الوحدة [1]

Ratio Consumption of $C:NO_3^-$ (C/N ratio) in Bioreactor [1]

من خلال الجدول (1) ، (2) والشكل (4)، نلاحظ أن إضافة عنصر الكربون كان تقريبا ضعفي تركيز النترات في الماء ، وأن نسبة استهلاك الكربون الى استهلاك النترات في وحدة المعالجة كانت C/NO_3^- ratio = 3.2، والذي أمكن التخلص من النترات الملوثة للماء وبكفاءة عالية، وتتفق هذه الدراسة مع نتائج الدراسة التي تحصل عليها Vrtovsek and Ros, (2006)، حيث بينت الدراسة أن نسبة استهلاك النترات إلى الكربون بوحدة المعالجة كانت C/NO_3^- ratio = 3.7.

جدول (**2**): تركيز الكربون العضوي الكلى للمياه قبل وبعد المعالجة بالوحدة **[1]**.

العينة *	الكربون العضوي الكلى في مياه التغذية (mg/l)	الكربون العضوي الكلى في مياه البئر (mg/l)	الكربون العضوي الكلى في المياه بعد المعالجة (mg/l)	نسبة استهلاك الكربون العضوي الكلى داخل وحدة المعالجة
1	325	43.20	52	85.9
2	325	43.20	27	92.7
3	325	43.20	12	96.7



شكل (**4**): تركيز النترات والكربون العضوي الكلى في المياه قبل وبعد المعالجة بالوحدة **[1]**.

4.1.5 نوع البكتيريا الفعالة في إزالة النترات في وحدة المعالجة :Type of Bacteria in Bioreactor [1]

من خلال الكشف عن البكتيريا المختزلة للكبريتات (SRB) في رواسب الكتلة الحيوية بوحدة المعالجة، نلاحظ هيمنة البكتيريا المختزلة للكبريتات (SRB) على نسيج Biofilm، حيث تشكلت حوالي 7 × 10^5 خلية كوحدة مكونة للمستعمرة (CFU)/ 10مل من رواسب الكتلة الحيوية بوحدة المعالجة، وذلك بسبب تفضيل بكتيريا اختزال الكبريتات للنترات قبل الكبريتات بالرغم من أن تركيز الكبريتاتكان مرتع بتركيز 470 ملجم/لتر في مياه المصدر قبل المعالجة، وتشكلت حوالي 10^2 خلية كوحدة مكونة للمستعمرة (CFU)/10 مل لتر من رواسب نسيج Biofilm في وحدة المعالجة من بكتيريا*Pseudomonas aeruginosa* الأكثر شيوعا لإزالة النترات، حيث تتفق هذه التجربة مع البحث الذي قام به (Gomez *et al*, 2003) ، حيث عزلت خمس أنواع من بكتيريا الدنترة من نسيج (Biofilm)، وكل من بكتيريا النترات والبكتيريا المختزلة للكبريتات كانت موجودة في رواسب Biofilm، وفى دراسة أخرى باستعمال النظام الميكروبي لإزالة النترات من الماء الصالح للشرب، اتضح أن جنس بكتيريا *Pseudomonas* سيطر على نماذج كتلة (Biofilm) في وحدات المعالجة المعملية(Reising, 1996)، وهو ما يتعارض مع نتائج هذه الدراسة التي بينت أن البكتيريا المختزلة للكبريت هي المهيمنة على نسيج الكتلة الحية بوحدة المعالجة.

2.5 وحدة المعالجة المعملية: Bioreactor [2]

وتحتوى هذه الوحدة على المادة الساندة للكتلة الحيوية الكربون النشط المحبب (GAC)، وبدون تلقيح بكتيري للوحدة وبدون إضافة المغذيات.

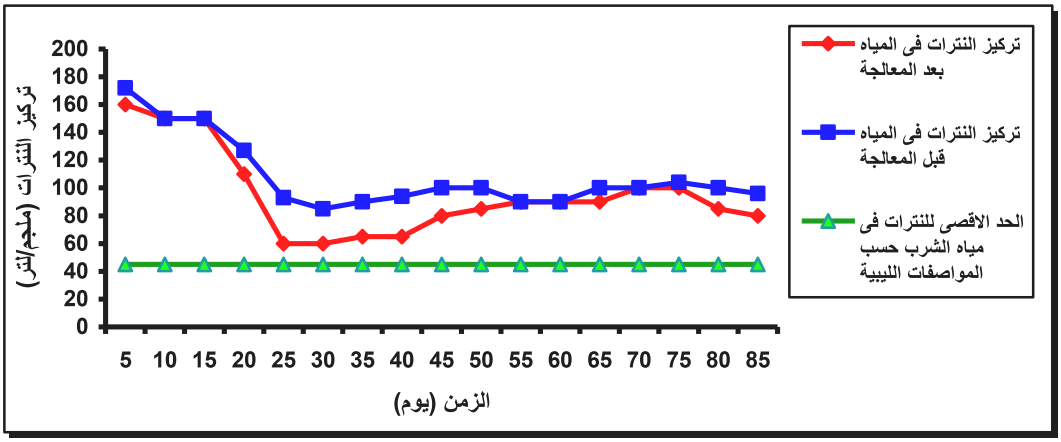
1.2.5 تركيز النترات في المياه المعالجة بوحدة المعالجة :

Concentration of Nitrate in Waters after Treatment in Reactor[2]

ومن خلال النتائج المتحصل عليها فى الجدول (3) والشكل (5) نلاحظ انخفاض طفيف في تركيز النترات خلال الأيام الأولى لعملية المعالجة، ويفسر هذا الانخفاض نتيجة لتكاثر البكتيريا المستهلكة للنترات (Denitrifying) في المياه الجوفية وخاصة الملوثة، كما تشير الدراسات أن نظام (Biofilm) ممكن تكوينه من الكائنات الحية الدقيقة المتواجدة في البيئة الطبيعية (microbiota)) (Moreno *et al*, 2005) ، ثم ارتفاع في التركيز بعد مرور 55 يوم أي بعد العينة 12، وأن تركيز النترات في المياه المعالجة كانت أعلى من المستوى الأقصى للملوث في مياه الشرب (45 ملجم/لتر) (المواصفات الليبية لمياه الشرب، 1992;)، وأن الكفاءة الكلية لاستخدام هذه الوحدة كانت 13.2% خلال 85 يوم متتالية من بداية تشغيل الوحدة، عند زمن الاحتفاظ الهيدروليكي (HRT) يساوى 1.33 يوم (بمعدل تدفق ثابت كان 2 لتر/يوم). ويعزى تدني كفاءة هذه الوحدة لإزالة النترات عن الوحدة السابقة لعدم تلقيح الوحدة بالبكتيريا والتي تستهلك النترات الذائبة في المياه، وكذلك تدني عملية ادمصاص النترات الملوثة على سطح حبيبات الكربون النشط لاحتواء المياه على بعض المواد العضوية نتيجة التلوث، وأن الماء الذي يعامل بهذه الطريقة يجب أن يكون خاليا تماما من الجزيئات العضوية بنسبة 98%، ولوجود عوامل أخرى مؤثرة أهمها وجود مواد أخرى منافسة للنترات كالكبريتات والفوسفات والامونيوم (عبد الماجد، 2002)، حيث بينت نتائج التحاليل وجود ارتفاع في تركيز الكبريتات بحوالي 470 ملجم/لتر في مياه المصدر قبل المعالجة، ومن نتائج هذه الوحدة نلاحظ أن كفاءة الوحدة الحيوية التي لقحت بالبكتيريا والتي قامت بعملية الدنترة (Denitrification) تفوق بكثير كفاءة هذه الوحدة والتي تعتمد على عملية الإدمصاص (Adsorption)، بحجز أيون النترات على سطح المادة المدمصة (الكربون النشط المحبب)، وتشير دراسة لإزالة النترات في مياه نهر Porsuk بمدينة Eskisehir بتركيا بطريقة الادمصاص ، أنه لوحظ هناك تأثيرات لحضور الكبريتات والفوسفات والنترات والامونيوم على ادمصاص النترات (Ozturk and Bektas, 2004).

جدول (3): تركيز النترات (NO_3^-) وقيم الرقم الهيدروجيني (pH) ونسبة إزالة النترات في المياه المعالجة بوحدة المعالجة المعملية [2].

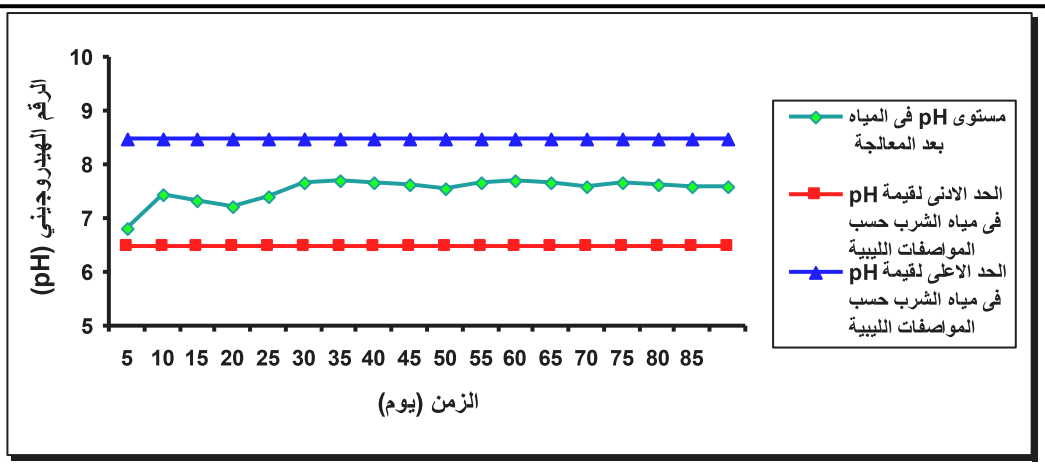
العينة*	الزمن (يوم)	تركيز النترات قبل المعالجة (mg/l)	تركيز النترات بعد المعالجة (mg/l)	الرقم الهيدروجيني (pH)	نسبة إزالة النترات (%)
1	1	170	140	6.80	17.7
2	5	172	160	7.45	7
3	10	150	150	7.34	00
4	15	150	150	7.23	00
5	20	126.7	110	7.42	13.4
6	25	93	60	7.66	35.5
7	30	85	60	7.70	29.4
8	35	90	65	7.68	27.8
9	40	94	65	7.64	30.9
10	45	100	80	7.55	20
11	50	100	85	7.66	15
12	55	90	90	7.7	00
13	60	90	90	7.67	00
14	65	100	90	7.6	10
15	70	100	100	7.65	00
16	75	104	100	7.62	3.8
17	80	100	85	7.58	15
18	85	96	80	7.6	16.6



شكل (5): تركيز النترات في المياه قبل وبعد المعالجة بوحدة المعالجة [2].

2.2.5 الرقم الهيدروجيني (pH) في المياه المعالجة بالوحدة: pH in Water after Treatment in Reactor [2]

من خلال الجدول (3)، والشكل (6) نلاحظ أن قيم pH تميل إلى الارتفاع نحو التعادل لكل عينات المياه بعد المعالجة بوحدة المعالجة [2]، وهي في المدى المقبول في مياه الشرب (6.5-8.5) (المواصفات الليبية لمياه الشرب، 1992).



شكل (6): قيم الرقم الهيدروجيني (pH) في المياه قبل وبعد المعالجة بالوحدة [2].

6. الخلاصة والاستنتاجات: Summary and Conclusions

تبين نتائج تطبيق وتشغيل وحدتي المعالجة الحيوية المعملية وتحليل عينات المياه المعالجة انخفاض كبير في تركيز النترات الملوثة للمياه، وأن تطبيق وحدتي المعالجة الحيوية طريقة مثالية وفعالة لإزالة نترات المياه وبكفاءة إزالة عالية بنسبة 94.7% في وحدة المعالجة الحيوية [1]، المحتوية على المادة الساندة للكتلة الحيوية الكربون النشط المحبب (GAC)، وتلقيح هذه الوحدة بالمعلق البكتيري وامدادها بمصدر للطاقة على هيئة سكر الجلوكوز، مقارنتا بوحدة المعالجة المعملية [2]، والمحتوية كذلك على الكربون النشط المحبب (GAC)، وبدون تلقيح بكتيري وبدون إضافة المغذيات، وبكفاءة إزالة بنسبة 13.2%.

ونلاحظ أن كفاءة وحدة المعالجة الحيوية [1]، التي لقحت بالبكتيريا التي قامت بعملية الدنترة الحيوية (Denitrification) تفوق بكثير كفاءة بوحدة المعالجة [2]، والتي تعتمد على عملية الإدمصاص (Adsorption)، ويعزى نقص كفاءة وحدة المعالجة [2] لاحتواء المياه على بعض المواد العضوية نتيجة التلوث، وأن الماء الذي يعامل بهذه الطريقة يجب أن يكون خاليا تماما من الجزيئات العضوية بنسبة 98%، ولوجود عوامل أخرى مؤثرة أهمها وجود مواد أخرى منافسة للنترات كالكبريتات والفوسفات والامونيوم ، حيث بينت نتائج التحاليل وجود ارتفاع في تركيز الكبريتات بحوالي 470 ملجم/لتر في مياه المصدر قبل المعالجة.

ومن نتائج التجارب المعملية السابقة نلاحظ أن الطريقة الحيوية تعتبر طريقة مثالية وفعالة في إزالة النترات من المياه الملوثة، وأن المادة الساندة الكربون النشط المحبب (GAC) تعتبر مواد ساندة مثالية لنمو وتكوين الأشرطة الحيوية الدقيقة Biofilm، وأن تلقيح الوحدات المعملية بالبكتيريا أمرا ضروريا للحصول على كفاءة عالية لإزالة النترات بالرغم من إمكانية نمو وتكوين الأشرطة الحيوية الدقيقة من الكائنات الحية الدقيقة المحتمل وجودها في البيئات الطبيعية Microbiota والمحتمل تواجدها في كثير من مصادر المياه.

7. التوصيات: Recommendations

نظرا للأخطار التي تشكلها النترات على الصحة العامة، وتنامي هذه الظاهرة مع الزمن، وامكانية إزالة النترات الملوثة للمياه بطريقة الدنترة الحيوية، أمكن التوصل الى التوصيات التالية:

1- إصدار التشريعات والقوانين واللوائح التي تنضم استغلال مصادر المياه وحمايتها من التلوث، وإلزام الشركات والتشاركيات الصناعية القيام بالمعالجة الأولية لمياه الصرف قبل طرحها في المجارى العامة، والتوجه نحو الصناعات البيئية النظيفة غير الملوثة.

2- وقف ضخ المياه لأغراض الشرب من الآبار الملوثة بالنترات، وتوجيه هذه المياه للأغراض الصناعية والزراعية، مع وجود استراتيجيات وأنظمة ري وتسميد للتحكم في تركيز نترات مياه الري حسب نوع المحصول المزروع لحماية خزانات المياه الجوفية من التلوث بالنترات.

3- الدراسات المستقبلية يجب أن تتضمن الصحة العامة للسكان وتعرضهم الطويل المدى بسبب تناول مياه ذات تركيزات عالية من النترات، ومدى مساهمة نترات المياه للإصابة ببعض السرطانات والإجهاض التلقائي والتشوهات التناسلية وموت الأجنة والأطفال دون الستة أشهر.

4- دراسة المجموعات البكتيرية المحلية الملوثة للمياه وخاصة المياه المعالجة، وإمكانية استخدام هذه الأنواع في عمليات المعالجة الحيوية للتخلص من ملوثات إمدادات المياه.

5- دعم البحث العلمي وتوفير المستلزمات البحثية وإعداد الخبرات والكوادر الفنية والتعاون المشترك على المستوى المحلى والعالمي لتطبيق وتطوير التقنيات الحيوية البيئية الحديثة لمعالجة إمدادات المياه الملوثة.

8. المراجع: References:

الغرياني، سعد احمد (2002). دراسة ظاهرة ارتفاع تركيز النترات في حقل آبار منطقة الحساونة، جهاز تنفيذ مشروع النهر الصناعي.

الغواري، غيث محمد والعصاوي، ابراهيم محمد والضراط، فاطمة الصادق (2015). تقييم مياه بعض الآبار الجوفية القريبة من مكبات المجاري في مدينة بني وليد. المؤتمر الثاني لعلوم البيئة، زليتن ليبيا.

المواصفات القياسية الليبية رقم (82) لمياه الشرب (1992). المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية الليبية.

الوكواك، عبد السلام على (2006). دراسة تحليلية لتلوث المياه الجوفية بأيوني النترات والنتريت وبعض الخواص الكيميائية والفيزيائية في آبار شعبية مزدة. رسالة ماجستير، أكاديمية الدراسات العليا، طرابلس، الجماهيرية.

عبد الماجد، عصام محمد (2002). التلوث المخاطر والحلول. تونس: المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم.

Chevron, F., Defies, C. and Dubour, G., Uierh, C. (2007). Denitrification of high nitrate and ammonia water using fixed biofilms reactors on natural supports, *Environmental Technology*, 18 (2): 171 - 178 .

Elliott, D.J. and Zazoali, M. A. (2013). Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review, J Environ Health Sci Eng. 2013; 11: 35.

Emnisy, E., Hammouda, M. and Hasheem, F. (2012). Nitrate Concentration in Ground Water of Karst Areas in Benghazi Plateau. Libyan Agriculture Research Center Journal international 3 (S2), 1434-1441, 2012.

Godini H, Rezaee A, Beyranvand F, Jahanbani N. (2012). Nitrate removal from water using denitrifier-bacteria immobilized on activated carbon at fluidized-bed reactor . Yafteh. 2012; 14 (3) 14 (3) :15-27.

Gomez, M. A., Galvez, J. M., Hontoria, E., and Gonzalaz Lopez, J. (2003). Influence of Ethanol concentration on biofilm bacterial composition from a denitrifying submerged filter used for contaminated groundwater, *Bioscience an Bioengineering*, 95 (3): 245 – 251.

Moreno, B., Gomez, M. A., Gonzalez-Lopez, J. and Hontoria, E. (2005). Inoculation of a submerged filter for biological denitrification of nitrate polluted groundwater: a comparative study, *J. Hazardous Material B117*, 141 - 147.

Ozturk, N. and IBektas, E. T. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *J. Hazardous Materials*, 112 (1-2): 155 – 162

Pekdemir, T., Kacmazoglu, E. K., Keskinler, B., Algur, O. F., (1998). Drinking water denitrification in a Fixed Bed Packed Biofilm Reactor*, J. Eng. and Env. Sci*.,22 (1): 39 – 46.

Reising, A. R. and Schroeder (1996). Denitrification incorporating microporous membranes, *J. Environmental Engineering,* 122 (7): 599 - 604.

Rossi, F., Motta, O ˙, Matrella, S., Proto, A., and Vigliotta, G. (2014). Nitrate Removal from Wastewater through Biological Denitrification with OGA 24 in a Batch Reactor, *Water* **2015**, *7*(1), 51-62; doi:10.3390/w7010051.

Rittmann, B. E. and McCarty, P. L. (2001). Environmental Biotechnology. McGRAW-Hill, Biological Sciences Series, Singapora, pres .

Vrtovsek, J. and Ros, M. (2006). Denitrification of ground water in the biofilm reactor with a specific biomas support material, *Acta Chim. Slov*, 53: 396 - 400.

Wang, Q., Feng, C., Zhao, Y. and Hao, C. (2009). Denitrification of nitrate contaminated ground water with a fiber-based biofilm reactor, *Bioresource Technology* 100 (7): 2223 - 7.