



Nitrate Removal from Contaminated Water Sources Using Pyrite-Based Autotrophic Denitrification

Fatemeh Naderi^a, Shayan Shariati Feyzabadi^{a*}, Alireza Bazargan^a, Majid Baghdadi^a

^aDepartment of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran.

*Corresponding author: shayan_shariati@ut.ac.ir, <https://orcid.org/0000-0003-3441-209X>

Article Info

Article type:
Research Article

Article history:
Received: 2026/01/30
Received in revised form:
2026/02/20
Accepted 2026/02/31
Available online: 2026/03/06

Keywords:
Autotrophic denitrification,
Constructed wetland,
Mineral electron donor,
Nitrate removal,
Pyrite (FeS₂).

ABSTRACT

In recent years, autotrophic denitrification has attracted considerable attention as an effective alternative to heterotrophic processes due to its independence from external organic carbon sources, lower sludge production, and reduced operational costs. This review paper examines the role of inorganic electron donors in nitrate removal, with particular emphasis on pyrite (FeS₂). Owing to its natural abundance, chemical stability, low cost, and the simultaneous oxidation of iron and sulfur, pyrite has demonstrated high efficiency in removing nitrate from contaminated water. Furthermore, pyrite oxidation creates favorable conditions for the growth and activity of autotrophic denitrifying bacteria, enabling efficient nitrate removal without the addition of external carbon sources. Recent studies have also shown that FeS₂ can contribute to phosphorus removal through the formation of iron-containing compounds as well as adsorption and precipitation mechanisms. In Iran, nitrate contamination is considered one of the most critical groundwater quality challenges, particularly in arid and semi-arid regions where groundwater serves as the primary source of drinking water. Investigations conducted in several regions of the country, including Tehran–Karaj, Mashhad, Isfahan, Robat Karim, and Kerman, have reported nitrate concentrations exceeding the World Health Organization guideline value (50 mg/L), with levels surpassing 160 mg/L in some wells. The primary sources of this contamination include intensive agricultural activities, excessive application of nitrogen fertilizers, wastewater infiltration, and inadequate groundwater management. The persistence of these conditions poses serious risks to public health, especially for children, and threatens the sustainability of water resources. Therefore, implementing advanced treatment technologies, particularly pyrite-based autotrophic denitrification, represents a promising, cost-effective, and sustainable approach for the simultaneous removal of nitrate and phosphorus and the improvement of groundwater quality in Iran.

Cite this article: Naderi, F., Shariati, S., Bazargan, A., & Baghdadi, M. (2026). Nitrate Removal from Contaminated Water Sources Using Pyrite-Based Autotrophic Denitrification. *Strategies of Engineering Sciences and Sustainable Systems Management*, 1(1), 134-159. <https://doi.org/10.22034/jsesm.2026.252598>



Publisher: Iranian Scientific Association of Waste Engineering and Management.

DOI: <https://doi.org/10.22034/jsesm.2026.252598>

Introduction

Water covers more than 70% of the Earth's surface; however, freshwater resources are severely limited, with only about 3% of the total water on Earth being fresh and usable. Of this, nearly 70% is frozen in ice and snow, approximately 29% exists as soil moisture or deep groundwater, and less than 1% is found in rivers and lakes. Although freshwater resources are continuously replenished through precipitation, rapid population growth and declining water quality and quantity have created critical imbalances between water supply and demand in many regions worldwide. According to the European Union Water Framework Directive guidelines "pressure" is defined as the negative effects of human activities on water resources. Among various pollution sources, diffuse pollution from human activities is recognized as the primary source of water contamination. Since the 1970s, nitrate pollution from intensive agriculture has become one of the most significant environmental challenges globally. Nitrate is highly soluble in water and does not readily attach to soil particles, making it susceptible to leaching into groundwater.

The World Health Organization has recommended a maximum allowable nitrate concentration of 50 mg/L in drinking water. High nitrate concentrations can disrupt iodine absorption and cause hyperthyroidism. Furthermore, numerous studies have demonstrated significant associations between elevated nitrate levels in drinking water and food with increased infant mortality, methemoglobinemia, diabetes in children, hypertension, cardiovascular diseases, neurological disorders, congenital anomalies, miscarriage, Alzheimer's disease, and various cancers. In Iran, nitrate pollution is one of the most pressing challenges for groundwater quality, particularly in arid and semi-arid regions where groundwater serves as the primary source of drinking water. Given these concerns, developing efficient nitrate removal methods is essential. While physicochemical processes such as reverse osmosis, ion exchange, and electrodialysis have been employed, they are economically unfeasible for large-scale applications due to high costs and secondary waste production. In contrast, biological denitrification offers a cost-effective and sustainable alternative. Recently, autotrophic denitrification has attracted considerable attention, where inorganic electron donors such as sulfur, iron, and hydrogen replace organic compounds. Among these, pyrite (FeS_2) has emerged as a promising option for natural treatment systems due to its high stability, simultaneous nitrate and phosphate removal capability, and independence from external carbon sources.

Method

This study is a systematic review with an analytical-synthetic approach. The study of population included all scientific articles published in the field of nitrate removal, autotrophic denitrification, pyrite-based treatment systems, and constructed wetlands between 2000 and 2025. A systematic search was conducted in reputable databases including ScienceDirect, Scopus, Web of Science, and Google Scholar using the combined keywords "Nitrate Removal," "Autotrophic Denitrification," "Pyrite (FeS_2)," "Electron Donor," and "Constructed Wetland." Inclusion criteria were: (1) publication in reputable scientific journals with peer review, (2) direct relevance to at least two components of nitrate removal via pyrite-based autotrophic denitrification, and (3) presentation of quantitative or analytical findings usable in research synthesis. Articles that addressed only conventional treatment methods or were unrelated to biological denitrification were excluded. Initially, 87 articles were identified, and after screening, 25 articles were selected for final analysis based on thematic relevance and methodological quality. Data extraction was performed qualitatively using the Directed Content Analysis method, and information was categorized into three main groups: (1) nitrate pollution status in Iran's water resources, (2) conventional nitrate removal methods, and (3) pyrite-based autotrophic denitrification systems. To enhance validity, two researchers independently reviewed the selected articles, and in cases of disagreement, consensus was reached with the

participation of a third author. The main limitation of this review was the heterogeneity of methodologies and measurement indicators across different studies, which precluded quantitative meta-analysis.

Results

Investigations across various regions of Iran have confirmed that nitrate pollution is a serious threat to groundwater quality, particularly in arid and semi-arid areas where groundwater serves as the primary drinking water source. Studies in Robat Karim, Mashhad, Tehran-Karaj, Isfahan, and Kerman have reported nitrate concentrations exceeding the WHO limit of 50 mg/L, with some wells reaching levels above 160 mg/L. The main sources of contamination are agricultural activities with excessive nitrogen fertilizer use, wastewater infiltration, and inadequate groundwater management. Regarding nitrate removal methods, conventional physicochemical processes including reverse osmosis, ion exchange, and electrodialysis can achieve removal efficiencies of 50–99%. However, these methods face significant limitations such as high energy consumption, membrane fouling, brine disposal challenges, and high operational costs, making them economically unfeasible for large-scale applications.

In contrast, pyrite-based autotrophic denitrification has emerged as a promising alternative. Studies have demonstrated that pyrite (FeS_2) can serve as an effective electron donor for denitrification while simultaneously removing phosphate through iron precipitation. Various reactor configurations including biological contactors, constructed wetlands, and microbial fuel cells have achieved nitrate removal efficiencies of 70–99% and phosphate removal of 91–100%. Pyrite-sulfur combined systems (PSAD) showed improved performance with 98.7% nitrate and 100% phosphate removal while producing lower sulfate levels than theoretical values. Pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cells additionally generated bioelectricity while removing nutrients. However, the performance of pyrite-based systems depends on mineral characteristics, with different pyrite types showing variable denitrification capabilities due to differences in surface chemistry and crystal structure. Challenges include lower initial denitrification rates, sulfate production as a byproduct, and limited inorganic carbon availability. The integration of pyrite with complementary materials such as sulfur or steel slag has shown synergistic effects in enhancing performance while reducing sulfate production and greenhouse gas emissions.

Conclusions

This review indicates that nitrate contamination of water resources in Iran represents a serious environmental challenge, necessitating the development of effective and sustainable treatment technologies. Pyrite-based autotrophic denitrification offers a promising, cost-effective, and environmentally compatible solution for nitrate and phosphate removal. However, the performance of pyrite-based systems is strongly influenced by operational parameters and mineral characteristics. The integration of pyrite with complementary materials and the optimization of system design are critical for enhancing treatment efficiency. Future research should focus on pilot-scale implementation, long-term stability assessment, microbial community analysis, and economic evaluation to facilitate practical application in Iran's water treatment facilities.



حذف نیترات از منابع آب آلوده با دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت

فاطمه نادری^a، شایان شریعتی فیض آبادی^a، علی رضا بازارگان^a، مجید بغدادی^a

^a گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

*نویسنده مسئول: shayan_shariati@ut.ac.ir-

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	سال های اخیر، روش دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک به دلیل عدم نیاز به منبع کربن آلی، تولید لجن کمتر و هزینه های بهره برداری پایین تر، به عنوان جایگزینی مؤثر برای فرآیندهای هتروتروفیک مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله مروری، نقش الکترون دهنده های معدنی در حذف نیترات، به ویژه پیریت (FeS ₂)، بررسی شده است. پیریت به دلیل فراوانی، پایداری شیمیایی، قیمت مناسب و قابلیت اکسایش همزمان آهن و گوگرد، کارایی بالایی در حذف نیترات از آب های آلوده نشان داده است. علاوه بر این، اکسیداسیون پیریت شرایط مناسبی برای فعالیت باکتری های دنیتریفیکاسیون اتوتروف فراهم می کند و امکان حذف مؤثر نیترات را بدون نیاز به افزودن منابع کربنی خارجی فراهم می سازد. همچنین، مطالعات اخیر نشان می دهد که FeS ₂ می تواند علاوه بر حذف نیترات، در حذف فسفر از طریق تشکیل ترکیبات آهنی و فرایندهای جذب و رسوب گذاری نیز نقش مؤثری داشته باشد. در ایران، آلودگی نیترات یکی از مهم ترین چالش های کیفی منابع آب زیرزمینی محسوب می شود، به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک که آب زیرزمینی منبع اصلی تأمین آب آشامیدنی است. بررسی های انجام شده در نواحی مختلف کشور از جمله تهران-کرج، مشهد، اصفهان، رباط کریم و کرمان نشان داده اند که در بسیاری از نقاط، غلظت نیترات از حد مجاز سازمان جهانی بهداشت (۵۰ mg/L) فراتر رفته و در برخی چاه ها تا بیش از ۱۶۰ mg/L نیز گزارش شده است. منشأ اصلی این آلودگی، فعالیت های کشاورزی، مصرف بی رویه کودهای نیتروژنی، نفوذ فاضلاب و مدیریت نامناسب منابع آب زیرزمینی است. تداوم این وضعیت می تواند پیامدهای جدی بر سلامت عمومی، به ویژه برای کودکان، و نیز بر پایداری منابع آب داشته باشد. از این رو، به کارگیری فناوری های نوین تصفیه، به ویژه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت، می تواند رویکردی مؤثر، اقتصادی و پایدار برای کاهش همزمان نیترات و فسفر و ارتقای کیفیت منابع آب کشور فراهم سازد.
کلیدواژه ها: الکترون دهنده معدنی، پیریت (FeS ₂)، تالاب مصنوعی، حذف نیترات، دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک.	

استناد به این مقاله: نادری، فاطمه؛ شریعتی فیض آبادی، شایان؛ بازارگان، علیرضا و بغدادی، مجید. (۱۴۰۴). حذف نیترات از منابع آب آلوده با دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت، راهبردهای علوم مهندسی و مدیریت سیستم های پایدار، ۱(۱)، ۱۳۴-۱۵۹. <https://doi.org/10.22034/jscsm.2026.252598>



© نویسندگان

DOI: <https://doi.org/10.22034/jscsm.2026.252598>

ناشر: انجمن علمی مهندسی و مدیریت پسماند ایران

مقدمه

بیش از ۷۰ درصد از سطح زمین را آب پوشانده‌است؛ بنابراین در نگاه نخست، به نظر می‌رسد منابع آبی زمین بسیار فراوان باشند. با این حال، دسترسی به آب شیرین یکی از چالش‌های اساسی در سطح جهان است. تنها حدود ۳ درصد از کل آب‌های موجود بر روی زمین شیرین و قابل استفاده‌اند، که از این مقدار، نزدیک به ۷۰ درصد به صورت یخ و برف منجمد است، حدود ۲۹ درصد در قالب رطوبت خاک یا آب‌های زیرزمینی عمیق قرار دارد و کمتر از ۱ درصد از آب شیرین جهان در رودخانه‌ها و دریاچه‌ها یافت می‌شود (Mohsenipour et al., 2014). اگرچه منابع آب شیرین به‌طور مداوم از طریق بارش باران و برف تجدید می‌شوند، اما رشد سریع جمعیت و کاهش کیفیت و کمیت این منابع بر اثر تخریب تدریجی آن‌ها، تعادل میان عرضه و تقاضای آب را در بسیاری از مناطق جهان به مرحله‌ای بحرانی رسانده است. براساس دستورالعمل‌های چارچوب آب اتحادیه اروپا (Martínez-Navarrete et al., 2011)، "فشار" به‌عنوان اثرات منفی ناشی از فعالیت‌های انسانی بر منابع آبی تعریف می‌شود. فعالیت‌های انسانی که منجر به تخریب آب‌های شیرین می‌گردند، به‌طور کلی در پنج گروه طبقه‌بندی می‌شوند: منابع آلودگی نقطه‌ای، منابع آلودگی پراکنده، بهره‌برداری بیش‌ازحد از آب‌های زیرزمینی، تغذیه مصنوعی و نفوذ آب دریا. در میان این عوامل، آلودگی پراکنده ناشی از فعالیت‌های انسانی به عنوان اصلی‌ترین منبع آلودگی آب شناخته می‌شود. از دهه ۱۹۷۰ میلادی، آلودگی نیتراتی حاصل از کشاورزی فشرده به یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در سطح جهان تبدیل شده است (Rivett et al., 2008). نیتروژن (N) در قالب نیترات، یکی از آلاینده‌های رایج و مهم در آب‌های سطحی و زیرزمینی به شمار می‌رود (Craswell, 2021). نیترات دارای حلالیت بسیار بالایی در آب است (Martínez-Navarrete et al., 2011) و به‌سختی به ذرات خاک متصل می‌شود، از این رو به‌راحتی در معرض آلودگی قرار گرفته و به لایه‌های زیرین خاک یا منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند (Bhatnagar & Sillanpää, 2011). شناسایی منابع نیترات، نخستین گام در درک روابط پیچیده میان آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی و خاک به شمار می‌رود. منابع مختلفی برای ورود نیترات به محیط وجود دارد؛ از جمله فضولات حیوانی، مخازن سبتیک، سیستم‌های تصفیه فاضلاب شهری و بقایای گیاهی در حال تجزیه. با این حال، کودهای نیتروژنه مورد استفاده در کشاورزی، به عنوان اصلی‌ترین منبع آلودگی نیترات در محیط‌زیست شناخته می‌شوند (Suthar et al., 2009). نیترات به‌راحتی می‌تواند از ناحیه ریشه گیاهان در خاک‌های کشاورزی عبور کرده و به آب‌های زیرزمینی و سطحی منتقل شود. در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز، حضور نیترات باعث می‌شود آب‌های زیرزمینی برای مصرف آشامیدنی نامناسب شوند. آب زیرزمینی یکی از منابع اصلی تأمین آب برای مصارف شرب، صنعتی، کشاورزی و در برخی موارد تفریحی است. در مناطق خشک و نیمه‌خشک که دسترسی به منابع آب سطحی محدود است، آب‌های زیرزمینی نقش حیاتی داشته و به‌عنوان جایگزینی ارزشمند مورد استفاده قرار می‌گیرند (Huan et al., 2020). آب‌های زیرزمینی حدود ۲۰ درصد از کل منابع آب شیرین جهان را تشکیل می‌دهند و در بسیاری از کشورها تنها منبع تأمین آب آشامیدنی محسوب می‌شوند. از این رو، حفظ کیفیت مطلوب این منابع برای تضمین سلامت انسان از اهمیت بالایی برخوردار است (Chen et al., 2017). در آب‌های سطحی آلوده به نیتروژن، حضور نیترات موجب افزایش رشد فیتوپلانکتون‌ها می‌شود که در نهایت فرآیند یوتروفیکاسیون را به دنبال دارد. این پدیده باعث کاهش شدید اکسیژن محلول در آب (هیپوکسیا و آنوکسیا)، کاهش تنوع زیستی و بروز شکوفایی جلبکی مضر می‌گردد. چنین شکوفایی‌هایی می‌توانند آسیب‌های جدی به شیلات و زیست‌بوم‌های دریایی حساس، از جمله صخره‌های مرجانی ارزشمند، وارد کنند (Craswell, 2021).

سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی گرم در لیتر پیشنهاد کرده است (Azhdarpoor et al., 2019). غلظت‌های بالای نیترات (بیش از ۵۰ میلی گرم بر لیتر) می‌تواند موجب اختلال در جذب ید و بروز پرکاری تیروئید شود. افزون بر این، پژوهش‌های متعدد نشان داده‌اند که بین مقادیر بالای نیترات در آب آشامیدنی و مواد غذایی با افزایش نرخ مرگ‌ومیر نوزادان، بروز متهموگلوبینمی، دیابت در کودکان، فشار خون بالا، بیماری‌های قلبی عروقی، اختلالات عصبی، ناهنجاری‌های مادرزادی، سقط جنین، بیماری آلزایمر و انواع مختلف سرطان‌ها؛ از جمله سرطان‌های دستگاه گوارش، دهان، روده بزرگ، مثانه و پستان، ارتباط معناداری وجود دارد (Marhamati et al., 2021). سرطان‌زایی این آلاینده می‌تواند ناشی از واکنش آن با آمین‌ها و تشکیل ترکیبات واسطه‌ای مانند نیتروزوها باشد که از قوی‌ترین مواد جهش‌زا و سرطان‌زا به شمار می‌روند. نتایج آماری حاصل از برخی مطالعات انجام‌شده در دانمارک نیز نشان داده‌است که وجود نیترات در غلظت‌های ۷/۰ تا ۲ میلی گرم بر لیتر در آب آشامیدنی با افزایش قابل توجه خطر ابتلا به سرطان رکتوم ارتباط دارد (Azhdarpoor et al., 2019). سرطان روده بزرگ (CRC) به‌عنوان سومین نوع شایع سرطان در جهان شناخته می‌شود و یکی از اصلی‌ترین علل مرگ‌ومیر ناشی از سرطان در سطح جهانی به شمار می‌آید (Fathmawati et al., 2017). تحلیل داده‌های آماری چند دهه اخیر نشان می‌دهد که میزان بروز سرطان روده بزرگ (CRC) در ایران روندی افزایشی داشته‌است. این سرطان که در سال ۲۰۰۰ در رتبه نهم قرار داشت، به تدریج با سرعتی چشمگیر در رده‌بندی سرطان‌ها صعود کرده و تا سال ۲۰۱۵ به ترتیب به رتبه سوم در میان زنان و رتبه پنجم در میان مردان ایرانی از نظر بروز محلی تمامی سرطان‌ها رسیده‌است (Dolatkhah et al., 2015). براساس برآوردهای سازمان جهانی بهداشت از روندهای گذشته، پیش‌بینی می‌شود که میزان بروز سالانه سرطان روده بزرگ در ایران تا سال ۲۰۳۰ حدود ۵/۱ برابر افزایش یابد. به‌طور مشابه، نتایج یک مطالعه کوهورت انجام‌شده بر روی گروهی از زنان ۵۵ تا ۶۹ ساله در دانشگاه آيووا نشان داد که خطر ابتلا به سرطان‌های تخمدان، مثانه، کلیه و تیروئید در میان افرادی که در معرض سطوح بالاتری از نیترات قرار داشتند، به‌طور معناداری بیشتر است (Azhdarpoor et al., 2019). بنابراین، آلودگی نیترات ناشی از مصرف کودهای نیتروژنه به یک مسئله زیست‌محیطی جهانی تبدیل شده‌است که آثار آن در مقیاس حوضه‌های رودخانه‌ای و جهانی قابل مشاهده‌است.

ازاین‌رو، بررسی و توسعه‌ی روش‌های کارآمد برای حذف نیترات از آب‌های آلوده ضروری است. تاکنون، روش‌های فیزیک و شیمیایی از جمله اسمز معکوس، تبادل یونی و الکترودیالیز برای حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما این فرآیندها به دلیل هزینه بالا، نیاز به انرژی زیاد و تولید پساب‌های ثانویه، برای کاربردهای وسیع اقتصادی نیستند. در مقابل، فرآیند دنیتریفیکاسیون زیستی به‌عنوان روشی کارآمد، پایدار و کم‌هزینه مطرح است که در آن میکروارگانیسم‌ها نیترات را به نیتروژن مولکولی تبدیل می‌کنند. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به دنیتریفیکاسیون اتوتروفتیک جلب شده‌است؛ فرآیندی که در آن دهنده‌های الکترون معدنی نظیر گوگرد، آهن و هیدروژن جایگزین ترکیبات آلی می‌شوند. در میان این دهنده‌ها، پیریت (FeS_2) به دلیل پایداری بالا، توانایی همزمان در حذف نیترات و فسفات و عدم نیاز به منابع کربنی خارجی، به‌عنوان گزینه‌ای امیدبخش برای استفاده در سامانه‌های تصفیه طبیعی مانند تالاب‌های مصنوعی معرفی شده‌است. ازاین‌رو، مرور پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه دنیتریفیکاسیون اتوتروفتیک مبتنی بر پیریت می‌تواند در توسعه فناوری‌های نوین تصفیه و مدیریت پایدار منابع آب نقش بسزایی داشته‌باشد. در ادامه، مطالعات انجام‌شده درباره‌ی وضعیت آلودگی نیترات در منابع آبی ایران مرور می‌شود.

وضعیت آلودگی نیترات در منابع آب ایران

آلودگی نیترات یکی از مهم‌ترین چالش‌های کیفی منابع آب زیرزمینی در ایران به‌شمار می‌رود. منابع آب ایمن، بهداشت بهبودیافته و مدیریت کارآمد منابع آب از عوامل اساسی برای سلامت انسان هستند. در بسیاری از نواحی

کشور، به‌ویژه مناطق خشک و نیمه‌خشک، آب زیرزمینی منبع اصلی تأمین آب آشامیدنی است و آلودگی آن می‌تواند پیامدهای جدی بر سلامت انسان و پایداری منابع آب داشته‌باشد. بنابراین، تأمین آب زیرزمینی مطابق با استانداردهای تعیین‌شده از اهمیت حیاتی برخوردار است، زیرا تضمین‌کننده سلامت و رفاه عمومی است.

در پژوهش (Badihi et al., 2023) کیفیت آب شرب در روستاهای شهرستان رباط کریم (جنوب غرب تهران) از نظر نیتрат، سرب و جیوه بررسی شد. در مجموع ۶۶ نمونه از شبکه توزیع آب جمع‌آوری و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که حدود ۳۳ درصد از نقاط نمونه‌برداری دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (۵۰ میلی گرم در لیتر) بودند و ۹۰ درصد از نمونه‌ها نیز سختی کل بالاتر از حد مجاز داشتند. بالاترین مقدار نیترات ۹۳۰۰۶ میلی گرم در لیتر گزارش شد. بررسی‌ها نشان داد که منشأ اصلی نیترات در منابع آب این منطقه، فعالیت‌های کشاورزی، مصرف کودهای نیتروژن دار، نفوذ فاضلاب و پساب‌های شهری است. ارزیابی شاخص کیفیت آب (WQI) بیانگر آن بود که کیفیت آب در ۱۹ درصد از نقاط «ضعیف»، در ۴۵ درصد «خوب» و در ۳۶ درصد «عالی» طبقه‌بندی می‌شود. نیترات و سختی کل بیشترین تأثیر را در کاهش کیفیت آب داشتند. در ارزیابی ریسک بهداشتی، مقادیر شاخص خطر (HQ) برای نیترات در بیشتر نقاط بالاتر از عدد ۱ بود که نشان‌دهنده خطر بالقوه برای سلامت است، به‌ویژه برای کودکان و نوزادان که آسیب‌پذیری بیشتری نسبت به مصرف نیترات دارند. نویسندگان نتیجه گرفتند که نیترات مهم‌ترین عامل تهدیدکننده سلامت در آب آشامیدنی این منطقه است و استفاده از فناوری‌های تصفیه پیشرفته مانند اسمز معکوس (RO) می‌تواند غلظت نیترات را تا حدود ۹۰ درصد کاهش دهد. همچنین تأکید شد که منشأ اصلی آلودگی نیترات در ایران به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک، مصرف زیاد کودهای شیمیایی، نفوذ فاضلاب و مدیریت نادرست منابع آب زیرزمینی است.

در پژوهش (Zendehbad et al., 2019) (شناسایی منبع آلودگی نیتراتی در سفره آب زیرزمینی شهری مشهد)، آلودگی نیترات در ۲۶۱ حلقه چاه آب زیرزمینی این شهر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در ۴۲ درصد از چاه‌ها غلظت نیترات از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (۵۰ میلی گرم در لیتر) فراتر رفته‌است و در برخی نقاط مقدار آن به ۱۶۶/۱ میلی گرم در لیتر نیز رسیده‌است. از نظر پراکندگی مکانی، بیشترین غلظت نیترات در مناطق مرکزی و جنوبی مشهد مشاهده شد؛ مناطقی که به دلیل نبود شبکه فاضلاب و استفاده از چاه‌های جذبی خانگی بیشترین آلودگی را دارند. در مقابل، ناحیه غربی شهر که اخیراً به سیستم جمع‌آوری فاضلاب مجهز شده‌است، غلظت نیترات کمتری دارد. پژوهشگران نتیجه گرفتند که نشت فاضلاب از سیستم‌های سنتی دفع پساب به درون آبخوان عامل اصلی آلودگی گسترده نیترات در مشهد است و در نبود فرآیندهای طبیعی حذف نیترات، این آلودگی در سال‌های آینده نیز پایدار خواهدماند. بنابراین، بهبود سامانه فاضلاب شهری و مدیریت ورودی نیتروژن به سفره آب زیرزمینی ضروری است.

در مطالعه‌ای که توسط (Alizadeh et al., 2024) انجام شد، وضعیت آلودگی نیترات در دشت تهران-کرج به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آبخوان‌های کشور مورد بررسی قرار گرفت. این دشت که بیش از ۸۰ درصد آب مصرفی حدود ۱۸ میلیون نفر را تأمین می‌کند، طی سال‌های اخیر با افزایش قابل توجه غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی مواجه بوده‌است. نتایج حاصل از تحلیل داده‌های ۱۲ ساله (۲۰۰۷ تا ۲۰۱۸) مربوط به ۷۵ حلقه چاه نشان داد که غلظت نیترات در محدوده‌ی ۶ تا ۱۴۸/۸ میلی گرم در لیتر متغیر بوده و در برخی موارد تا سه برابر حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (۵۰ میلی گرم در لیتر) افزایش یافته‌است. بیشترین مقادیر نیترات در سال ۲۰۱۰ ثبت شد و به‌طور کلی ناحیه شرقی و جنوب شرقی آبخوان بیشترین میزان آلودگی را نشان داد. ارزیابی خطر سلامت غیرسرطانی (HQ) نشان داد که کودکان آسیب‌پذیرترین گروه سنی در برابر نیترات هستند؛ به‌گونه‌ای که در بسیاری از سال‌های مطالعه، مقدار HQ برای کودکان بیشتر از ۱ بوده و بیانگر ریسک قابل توجه برای سلامت آنان است. در مقابل، خطر برای بزرگسالان روندی

کاهش یافته و تعداد چاه‌های دارای ریسک برای این گروه از ۱۷ حلقه در سال ۲۰۰۷ به ۶ حلقه در سال ۲۰۱۸ کاهش یافت. مهم‌ترین منابع آلودگی نیتراتی شامل دفع فاضلاب‌های خانگی در چاه‌های جذبی، استفاده نامتعادل از کودهای نیتروژنی در کشاورزی و فضای سبز شهری و گسترش سریع شهرنشینی و صنایع بوده‌است. با این حال، توسعه زیرساخت‌های فاضلاب و احداث تصفیه‌خانه‌ها در سال‌های اخیر موجب کاهش نسبی غلظت نیترات در حدود ۵۴ درصد از چاه‌ها شده‌است. در مجموع، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که اگرچه اقدامات اخیر در بهبود شبکه‌ی فاضلاب و کاهش نفوذ پساب‌ها مؤثر بوده‌اند، اما سطوح نیترات در بخش‌هایی از دشت تهران-کرج همچنان بالاتر از حد مجاز باقی مانده‌است و نیاز به مدیریت پایدارتر در بخش کشاورزی و بهبود کامل پوشش شبکه‌ی جمع‌آوری فاضلاب در این ناحیه ضروری است.

در پژوهش (Esmaeili et al., 2014)، کیفیت آب زیرزمینی دشت اصفهان از نظر آلودگی نیترات و ویژگی‌های هیدروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. این دشت که بخشی از حوضه گاوخونی را تشکیل می‌دهد، از منابع اصلی تأمین آب برای کشاورزی، صنعت و مصارف شهری در مرکز ایران محسوب می‌شود. در این مطالعه، ۱۱۱ نمونه آب زیرزمینی از چهار زیرحوضه اصفهان-برخوار، کوهپایه-سگری، نجف‌آباد و لنجانات مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد که میانگین غلظت نیترات برابر با ۴۱ میلی گرم در لیتر است و در محدوده‌ی ۲ تا ۴۰۲ میلی گرم در لیتر نوسان دارد. حدود ۲۶ درصد از نمونه‌ها دارای غلظتی بالاتر از حد مجاز سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (۴۴/۲۷ میلی گرم در لیتر) و سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی گرم در لیتر) بودند. بیشترین میزان آلودگی به نیترات در زیرحوضه‌های لنجانات (میانگین ۴۹/۲ میلی گرم در لیتر) و نجف‌آباد (۴۶/۶ میلی گرم در لیتر) مشاهده شد، درحالی که زیرحوضه‌های کوهپایه-سگری و اصفهان-برخوار دارای غلظت‌های پایین‌تری بودند. بررسی‌های آماری نشان داد که میان میزان مصرف کودهای نیتروژنی و غلظت نیترات در آب زیرزمینی همبستگی مثبت و معنی‌داری ($r = 0/8$, $p < 0/01$) وجود دارد. منابع اصلی آلودگی نیتراتی شامل فعالیت‌های کشاورزی با مصرف زیاد کودهای نیتروژنی (اوره و سولفات آمونیوم)، فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و زه‌آب‌های کشاورزی در مجاورت رودخانه زاینده‌رود تشخیص داده شدند. توزیع عمقی نیترات نیز نشان داد که غلظت نیترات در لایه‌های سطحی (کمتر از ۱۰۰ متر) بالاتر است و با افزایش عمق کاهش می‌یابد که نشانگر منشأ سطحی آلودگی است. از دیدگاه کیفی، حدود ۵۵ درصد از نمونه‌ها به دلیل شوری و قلیائیت بالا برای آبیاری نامناسب ارزیابی شدند. همچنین نوع غالب آب زیرزمینی در منطقه Na-Cl و Ca-Cl گزارش شد. نویسندگان نتیجه‌گیری کردند که استفاده بیش از حد از کودهای نیتروژنی، برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی و خشکسالی‌های متوالی موجب افزایش چشمگیر نیترات و شوری در سال‌های اخیر شده‌است. در نهایت، پیشنهاد شد که برنامه‌های مدیریتی فوری برای کنترل مصرف کودهای شیمیایی، بهبود سیستم جمع‌آوری فاضلاب شهری و صنعتی، و مدیریت بهره‌برداری از منابع آب زیرزمینی در این ناحیه اجرا شود.

در پژوهش انجام‌شده توسط (Marhamati et al., 2021)، سطوح نیترات و نیتريت در منابع مختلف آب آشامیدنی ایران شامل آب‌های زیرزمینی، شبکه‌ی توزیع آب، آب بطری‌شده و آب‌میوه‌ها طی سال‌های ۲۰۰۹ تا ۲۰۱۹ مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه که با مرور ۵۷ مقاله‌ی منتشرشده انجام شد، نشان داد که میزان نیترات در بسیاری از مناطق ایران بالا بوده و در بخش قابل توجهی از نقاط کشور از حدود مجاز سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی گرم در لیتر) فراتر رفته‌است. براساس نتایج، در استان‌های گیلان، مازندران، بوشهر، اردبیل، کرمان، دیواندره، هشتگرد و تالش، بیش از نیمی از چاه‌های آب دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز بودند. غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی کشور در محدوده ۲ تا بیش از ۱۵۰ میلی گرم در لیتر نوسان داشت و بیشترین مقادیر مربوط به مناطق شمالی، مرکزی و غربی ایران گزارش شد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که آلودگی نیترات در بخش قابل توجهی از منابع زیرزمینی ایران

فراتر از سطح ایمن برای شرب است. در حالی که کیفیت شبکه توزیع آب شهری در اغلب شهرها در محدوده استاندارد قرار داشت، در برخی مناطق از جمله گیلان، مازندران و بوشهر، نیتрат در بخش‌هایی از شبکه از حد مجاز فراتر رفت. همچنین در بررسی آب‌های بطری‌شده مشخص شد که اگرچه مقادیر نیترات و نیتريت در محدوده مجاز قرار دارند، اما ۹۶ درصد از برندها میزان واقعی نیترات بیشتری نسبت به مقدار درج‌شده روی برچسب داشتند و در ۸۰ درصد از آن‌ها، نیتريت اصلاً ذکر نشده بود. براساس تحلیل نویسنده‌گان، مصرف بی‌رویه کودهای نیتروژنی در کشاورزی، نفوذ فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و فقدان سیستم‌های مناسب جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب مهم‌ترین عوامل بروز سطوح بالای نیترات در منابع آبی ایران هستند. در این مرور نظام‌مند تأکید شده است که در بسیاری از نواحی کشور، به‌ویژه در مناطق شمالی، غربی و مرکزی، غلظت نیترات همچنان بالا و نگران‌کننده است و می‌تواند خطرات جدی برای سلامت عمومی، به‌ویژه در کودکان و نوزادان، ایجاد کند. از این‌رو، پایش مستمر و مدیریت منبع آلودگی برای کنترل سطوح بالای نیترات در آب‌های زیرزمینی ایران ضروری دانسته شده است.

در پژوهش (Shayestehfar et al., 2024) ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی و ریسک بهداشتی ناشی از غلظت نیترات در حوضه راین، کرمان)، کیفیت و ایمنی آب زیرزمینی منطقه راین از نظر نیترات و سایر پارامترهای شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، ۱۲۰ نمونه آب زیرزمینی از چاه‌های منطقه جمع‌آوری شد و شاخص‌های کیفیت آب آشامیدنی (WQI)، آلودگی آب زیرزمینی (GPI) و آلودگی نیترات (NPI) محاسبه گردید. مقادیر نیترات در نمونه‌ها بین ۰/۱ تا ۱۱۵ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود و در برخی نقاط از حد مجاز سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) فراتر رفت. نتایج نشان داد که حدود ۳۲ درصد از نمونه‌ها کیفیت نامناسبی برای آشامیدن داشتند و نیاز به تصفیه دارند. مقدار شاخص آلودگی آب زیرزمینی (GPI) بین ۰/۱۷ تا ۹/۱۴ با میانگین ۱/۷۵ متغیر بود؛ به‌طوری که ۴۷ درصد نمونه‌ها بدون آلودگی یا دارای آلودگی ناچیز، ۹ درصد با آلودگی کم، ۱۴ درصد با آلودگی متوسط، ۱۱ درصد با آلودگی زیاد و ۱۹ درصد با آلودگی بسیار زیاد طبقه‌بندی شدند. براساس شاخص آلودگی نیترات (NPI)، حدود ۷۷ درصد چاه‌ها فاقد آلودگی، ۱۰ درصد دارای آلودگی کم، ۷ درصد متوسط و ۶ درصد دارای آلودگی زیاد تا بسیار زیاد بودند. منابع اصلی نیترات در این منطقه شامل فعالیت‌های کشاورزی (مصرف بیش از حد کودهای نیتروژنی)، نفوذ فاضلاب، دیپوی زباله و فاضلاب دامی گزارش شد. توزیع مکانی غلظت نیترات نشان داد که بیشترین آلودگی در اراضی کشاورزی و مناطق مسکونی شرق و جنوب شرق راین مشاهده می‌شود. نویسندگان نتیجه گرفتند که فعالیت‌های انسانی به‌ویژه کشاورزی و فاضلاب شهری، عامل اصلی آلودگی نیترات در آب زیرزمینی منطقه راین هستند و با توجه به خطر بالای مواجهه با نیترات، به‌کارگیری روش‌های تصفیه مانند اسمز معکوس، تقطیر و الکترودیالیز برای اطمینان از ایمنی آب آشامیدنی ضروری است.

جدول ۱. خلاصه وضعیت آلودگی نیترات در منابع آب ایران

Table 1. Summary of the status of nitrate pollution in Iranian water resources

منبع پژوهش	منطقه مطالعه	تعداد نمونه	دامنه یا مقدار نیترات (mg/L)	درصد نقاط بالاتر از حد مجاز (WHO=50 mg/L)	منابع اصلی آلودگی
(Badihi et al., 2023)	روستاهای رباط کریم (جنوب غرب تهران)	۶۶	تا ۹۳/۰۶	۳۳ درصد از نقاط	فعالیت‌های کشاورزی، کود نیتروژن دار، فاضلاب و پساب شهری
(Zendehbad et al., 2019)	مشهد	۲۶۱	تا ۱۶۶/۱	۴۲ درصد از چاه‌ها	نشت فاضلاب از چاه‌های جذبی خانگی
(Alizadeh et al., 2024)	دشت تهران-کرج	۷۵	تا ۱۴۸/۸	-	فاضلاب خانگی، کودهای نیتروژنی، شهرنشینی و صنعت

(Esmacili et al., 2014)	دشت اصفهان	۱۱۱	۲ تا ۴۰۲ (میانگین ۴۱)	۲۶ درصد از نمونه‌ها	کودهای نیتروژنی، فاضلاب خانگی و صنعتی، زه‌آب کشاورزی
(Marhamati et al., 2021)	مرور ۵۷ مقاله از مناطق مختلف ایران	-	۲ تا بیش از ۱۵۰	در بسیاری از استان‌ها بالاتر از حد مجاز	کودهای نیتروژنی، نفوذ فاضلاب، نبود سیستم جمع‌آوری مناسب
(Shayestehfar et al., 2024)	حوضه راین، کرمان	۱۲۰	۰/۱ تا ۱۱۵	در برخی نقاط بیش از حد مجاز؛ ۳۳ درصد کیفیت نامناسب	کشاورزی، فاضلاب، دیوی زباله، فاضلاب دامی

بررسی مطالعات انجام‌شده در مناطق مختلف کشور نشان می‌دهد که آلودگی نیترات در ایران مسئله‌ای فراگیر و روبه‌افزایش است که با گسترش شهرنشینی، توسعه کشاورزی و بهره‌برداری بی‌رویه از منابع زیرزمینی تشدید می‌شود. اگرچه در برخی مناطق، توسعه زیرساخت‌های فاضلاب و اقدامات کنترلی منجر به کاهش نسبی غلظت نیترات شده‌است، اما در بسیاری از دشت‌ها هنوز سطوحی بالاتر از حد مجاز مشاهده می‌شود. تداوم این روند می‌تواند خطرات جدی برای سلامت عمومی، به‌ویژه در کودکان و نوزادان، ایجاد کند. در این راستا، شناسایی و به‌کارگیری روش‌های مؤثر برای حذف نیترات از منابع آب، به‌ویژه با تکیه بر فرآیندهای زیستی و مواد معدنی پایدار، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در ادامه، مهم‌ترین روش‌های حذف نیترات مورد بررسی قرار می‌گیرند.

روش‌شناسی پژوهش

این پژوهش یک مطالعه مروری نظام‌مند با رویکرد تحلیلی-تلفیقی است. جامعه مطالعه شامل کلیه مقالات علمی منتشرشده در حوزه حذف نیترات، دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک، سامانه‌های تصفیه مبتنی بر پیریت و تالاب‌های مصنوعی بین سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۵ می‌باشد. جستجوی نظام‌مندی در پایگاه‌های معتبر شامل ScienceDirect، Scopus، Web of Science و Google Scholar با استفاده از کلیدواژه‌های ترکیبی "Nitrate Removal"، "Autotrophic Denitrification"، "Pyrite (FeS₂)"، "Electron Donor" و "Constructed Wetland" انجام شد. معیارهای ورود شامل: (۱) انتشار در مجلات علمی معتبر با داوری همتا، (۲) ارتباط مستقیم با حداقل دو مؤلفه از حذف نیترات از طریق دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت، و (۳) ارائه یافته‌های کمی یا تحلیلی قابل استفاده در سنتز پژوهش بود. مقالاتی که صرفاً به روش‌های تصفیه مرسوم پرداخته بودند یا با دنیتریفیکاسیون زیستی مرتبط نبودند، از دوره مرور حذف شدند. در ابتدا ۸۷ مقاله شناسایی شد و پس از غربالگری، ۲۵ مقاله بر اساس ارتباط موضوعی و کیفیت روش‌شناسی برای تحلیل نهایی انتخاب گردیدند. فرآیند استخراج داده‌ها به‌صورت کیفی با استفاده از روش تحلیل محتوای جهت‌یافته انجام شد و اطلاعات در سه دسته اصلی طبقه‌بندی گردید: (۱) وضعیت آلودگی نیترات در منابع آب ایران، (۲) روش‌های مرسوم حذف نیترات، و (۳) سامانه‌های دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت. برای افزایش اعتبار یافته‌ها، دو پژوهشگر به‌طور مستقل مقالات را بررسی کرده و در موارد اختلاف، با مشارکت نویسنده سوم به توافق نهایی رسیدند. محدودیت اصلی این مرور، ناهمگونی روش‌شناسی و شاخص‌های اندازه‌گیری در مطالعات مختلف بود که امکان انجام فراتحلیل کمی را فراهم نمی‌کرد.

روش‌های حذف نیترات

افزایش غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی و سطحی طی دهه‌های اخیر سبب شده‌است که توسعه و به‌کارگیری فناوری‌های کارآمد برای حذف این ترکیب به یکی از اولویت‌های اصلی در مدیریت کیفیت آب تبدیل شود. فرآیندهای مرسوم تصفیه آب، مانند لخته‌سازی، فیلتراسیون و ضدعفونی که معمولاً برای تولید آب آشامیدنی به‌کار می‌روند، توانایی مؤثری در حذف یون نیترات ندارند؛ ازاین‌رو، به‌کارگیری روش‌های تکمیلی برای حذف مؤثر این یون از آب ضروری

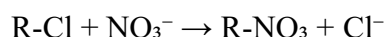
است (Ghafari et al., 2008). حذف نیترات از آب و پساب‌ها می‌تواند از طریق دو گروه اصلی از روش‌های تصفیه، شامل روش‌های فیزیکوشیمیایی و زیستی، انجام گیرد. متداول‌ترین فرآیندهای فیزیکوشیمیایی مورد استفاده برای حذف نیترات عبارت‌اند از اسمز معکوس (RO)، تبادل یونی (IE)، الکترودیالیز (ED) و جذب بر روی کربن فعال همراه با تنظیم (Ergas & Reuss, 2001; Feleke & Sakakibara, 2002; Islam & Suidan, 1998; Prosnansky et al., 2002; Shrimali & Singh, 2001). pH افزون بر این، در سال‌های اخیر توجه قابل‌توجهی به روش‌های نوین حذف نیترات، به‌ویژه کاهش غیرزیستی نیترات با استفاده از فلزات فعال، معطوف شده‌است. در این زمینه، چندین پژوهشگر فرآیند دنیتریفیکاسیون شیمیایی به کمک آهن صفروالانسی (Fe^0)، منیزیم صفروالانسی (Mg^0) و سایر فلزات را به‌عنوان روشی مؤثر برای کاهش نیترات گزارش کرده‌اند. در ادامه روش‌های مرسوم مورد بحث قرار می‌گیرند.

اسمز معکوس

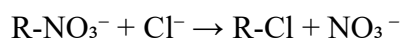
اسمز معکوس (RO) به‌عنوان یکی از روش‌های درجا و غیردرجا برای کاهش غلظت نیترات در آب آشامیدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Black, 2013). فرآیند اسمز معکوس قادر است به‌طور همزمان غلظت طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها را کاهش دهد (Seidel et al., 2011). مبنای عملکرد روش اسمز معکوس بر اصل عبور انتخابی است؛ بدین معنا که تنها مولکول‌های آب قادر به عبور از غشای نیمه‌تراوا هستند و سایر یون‌ها در پشت غشا باقی می‌مانند. از یک غشای اسمز معکوس می‌توان برای حذف آلاینده‌های گوناگون از جمله کلرید، فلورید، سدیم و دیگر یون‌ها استفاده کرد. در این فرآیند، اعمال فشار موجب عبور آب از غشا و در نتیجه جداسازی آلاینده‌ها می‌شود؛ به‌طوری‌که غلظت محلول رابطه مستقیمی با فشار مورد نیاز دارد. بازده حذف مواد محلول در این روش به غلظت اولیه آن‌ها وابسته‌است و حداکثر راندمان حذف نیترات حدود ۹۳ درصد گزارش شده‌است. با این حال، عواملی مانند افزایش غلظت اولیه نیترات و جنس غشا می‌توانند تأثیر منفی بر کارایی فرآیند داشته‌باشند. برای مثال، افزایش غلظت نیترات از ۲۵ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده حذف را از ۵/۹۳ درصد به ۵/۸۲ درصد کاهش می‌دهد. با گذشت زمان، سیستم اسمز معکوس ممکن است با مشکلاتی نظیر گرفتگی، فشردگی غشا و تخریب روبه‌رو شود. همچنین این روش به‌نرزی بالا، هزینه زیاد و دفع پساب غلیظ نیاز دارد و در صورت پایین بودن کیفیت آب ورودی، عملکرد آن مطلوب نخواهد بود (Mohsenipour et al., 2014).

تبادل یونی

اصل عملکرد روش تبادل یونی (Ion Exchange - IE) بر مبنای جایگزینی یون‌های موجود در آب با یون‌های دیگر است؛ به‌طور معمول، یون‌های کلرید با یون‌های نامطلوبی مانند آلاینده‌ها یا کل جامدات محلول (TDS) جایگزین می‌شوند. فرآیند حذف نیترات در تبادل یونی از نظر مکانیزم مشابه سختی‌گیری آب است، اما تفاوت اصلی در نوع رزین پلیمری مورد استفاده قرار دارد. در این روش، یون نیترات موجود در آب با یون کلرید موجود بر سطح رزین تعویض می‌شود. واکنش تبادل بین یون‌های نیترات و کلرید روی سطح رزین در معادله ۱ نشان داده شده‌است:



پس از اشباع شدن رزین کلریدی، آن را با محلول غلیظ آب‌نمک حاوی (Gatiboni et al., 2021) احیا می‌کنند. در این فرآیند، یون‌های کلرید موجود در محلول جایگزین یون‌های نیترات جذب‌شده روی سطح رزین می‌شوند و بدین ترتیب، رزین بازیابی و برای استفاده مجدد آماده می‌گردد. واکنش احیا به‌صورت زیر بیان می‌شود (Seidel et al., 2011):



عواملی گوناگون از جمله غلظت اولیه نیترات، میزان کل جامدات محلول (TDS)، نوع محلول احیاکننده، نوع رزین و همچنین وجود یون‌های مزاحم مانند سولفات، می‌توانند بر کارایی حذف نیترات در فرآیند تبادل یونی تأثیرگذار باشند (Torabian et al., 2006). روش تبادل یونی برای آب‌هایی با میزان بالای کل جامدات محلول (TDS) مناسب نیست، زیرا کارایی آن کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در طی فرآیند احیای رزین، احتمال آزاد شدن نیترات به محیط وجود دارد (Mohsenipour et al., 2014).

الکترو دیالیز

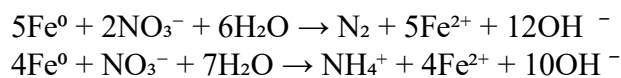
در روش الکترو دیالیز (ED)، نیروی محرکه اصلی برای حذف یا کاهش آلاینده‌ها از آب، جریان الکتریکی است. این سامانه از غشاهای نیمه‌تراوای کاتیونی و آنیونی به همراه دو الکتروود (آند و کاتد) تشکیل شده است. با اعمال جریان الکتریکی، یون‌های منفی (آنیون‌ها) به سمت آند و یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) به سمت کاتد حرکت می‌کنند. در طول فرآیند، یون‌ها در بخش پسماند تجمع می‌یابند و در سمت دیگر، آب بدون یون یا آب دیونیزه باقی می‌ماند. روش الکترو دیالیز برای کاهش آلاینده‌های معدنی مختلفی مانند رادیوم، پرکلرات، بروماید، فلوراید، آهن، منگنز و نیترات در آب آشامیدنی به کار می‌رود. بازده حذف آلاینده‌ها در این روش بسته به میزان آلودگی اولیه بین ۵۰ تا ۹۹ درصد متغیر است. برای نمونه، در یک مطالعه گزارش شده است که روش الکترو دیالیز توانسته غلظت نیترات را از ۴۲ میلی گرم در لیتر $\text{NO}_3\text{-N}$ به کمتر از ۱۰ میلی گرم در لیتر $\text{NO}_3\text{-N}$ کاهش دهد، که معادل راندمان حذف حدود ۷۶ درصد است (Seidel et al., 2011). روش الکترو دیالیز با وجود کارایی بالا در حذف آلاینده‌ها، دارای محدودیت‌هایی مانند پیچیدگی زیاد سیستم، نیاز بالا به انرژی، تولید پسماند و دشواری در بهره‌برداری و نگهداری به‌ویژه در مناطق روستایی است (Mohsenipour et al., 2014).

دنیتریفیکاسیون شیمیایی^۱

ترکیبات شیمیایی گوناگونی برای کاهش نیترات در آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از میان آن‌ها، آهن صفر ظرفیتی^۲ و منیزیم از رایج‌ترین ترکیبات به شمار می‌روند. توضیحات مربوط به انواع مختلف دنیتریفیکاسیون شیمیایی در ادامه ارائه شده است.

آهن صفر ظرفیتی

از دهه ۱۹۹۰، آب‌های زیرزمینی آلوده به نیترات با استفاده از آهن صفر ظرفیتی به‌عنوان مانعی واکنشی نفوذپذیر^۳ تصفیه شده‌اند. در این روش، آهن صفر ظرفیتی و نیترات وارد واکنش‌های اکسایش-کاهش می‌شوند که در نتیجه ترکیباتی مانند نیتريت، نیتروژن مولکولی (N_2) و آمونیوم (NH_4^+) تولید شده و در نهایت غلظت نیترات کاهش می‌یابد. پژوهشگران مختلفی؛ از جمله فلیس، هوانگ و ژانگ، سو و پالس، معادلات گوناگونی را برای تبیین فرایند کاهش نیترات ارائه کرده‌اند. برای نمونه، معادلات واکنش میان آهن صفر ظرفیتی و نیترات را نشان می‌دهند:



راندمان حذف نیترات در محلول تحت تأثیر عواملی همچون pH، اندازه و روش تولید نانوذرات، نسبت دوز نانوذرات به نیترات و زمان تماس میان ذرات و آلاینده قرار دارد. به عنوان نمونه، در شرایطی با pH برابر ۴، زمان تماس ۶۰

¹ Chemical denitrification

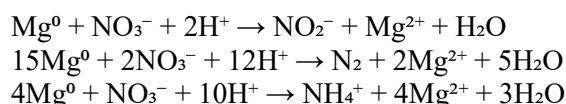
² Zero-valent iron

³ Permeable Reactive Barrier

دقیقه، غلظت اولیه نیترات ۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت نانوذرات ۱۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف نیترات حدود ۹۵ درصد گزارش شده است.

منیزیم صفر ظرفیتی

منیزیم از جمله فلزاتی است که در سال‌های اخیر برای حذف نیترات از محلول‌ها به کار گرفته شده است. این فلز در طی واکنش‌های احیایی، نیترات را به نیتريت و آمونیاک تبدیل می‌کند. معادلات (۵) تا (۷) واکنش‌های مربوط به تبدیل نیترات به نیتريت و آمونیوم را نشان می‌دهند:



عوامل متعددی بر کارایی حذف نیترات از فاز آبی با استفاده از منیزیم صفر ظرفیتی تأثیرگذارند. تعادل واکنش در مدت‌زمان کوتاهی برقرار می‌شود و سرعت دنیتریفیکاسیون به عواملی همچون زمان تماس، غلظت اولیه نیترات، نسبت منیزیم به نیترات و میزان منیزیم مصرفی وابسته است. از سوی دیگر، تشکیل آمونیاک و گاز نیتروژن از جمله محصولات جانبی ناخواسته در فرآیندهای مبتنی بر فلزات صفر ظرفیتی محسوب می‌شود (Mohsenipour et al., 2014). روش‌های فیزیک و شیمیایی به دلیل هزینه‌های بالا و ضرورت دفع پساب‌های نمکی، از نظر اقتصادی برای کاربردهای گسترده مقرون به صرفه نیستند (Park & Yoo, 2009). به عنوان روش جایگزین، دنیتریفیکاسیون زیستی به دلیل کارایی بالا و هزینه پایین، مؤثرترین روش برای حذف نیترات محسوب می‌شود.

دنیتریفیکاسیون زیستی

دنیتریفیکاسیون زیستی معمولاً به عنوان روشی مؤثر برای حذف ترکیبات نیتروژنی از آب شناخته می‌شود و به همین دلیل در بخش‌های زیستی تصفیه آب آشامیدنی و بازچرخانی فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند، میکروارگانیسم‌ها با رشد مستقیم در آب یا در حضور یک الکترون دهنده، نیترات را در نهایت به نیتروژن مولکولی تبدیل می‌کنند که می‌تواند به صورت ایمن به اتمسفر رها شود. در مقایسه با دنیتریفیکاسیون شیمیایی که نیازمند استفاده از مواد شیمیایی مانند کاتالیزورهای فلزات سنگین، اسیدها و بازها برای تنظیم pH و همچنین مصرف انرژی الکتریکی است، دنیتریفیکاسیون زیستی روشی پایدارتر و کارآمدتر به شمار می‌آید (Alessio Siciliano et al., 2020; Rodziewicz et al., 2020). به طور معمول، در فرآیند تصفیه فاضلاب شهری، دنیتریفیکاسیون زیستی به افزودن ترکیبات خارجی نیاز ندارد، زیرا کربن آلی موجود در جریان ورودی معمولاً الکترون‌های لازم برای کاهش NO_x حاصل از مرحله نیتريفيكاسیون را فراهم می‌کند. این فرآیند تنها به مقدار محدودی انرژی، مانند انرژی پمپاژ و هم‌زدن، نیاز دارد که در سامانه‌های زیستی با اختلاط کامل^۱ متداول است. از آنجا که کربن آلی نقش منبع انرژی را ایفا می‌کند، دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک رایج‌ترین مسیر حذف NO_x در تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود. افزون بر ترکیبات آلی، الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش NO_x می‌توانند از دهنده‌های معدنی مانند ترکیبات احیاشده گوگرد و فلزات یا از هیدروژن مولکولی (H_2) تأمین شوند، که در این صورت فرآیند به عنوان دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک شناخته می‌شود (Di Capua et al., 2019). اگرچه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک معمولاً کندتر از دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک تلقی می‌شود، اما سیستم‌های اتوتروفیک مبتنی بر گوگرد احیاشده می‌توانند در شرایط بهینه، نرخ‌هایی مشابه یا حتی بالاتر از حذف نیترات را حاصل کنند، به ویژه زمانی که با پیکربندی‌های ویژه بیورآکتور و انتخاب مناسب الکترون دهنده همراه شوند (Huang et al., 2021). افزون بر کارایی بالای آن در حذف نیتروژن از جریان‌های مایع، دنیتریفیکاسیون زیستی

^۱ completely mixed bioreactors

چه از نوع هتروتروفیک و چه اتوتروفیک می‌تواند در غیرفعال‌سازی یا سم‌زدایی طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها نیز مورد استفاده قرار گیرد؛ از جمله سولفیدها، فلزات سنگین و ترکیبات آروماتیک که قادرند به‌عنوان الکترون‌دهنده یا الکترون‌گیرنده عمل کنند. این آلاینده‌ها ممکن است منشأ طبیعی یا انسانی داشته‌باشند و به‌صورت ترکیبات آبی یا گازی وجود داشته‌باشند. مکانیسم‌های سم‌زدایی در این فرآیند عمدتاً مبتنی بر واکنش‌های اکسایش-کاهش آلاینده‌ها است که هم‌زمان با کاهش ترکیبات نیتروژنی (NO_x^-) انجام می‌شود و در نتیجه، اثرات سمی این ترکیبات را کاهش داده یا به‌طور کامل حذف می‌کند (Ucar et al., 2025).

تالاب‌های مصنوعی^۱ یا تالاب‌های تصفیه‌ای به‌منظور حذف آلاینده‌ها از آب طراحی شده‌اند و با الگوگیری از ساختار و عملکرد مواد موجود در تالاب‌های طبیعی عمل می‌کنند (Vymazal, 2007). این سیستم‌ها در سراسر جهان با هزینه‌های پایین ساخت، بهره‌برداری و نگهداری و بدون نیاز به زیرساخت‌های پیچیده لوله‌کشی توسعه یافته‌اند و در عین حال، از نظر منظر محیطی نیز دارای ارزش زیبایی‌شناختی هستند. فرآیند دنیتریفیکاسیون، مسیر اصلی حذف نیترات در تالاب‌های مصنوعی به شمار می‌رود. با این حال، در آب‌های سطحی که میزان کربن آلی آن‌ها پایین است، الکترون‌دهنده کافی برای انجام دنیتریفیکاسیون وجود ندارد؛ از این‌رو، برای دستیابی به حذف مؤثر نیتروژن، استفاده از دهنده‌های الکترون جایگزین ضروری است (Ma et al., 2020). مطالعات متعددی انواع مختلفی از الکترون‌دهنده‌های جایگزین را برای به‌کارگیری در تالاب‌های مصنوعی (CWs) پیشنهاد کرده‌اند که به‌طور کلی شامل الکترون‌دهنده‌های هتروتروفیک و اتوتروفیک هستند. با این حال، استفاده از منابع کربنی حاصل از ترشحات ریشه گیاهان آب‌دوست^۲ به‌عنوان الکترون‌دهنده هتروتروفیک، به‌تنهایی برای حفظ راندمان بالای حذف نیترات کافی نیست (Gagnon et al., 2007)؛ از این‌رو، برای تأمین الکترون‌دهنده‌های مورد نیاز، باید از منابع کربنی خارجی استفاده شود. از جمله الکترون‌دهنده‌های هتروتروفیک می‌توان به بیوجار (زغال زیستی)، منابع کربنی گیاهی و ترکیبات شیمیایی متداول کربن اشاره کرد. با این حال، به دلیل تجزیه سریع اکسایشی و مصرف سریع آن‌ها توسط میکروارگانیسم‌ها، این منابع کربنی نیازمند جایگزینی مکرر هستند (Li et al., 2014). افزون بر این، افزودن بیش از حد کربن می‌تواند منجر به رشد بیش از اندازه بیوفیلم‌ها شود، که این امر به‌نوبه خود موجب انسداد و گرفتگی بستر تالاب‌های مصنوعی می‌گردد (Zhao et al., 2019). بنابراین، به‌کارگیری الکترون‌دهنده‌های اتوتروفیک به‌عنوان رویکردی کارآمدتر و مقرون‌به‌صرفه‌تر، به‌ویژه برای مناطق کمتر توسعه‌یافته و دارای محدودیت نیروی انسانی، گزینه‌ای مناسب‌تر به شمار می‌آید (Sierra-Alvarez et al., 2007). در سال‌های اخیر، گاز هیدروژن (H_2) و ترکیبات معدنی گوگرد احیاشده (RISCs) مانند گوگرد عنصری (S^0)، سولفید (S^{2-}) و تیوسولفات ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) به‌طور گسترده به‌عنوان الکترون‌دهنده در فرآیند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک (AuDen) در سیستم‌های ناپیوسته (batch) و پیوسته مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Di Capua et al., 2015). همچنین، کارایی ترکیباتی مانند پیریت (FeS_2)، تیوسیانات (SCN^-)، آهن دوظرفیتی (Fe^{2+}) و آرسنیت (As^{3+}) به‌عنوان منابع انرژی برای باکتری‌های دنیتریفیکان مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفته‌است (Di Capua et al., 2019). انتخاب نوع الکترون‌دهنده تأثیر قابل توجهی بر سینتیک دنیتریفیکاسیون زیستی دارد. برای دستیابی به نرخ و بازده بهینه دنیتریفیکاسیون، عواملی نظیر غلظت الکترون‌دهنده، تمایل میکروبی^۳، آب‌دوستی^۴ و اندازه ذرات باید با دقت مورد ارزیابی قرار گیرند (Di Capua et al., 2016; Sierra-Alvarez et al., 2007). با توجه به نقش تعیین‌کننده‌ی الکترون‌دهنده در کارایی دنیتریفیکاسیون زیستی، در ادامه به بررسی چند الکترون‌دهنده مورد استفاده در این فرآیند

¹ Constructed Wetlands – CWs

² macrophytes

³ affinity

⁴ hydrophilicity

پرداخته می‌شود و سپس تأکید ویژه‌ای بر ترکیب معدنی پیریت (FeS_2) به عنوان یکی از کارآمدترین الکترون دهنده در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک خواهد شد.

دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر هیدروژن

هیدروژن (H_2) گازی غیرسمی است و تنها محصول دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر آن، آب می‌باشد؛ بدین معنا که این فرآیند بدون تولید مواد مضر و فاقد هرگونه پسماند است. از دیدگاه ترمودینامیکی، هیدروژن یکی از مطلوب‌ترین الکترون دهنده‌ها برای انجام دنیتریفیکاسیون به شمار می‌آید (Di Capua et al., 2019). با این حال، مهم‌ترین ضعف دنیتریفیکاسیون مبتنی بر H_2 ، انحلال پذیری پایین این گاز در آب و همچنین خطر بالقوه انفجار آن است (Wu et al., 2018). فرآیند نیترات زدایی اتوتروفیک مبتنی بر H_2 باعث مصرف H^+ موجود در آب می‌شود که منجر به افزایش pH می‌گردد. افزایش بیش از حد pH می‌تواند بر فعالیت متابولیکی میکروارگانیسم‌ها و تشکیل رسوبات معدنی تأثیر منفی بگذارد. در واقع، دما، pH و غلظت H_2 محلول از مهم‌ترین عوامل تعیین کننده عملکرد باکتری‌های دنیتریفیکان اتوتروفیک هیدروژنی هستند (Xing et al., 2020).

دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر آهن

در شرایط بی‌هوازی، یون آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) می‌تواند توسط باکتری‌های دنیتریفیکان فتواتوتروف یا شیمیواتوتروف اکسید شود، که این واکنش‌ها منجر به کاهش قلیائیت^۱ می‌شوند. نرخ دنیتریفیکاسیون حاصل از استفاده از Fe^{2+} به عنوان الکترون دهنده معمولاً کمتر از نرخ دنیتریفیکاسیون با دهنده‌های الکترون آلی یا معدنی دیگر است. علاوه بر این، محصول دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر آهن، یعنی $\text{Fe}(\text{OH})_3$ محلول، می‌تواند سطح سلول‌های باکتریایی را پوشش دهد و در نتیجه کارایی دنیتریفیکاسیون را کاهش دهد. همچنین، واکنش‌های کمپلکس شدن بین آهن و مواد آلی موجود در محیط می‌توانند تأثیر منفی بر فرآیند حذف نیتروژن داشته باشند (Ma et al., 2020).

دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر گوگرد

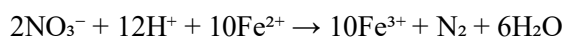
دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر گوگرد فرآیندی است که در آن، در شرایط بی‌هوازی، باکتری‌های شیمیواتوتروف یا فتواتوتروف با استفاده از گوگرد احیاء شده به عنوان الکترون دهنده و نیترات (NO_3^-) به عنوان الکترون گیرنده، نیترات را به نیتروژن مولکولی (N_2) و سولفات (SO_4^{2-}) تبدیل می‌کنند (Chen et al., 2018). الکترون دهنده‌های اصلی در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر گوگرد، ترکیبات معدنی احیاء شده گوگرد هستند که شامل:

- گوگرد عنصری (S^0)
- سولفید (S^{2-})
- تیوسولفات ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

علاوه بر این، سایر ترکیبات حاوی گوگرد نیز می‌توانند به عنوان الکترون دهنده عمل کنند، از جمله:

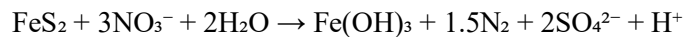
- پیریت (FeS_2)
- سولفیت (SO_3^{2-})

پیریت (FeS_2) یکی از کانی‌های رایج در چرخه بیوژئوشیمیایی گوگرد و آهن محسوب می‌شود. واکنش اکسیداسیون نیترات توسط پیریت در شرایط کاملاً بی‌هوازی به صورت زیر رخ می‌دهد (Torrentó et al., 2011).



¹ Alkalinity

معادله شیمیایی کلی واکنش به صورت زیر بیان می شود (Bosch et al., 2012):



در این واکنش، میزان سولفات (SO_4^{2-}) تولیدی کمتر از مقدار حاصل از دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر گوگرد عنصری (S^0) است و نیاز به افزودن بافرهایی مانند سنگ آهک^۱ وجود ندارد (Ma et al., 2020). پیریت در آب نامحلول است و از یک سو می تواند به عنوان بستر عمل کند و بازده حذف نیتروژن از طریق دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک را افزایش دهد (Torrentó et al., 2011). از سوی دیگر، واسطه های متابولیکی حاصل از تجزیه پیریت، شامل یون های آهن دوظرفیتی (Fe^{2+})، آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) و هیدروکسید آهن ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) می توانند با فسفات (PO_4^{3-}) موجود در فاضلاب ترکیب شده و فرآیند حذف فسفر را تسهیل کنند (Ju et al., 2014).

برای مثال، در یک بیوفیلتر جریان پیوسته، به کارگیری پیریت به عنوان فیلر منجر به حذف همزمان نیترات (NO_3^-) و فسفات (PO_4^{3-}) شده است. بررسی های فاز جامد نشان داده اند که رسوبات اصلی تشکیل شده بر سطح پیریت شامل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، FePO_4 و سولفات های آهن می باشند (Di Capua et al., 2019). با توجه به ویژگی های فیزیکی و شیمیایی منحصربه فرد پیریت و توانایی آن در تأمین الکترون برای باکتری های دنیتریفیکان، مطالعات متعددی به بررسی عملکرد این ترکیب در حذف نیترات پرداخته اند. در ادامه، شماری از پژوهش های انجام شده در زمینه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت مرور می شوند.

مرور چند پژوهش انجام شده در زمینه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت

در پژوهش (Chen et al., 2025)، سامانه دنیتریفیکاسیون خودتغذیه ای با پیریت در قالب راکتور تماس زیستی (PAD-BC) طراحی شد که در آن طناب های پوشیده شده با پیریت همزمان به عنوان حامل بیوفیلم و منبع الکترون عمل کردند. نتایج نشان داد با کاهش اندازه ذرات پیریت و افزایش بارگذاری آن، راندمان حذف نیترات افزایش می یابد و در شرایط بهینه (پیریت با اندازه متوسط و بارگذاری مناسب) راندمان حذف نیتروژن به حدود ۹۹ درصد رسید. فرآیند حذف نیترات در غلظت های پایین از سینتیک مرتبه اول پیروی کرد، اما در غلظت های بالاتر رفتار نیم مرتبه ای داشت. در اندازه های کوچک تر پیریت، دنیتریفیکاسیون کارآمدتر بود، هرچند تولید سولفات در برخی شرایط به مقادیر بالاتر نزدیک شد. pH سیستم در محدوده پایدار باقی ماند و نیازی به افزودن قلیا نبود. بیوفیلم عمدتاً در فصل مشترک طناب و پیریت تشکیل شد. تحلیل عملکردی نشان داد در بیوفیلم، فعالیت های مرتبط با چرخه گوگرد و اکسیداسیون ترکیبات معدنی بیشتر بوده، در حالی که در لجن، فرآیندهای تخمیری غالب بوده اند. به طور کلی، استفاده از طناب های زیستی بارگذاری شده با پیریت باعث دستیابی به راندمان بالای حذف نیترات، پایداری pH، و زمان راه اندازی کوتاه شد و رویکردی مؤثر برای تصفیه آب های دارای غلظت پایین نیترات ارائه داد.

در مطالعه (Liu et al., 2023)، سامانه ای دنیتریفیکاسیون خودتغذیه ای ترکیبی پیریت و گوگرد (PSAD) برای حذف همزمان نیترات و فسفات از فاضلاب های با نسبت C/N پایین طراحی و ارزیابی شد. نتایج آزمایش های ناپیوسته و ستونی نشان داد که ترکیب پیریت و گوگرد به عنوان منبع مشترک الکترون، عملکرد بهتری نسبت به استفاده منفرد از هر یک دارد. در مقایسه با سامانه های SAD و PAD، سیستم PSAD بالاترین راندمان حذف نیترات و کل نیتروژن را به ترتیب حدود ۹۸/۷ درصد و ۹۹/۱ درصد به دست آورد و تجمع نیتريت در effluent پایین باقی ماند. راندمان حذف فسفات نیز تا ۱۰۰ درصد افزایش یافت. حذف فسفات عمدتاً از طریق رسوب گذاری با یون های Fe^{2+} ، Fe^{3+} و Ca^{2+} و اثر همزمان انحلال سنگ آهک انجام شد و کاهش pH موجب افزایش کارایی جذب فسفات گردید. تولید سولفات در PSAD پایین تر از مقدار تئوریک و کمتر از حد مجاز سازمان جهانی بهداشت بود. به طور کلی، سامانه PSAD توانست

^۱ limestone

بدون نیاز به منبع کربنی خارجی، حذف عمیق و همزمان نیترات و فسفات را با پایداری pH، تولید محدود سولفات و کاهش انتشار گاز N_2O محقق سازد و گزینه‌ای کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌های کم‌کربن به شمار می‌آید.

در پژوهش (Liu et al., 2024)، عملکرد سامانه‌ی دنیتریفیکاسیون خودتغذیه‌ای ترکیبی پیریت و گوگرد (PSAD) در مقایسه با دنیتریفیکاسیون گوگردی (SAD) و هتروتروفیک بررسی شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف فسفات در PSAD حدود ۹۲ درصد بوده و به‌طور قابل توجهی بالاتر از SAD (۶۵ درصد) و HD (۰ درصد) بود، در حالی که حذف نیترات در همه سامانه‌ها مشابه بود. حذف فسفات عمدتاً از طریق تشکیل $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ و Fe_3PO_4 انجام شد و با کاهش نیترات همبستگی داشت. سامانه PSAD همچنین تولید گازهای گلخانه‌ای را کاهش داد؛ غلظت N_2O در PSAD کمتر از دیگر سامانه‌ها بود و CH_4 نیز از $31/32$ به $22/32 \text{ mg/m}^3$ کاهش یافت. تولید سولفات در PSAD کمی بالاتر از SAD ولی کمتر از مقدار تئوریک بود و pH سیستم در محدوده پایدار باقی ماند. از نظر اقتصادی، هزینه فرآیند PSAD تنها حدود ۸۳ درصد هزینه SAD و یک‌پنجم هزینه HD بود. به‌طور کلی، سامانه PSAD حذف هم‌زمان و مؤثر نیترات و فسفات را با کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و هزینه کمتر نسبت به روش‌های مرسوم فراهم کرد و گزینه‌ای پایدار و کم‌هزینه برای تصفیه فاضلاب‌های کم‌کربن به شمار می‌آید.

در پژوهش (Zhu et al., 2023)، سامانه‌ی تالاب مصنوعی ترکیب‌شده با پیل سوختی میکروبی مبتنی بر پیریت (Pyrite-based CW-MFC) برای حذف هم‌زمان مواد مغذی و تولید برق زیستی توسعه یافت. نتایج نشان داد که حضور پیریت عملکرد حذف مواد مغذی را به‌طور قابل توجهی بهبود داد؛ راندمان حذف کل نیتروژن، نیترات و فسفات به ترتیب حدود ۹۴/۵ درصد، ۹۷/۷ درصد و ۹۳ درصد بود و غلظت نیتريت در خروجی در حد بسیار پایین باقی ماند. حذف فسفات عمدتاً از طریق رسوب با آهن آزادشده از پیریت و تا حدی جذب سطحی انجام شد و تولید سولفات پایین‌تر از مقدار تئوریک بود.

همچنین، حضور پیریت هدایت الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی سیستم را افزایش داد و موجب تولید برق زیستی شد؛ ولتاژ مدار باز و تراکم توان بیشینه به ترتیب $2/2$ و $3/3$ برابر بیشتر از CW-MFC بدون پیریت بود. به‌طور کلی، سامانه Pyrite-based CW-MFC توانست حذف مؤثر نیتروژن و فسفات را با بازده بالا انجام دهد و انرژی زیستی قابل توجهی تولید کند، و به‌عنوان رویکردی پایدار و کم‌هزینه برای تصفیه فاضلاب و بازیابی انرژی معرفی شد (Li et al., 2022). ویژگی‌های معدنی دو پیریت طبیعی از معادن یون‌فو (YP) و تونگ‌لینگ (TP) و عملکرد آن‌ها را در فرآیند دنیتریفیکاسیون اتوتروف با پیریت (PAD) از طریق آزمایش‌های دسته‌ای و ستونی بررسی کردند. هر دو نمونه دارای بلورهای خالص و طیف XRD مشابه بودند، اما از نظر ساختاری و شیمی سطح تفاوت قابل توجهی داشتند. پیریت YP چندبلوری با لبه‌های شبکه نامنظم، اندازه ذرات کوچک‌تر (در حدود ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر) و صفحات بلوری غالب (۱۱۰) و (۱۱۱) بود، در حالی که TP ساختار تک‌بلوری با لبه‌های منظم در صفحه (۱۰۰) و ذرات بزرگ‌تر داشت. براساس نتایج تحلیل XPS، در YP درصد گوگرد احیاء‌شده سطحی (S^{2-}) بیشتر و میزان $Fe(III)$ کمتر بود، در حالی که در TP نسبت $Fe(III)$ به‌طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر گزارش شد. در آزمایش‌های دسته‌ای، پیریت YP توانست نیترات را طی ۲۳ روز به‌طور کامل حذف کند و نسبت مولی نیترات حذف‌شده به سولفات تولیدشده ($1/37$) با مقدار استوکیومتریک واکنش PAD مطابقت داشت. در مقابل، در پیریت TP هیچ‌گونه حذف نیترات مشاهده نشد و افزایش اندک سولفات (حدود ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) به اکسیدهای سطحی باقیمانده نسبت داده شد. حذف فسفات در TP سریع‌تر بود که ناشی از حضور آهن سه‌ظرفیتی بیشتر در سطح برای جذب بود، در حالی که در YP این فرآیند کندتر و همراه با تولید یون آهن ناشی از واکنش PAD انجام شد. کاهش pH در سیستم‌های YP به تولید یون هیدروژن در طول واکنش نسبت داده شد. در آزمایش‌های ستونی شامل ترکیبات YP-سنگ‌آهک (YPC) و TP-سنگ‌آهک (TPC) با زمان ماند هیدرولیکی

۲۴ ساعت و دوره‌ی عملکرد ۴۶ روز، مشاهده شد که واکنش PAD تنها در ستون YPC رخ داد. در فاز نخست (روزهای ۰ تا ۲۵)، غلظت نیترات در YPC تقریباً به صفر رسید و در فاز دوم حدود ۲ میلی گرم بر لیتر باقی ماند. نسبت مولی نیترات حذف شده به سولفات تولید شده در این مرحله برابر با ۱/۰۹ بود که نشان دهنده اکسیداسیون اندک هوازی است. در مقابل، ستون TPC نه تنها کاهش در نیترات نداشت، بلکه افزایش آن تا سطح ورودی مشاهده شد و مقدار سولفات تولیدی نیز ناچیز (به طور میانگین حدود ۱۷ میلی گرم بر لیتر) بود. تحلیل های ساختاری و سطحی نشان داد تفاوت عملکرد دو پیریت ناشی از ویژگی های ذاتی کانی است و پارامترهایی نظیر میزان اندک اکسیژن محلول، گونه های گوگرد احیاء شده سطحی یا وجود اکسیدهای سطحی تأثیری بر ماهیت اتوتروفیک واکنش PAD ندارند. نتایج XPS و TEM بیانگر آن بود که در سطح YP اکسیداسیون همزمان آهن و گوگرد رخ داده و ترکیباتی مانند تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) و سولفات (SO_4^{2-}) شکل گرفته اند، در حالی که در TP چنین پدیده ای مشاهده نشد. بنابراین توانایی انجام PAD به امکان اکسیداسیون میکروبی گوگرد سطحی وابسته است، نه به آهن. در مجموع، اختلاف عملکرد دو نوع پیریت در فرآیند PAD ناشی از ویژگی های معدنی آنها، به ویژه نوع صفحه ی بلوری غالب و حالت شیمیایی اتم های سطحی گوگرد و آهن است. نتایج این پژوهش تأکید می کند که در کاربردهای عملی حذف نیترات و فسفات از آب و فاضلاب، انتخاب پیریت با ویژگی های سطحی مناسب اهمیت اساسی دارد، زیرا این ویژگی ها علت اصلی تفاوت و گاه تناقض در نتایج مطالعات پیشین پیرامون PAD بوده اند.

در پژوهش (Ge et al., 2020)، عملکرد سامانه ی تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی مبتنی بر پیریت (PCW-MFC) در حذف همزمان نیترات، فسفر و اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) و همچنین در تولید زیست انرژی بررسی شد. چهار ریزسامانه ساخته شد:

- تالاب مصنوعی معمولی (CW)
- تالاب مصنوعی با پیریت (PCW)
- تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی (CW-MFC)
- تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی با پیریت (PCW-MFC)

پس از ۱۸۰ روز بهره برداری، سامانه PCW-MFC بهترین کارایی را در حذف آلاینده ها و تولید برق نشان داد. در شرایط زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، راندمان حذف COD، نیترات (NO_3^- -N)، نیتروژن معدنی کل (TIN) و فسفر کل (TP) به ترتیب ۷۱/۹ درصد، ۷۰/۱ درصد، ۶۳/۲ درصد و ۹۱/۲ درصد بود. توان خروجی الکتریکی در PCW-MFC به طور میانگین ۱۹ تا ۲۸/۴ درصد بیشتر از CW-MFC بود و ثابت سرعت حذف نیترات (k) در این سامانه برابر ۱/۰۴ روز به دست آمد که به طور معنی داری از سایر سیستم ها بالاتر بود. از دیدگاه عملکرد حذف، افزودن پیریت باعث بهبود چشمگیر راندمان حذف نیترات نسبت به سیستم های بدون پیریت شد؛ به طوری که کارایی حذف نیترات در PCW-MFC حدود ۱۵ درصد بالاتر از CW معمولی بود. حذف نیتروژن از طریق دنیتریفیکاسیون ترکیبی هتروتروف و اتوتروف^۱ صورت گرفت. غلظت آمونیوم خروجی در همه سیستم ها کمتر از ۰/۶ mg/L بود؛ بنابراین فرآیند احیای نیترات به آمونیوم (DNRA) غالب نبود. در خصوص فسفر، کارایی حذف در PCW-MFC بسیار بالا و پایدار بود و اشباع جذب فسفر در طول آزمایش مشاهده نشد. تحلیل های XRD و EDS نشان داد که پس از استفاده از پیریت، ترکیبات $FePO_4$ و $FeOOH$ تشکیل شدند که نشانگر جذب یا رسوب فسفات توسط ترکیبات آهن حاصل از اکسیداسیون پیریت است. در سطح پیریت مصرف شده، درصد عناصر گوگرد و آهن کاهش و درصد اکسیژن و فسفر افزایش یافت که بیانگر اکسیداسیون سطحی پیریت و جذب فسفات است. همچنین مشخص شد که اکسیداسیون گوگرد در پیریت باعث

^۱ mixotrophic

تولید SO_4^{2-} و همزمان تسهیل حذف نیترات می‌شود. تولید سولفات در سامانه‌های حاوی پیریت کمتر از مقدار تثویریک بود که احتمالاً به دلیل فعالیت باکتری‌های احیاکننده‌ی سولفات است.

در جمع‌بندی، افزودن پیریت و ترکیب آن با پیل سوختی میکروبی موجب ارتقای قابل توجه در موارد زیر شد:

– حذف همزمان نیترات و فسفر

– تولید پایدار زیست‌برق

– تثبیت pH و کاهش غلظت سولفات در پساب خروجی.

به‌طور کلی، نتایج نشان داد که سامانه PCW-MFC فناوری مؤثری برای تصفیه‌ی فاضلاب با بار نیتروژن و فسفر بالا همراه با تولید انرژی زیستی است (Liu et al., 2023).

یک تالاب مصنوعی جدید مبتنی بر پیریت و سرباره فولاد (PSCW) را برای حذف همزمان نیتروژن و فسفر از آب‌های کم‌آلودگی توسعه دادند و عملکرد و سازوکار آن را در مقایسه با تالاب‌های مبتنی بر پیریت (PCW) و سرباره فولاد (SCW) بررسی کردند. این سیستم‌ها به‌صورت پیوسته به مدت ۲۶۰ روز، با زمان ماند هیدرولیکی (HRT) برابر با ۳۶ ساعت و در دمای ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد، تحت شرایط ورودی NO_3^- ، $\text{NH}_4^+ = 5 \text{ mg/L}$ ، $\text{COD} = 30 \text{ mg/L}$ ، $\text{PO}_4^{3-} = 0.5 \text{ mg/L}$ و $\text{Ca} + \text{Mg-bound P} = 5 \text{ mg/L}$ در سیستم PSCW بالاترین راندمان حذف را برای هر دو شاخص فسفر کل (TP) و نیترات (NO_3^-) نشان داد، به‌طوری‌که بازده حذف به‌ترتیب به ۹۸/۶ درصد و ۹۱/۳ درصد رسید، در حالی‌که در PCW تنها ۱۸/۶ درصد و در SCW حتی کاهش کارایی (۷/۴- درصد) مشاهده شد. عملکرد بهبودیافته‌ی PSCW به افزایش فعالیت فرآیند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت (PAD) و خنثی‌سازی اسیدیته تولیدشده در این فرآیند توسط خاصیت قلیایی سرباره فولاد نسبت داده شد. فسفر عمدتاً به‌صورت فسفات‌های پیوندیافته با کلسیم و منیزیم (Ca + Mg-bound P) در PSCW تثبیت شد (۷۵/۳ درصد)، در حالی‌که در PCW فسفر غالباً به‌صورت پیوندیافته با آهن و آلومینیوم (Fe + Al-bound P) وجود داشت. بیش از ۸۷ درصد حذف فسفر کل در لایه معدنی (E2) از طریق جذب بستر و رسوب با یون‌های فلزی (Al^{3+} ، Fe^{3+} ، Ca^{2+}) رخ داد. ظرفیت جذب فسفر به‌ترتیب برای سرباره فولاد، پیریت و زئولیت برابر با ۳۵/۲۱۱، ۱۱/۶۲۸ و ۲/۷۱۲ mg/kg بود. آزادسازی همزمان آهن از پیریت و فلزات فعال از سرباره فولاد باعث افزایش رسوب و تثبیت فسفات شد. در مورد نیتروژن، سیستم PSCW بالاترین نرخ حذف نیترات را با راندمان $91/3 \pm 4/0$ درصد و نرخ بارگذاری $1/69 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ نشان داد. دنیتریفیکاسیون عمدتاً در لایه مخلوط رخ داد که بیانگر افزایش فعالیت PAD بود. در مجموع، افزودن سرباره فولاد به سامانه‌های مبتنی بر پیریت باعث افزایش ۴۰ تا ۵۴ درصدی حذف کل نیتروژن نسبت به سیستم‌های فاقد سرباره فولاد، بهبود قابل توجه حذف فسفر از طریق جذب و رسوب شیمیایی، کاهش آزادسازی فلزات سنگین و سمیت پساب، افزایش فعالیت میکروبی مرتبط با دنیتریفیکاسیون و چرخه گوگرد، و بهبود رشد و سلامت گیاهان تالاب شد. بنابراین، PSCW به‌عنوان یک فناوری کارآمد و پایدار برای حذف همزمان نیتروژن و فسفر از فاضلاب‌های کم‌کربن معرفی گردید.

جدول ۲. مرور پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک مبتنی بر پیریت (FeS_2)

Table 2. Review of research conducted on pyrite (FeS_2)-based autotrophic denitrification

منبع پژوهش	نوع سامانه و ترکیب	راندمان حذف نیترات (%)	راندمان حذف فسفات (%)	تولید سولفات
(Chen et al., 2025)	راکتور تماس زیستی خودتغذیه‌ای (PAD-BC) با طناب پوشیده‌شده از پیریت	۹۹	–	متوسط
(Liu et al., 2023)	سامانه خودتغذیه‌ای ترکیبی پیریت-گوگرد	۹۸/۷	۱۰۰	کمتر از مقدار تثویریک

(Liu et al., 2024)	PSAD در مقایسه با SAD و دنیتریفیکاسیون هتروتروفتیک	مشابه SAD	۹۲	کمی بالاتر از SAD
(Zhu et al., 2023)	تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی مبتنی بر پیریت (CW-MFC)	۹۷/۷	۹۳	کمتر از مقدار تثویریک
(Li et al., 2022)	دنیتریفیکاسیون خودتغذیه‌ای با دو نوع پیریت طبیعی (TP, YP)	فقط در YP (≈ ۱۰۰)	کندتر در YP	در YP مطابق استوکیمتری
(Ge et al., 2020)	تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی با پیریت (PCW-MFC)	۷۰/۱	۹۱/۲	کمتر از مقدار تثویریک
(Liu et al., 2023)	تالاب مصنوعی مبتنی بر پیریت و سرباره فولاد (PSCW)	۹۱/۳	۹۸/۶	کم

یافته‌ها و بحث

وضعیت آلودگی نیترات در منابع آب ایران

بررسی پژوهش‌های انجام‌شده در مناطق مختلف کشور نشان می‌دهد که آلودگی نیترات یکی از مهم‌ترین چالش‌های کیفی منابع آب زیرزمینی در ایران محسوب می‌شود. در بسیاری از نواحی کشور، به‌ویژه مناطق خشک و نیمه‌خشک، آب زیرزمینی منبع اصلی تأمین آب آشامیدنی است. نتایج مطالعات در رباط کریم نشان داد که حدود ۳۳ درصد از نقاط نمونه‌برداری دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز سازمان جهانی بهداشت (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) بودند و بالاترین مقدار به ۹۳ میلی‌گرم در لیتر رسید. در مشهد، ۴۲ درصد از چاه‌های مورد بررسی دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز بودند و در برخی نقاط مقدار آن به ۱۶۶ میلی‌گرم در لیتر نیز رسیده‌است. در دشت تهران-کرج، غلظت نیترات در محدوده ۶ تا ۱۴۸/۸ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود و در برخی موارد تا سه برابر حد مجاز افزایش یافته‌است. در دشت اصفهان، حدود ۲۶ درصد از نمونه‌ها دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز بودند و بیشترین میزان آلودگی در زیرحوضه‌های لنجانان و نجف‌آباد مشاهده شد. بررسی مرور نظام‌مند انجام‌شده نیز نشان داد که در استان‌های گیلان، مازندران، بوشهر، اردبیل، کرمان و برخی مناطق دیگر، بیش از نیمی از چاه‌های آب دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز بودند. منابع اصلی آلودگی در تمامی این مناطق شامل فعالیت‌های کشاورزی با مصرف بی‌رویه کودهای نیتروژنی، نفوذ فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و مدیریت نامناسب منابع آب زیرزمینی بوده‌است. تداوم این وضعیت می‌تواند پیامدهای جدی بر سلامت عمومی، به‌ویژه برای کودکان و نوزادان، و نیز بر پایداری منابع آب داشته باشد.

روش‌های مرسوم حذف نیترات

روش‌های فیزیکوشیمیایی مختلفی برای حذف نیترات از آب به‌کار می‌روند. اسمز معکوس با بازده حذف تا ۹۳ درصد، تبادل یونی و الکترودیالیز با بازده ۵۰ تا ۹۹ درصد از جمله این روش‌ها هستند. با این حال، این روش‌ها با محدودیت‌های قابل‌توجهی از جمله مصرف بالای انرژی، گرفتگی غشاء، تولید پساب‌های نمکی و هزینه‌های عملیاتی بالا مواجه هستند که آن‌ها را برای کاربردهای گسترده از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نمی‌سازد. در مقابل، دنیتریفیکاسیون زیستی به‌عنوان روشی کارآمد، پایدار و کم‌هزینه مطرح است که در آن میکروارگانیسم‌ها نیترات را به نیتروژن مولکولی تبدیل می‌کنند. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به دنیتریفیکاسیون اتوتروفتیک جلب شده‌است؛ فرآیندی که در آن الکترون‌دهنده‌های معدنی نظیر گوگرد، آهن و هیدروژن جایگزین ترکیبات آلی می‌شوند. در میان این الکترون‌دهنده‌ها، پیریت (FeS₂) به‌دلیل فراوانی، پایداری شیمیایی و قابلیت اکسایش همزمان آهن و گوگرد، کارایی بالایی در حذف نیترات از آب‌های آلوده نشان داده‌است. همچنین، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که پیریت می‌تواند علاوه بر حذف نیترات، در حذف فسفر از طریق تشکیل ترکیبات آهنی نقش مؤثری داشته باشد.

سامانه‌های دنیتریفیکاسیون اتوتروفتیک مبتنی بر پیریت

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که پیریت به‌عنوان الکترون‌دهنده در فرآیند دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک عملکرد بسیار خوبی دارد. در یک راکتور تماس زیستی با طناب‌های پوشیده‌شده از پیریت، راندمان حذف نیترات به حدود ۹۹ درصد رسید و سیستم در محدوده pH پایدار باقی ماند بدون نیاز به افزودن قلیا. در سامانه ترکیبی پیریت-گوگرد (PSAD)، راندمان حذف نیترات و فسفات به‌ترتیب به ۹۸/۷ درصد و ۱۰۰ درصد رسید و تولید سولفات کمتر از مقدار تئوریک و پایین‌تر از حد مجاز سازمان جهانی بهداشت بود. این سیستم بدون نیاز به منبع کربنی خارجی، حذف عمیق و همزمان نیترات و فسفات را با پایداری pH و کاهش انتشار گاز N_2O محقق ساخت.

در سامانه تالاب مصنوعی-پیل سوختی میکروبی مبتنی بر پیریت، راندمان حذف کل نیتروژن، نیترات و فسفات به‌ترتیب حدود ۹۴/۵ درصد، ۹۷/۷ درصد و ۹۳ درصد بود و تولید سولفات پایین‌تر از مقدار تئوریک باقی ماند. حضور پیریت هدایت الکتریکی و فعالیت الکتروشیمیایی سیستم را افزایش داد و موجب تولید برق زیستی شد. در تالاب مصنوعی ترکیبی پیریت و سرباره فولاد (PSCW)، راندمان حذف فسفات و نیترات به‌ترتیب به ۹۸/۶ درصد و ۹۱/۳ درصد رسید و افزودن سرباره فولاد باعث افزایش ۴۰ تا ۵۴ درصدی حذف کل نیتروژن نسبت به سیستم‌های فاقد سرباره شد.

با این حال، بررسی‌ها نشان داد که عملکرد سامانه‌های مبتنی بر پیریت به شدت تحت تأثیر عواملی چون اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم، pH، دما و ویژگی‌های سطحی کانی پیریت قرار دارد. مطالعه بر روی دو نوع پیریت طبیعی نشان داد که پیریت با ساختار چندبلوری و اندازه ذرات کوچک‌تر توانست نیترات را به‌طور کامل حذف کند، در حالی که پیریت با ساختار تک‌بلوری و ذرات بزرگ‌تر هیچ‌گونه حذف نیتراتی نشان نداد. این تفاوت عملکرد به ویژگی‌های سطحی کانی، به‌ویژه نوع صفحه بلوری غالب و حالت شیمیایی اتم‌های سطحی گوگرد و آهن مربوط می‌شود. از جمله چالش‌های اصلی این فناوری می‌توان به نرخ پایین دنیتریفیکاسیون در مراحل ابتدایی، تولید سولفات به‌عنوان محصول جانبی و محدودیت در کربن غیرآلی اشاره کرد. با این حال، ترکیب پیریت با مواد مکمل مانند گوگرد، سرباره فولاد یا مواد غنی از آهن و منگنز اثرات هم‌افزایی در بهبود عملکرد و کاهش تولید سولفات و انتشار گازهای گلخانه‌ای نشان داده‌است.

نتیجه‌گیری

بررسی مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که افزایش غلظت نیترات در منابع آب ایران به‌عنوان یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی مطرح است و توسعه فناوری‌های مؤثر و پایدار برای حذف آن ضرورت دارد. در میان روش‌های موجود، فرآیندهای زیستی به‌ویژه دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک به دلیل هزینه‌ی پایین، تولید لجن کمتر و سازگاری زیست‌محیطی، جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. در مقایسه‌ی انواع دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک، مشاهده می‌شود که فرآیندهای مبتنی بر گوگرد و آهن نسبت به سیستم‌های مبتنی بر هیدروژن ایمن‌تر و از نظر بهره‌برداری اقتصادی‌تر هستند. در این میان، ترکیب معدنی پیریت (FeS_2) به‌عنوان الکترون‌دهنده طبیعی، به‌دلیل پایداری بالا در دسترس بودن و قابلیت حذف هم‌زمان نیترات و فسفات یکی از گزینه‌های امیدبخش در سامانه‌های تصفیه زیستی محسوب می‌شود. با این حال، بررسی‌ها نشان می‌دهد که عملکرد سامانه‌های مبتنی بر پیریت به شدت تحت تأثیر عواملی چون اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم، pH، دما، و حضور گونه‌های هم‌زیست میکروبی است. همچنین نرخ پایین دنیتریفیکاسیون در مراحل ابتدایی، تولید سولفات به‌عنوان محصول جانبی و محدودیت در کربن غیرآلی، از جمله چالش‌های اصلی این فناوری به شمار می‌روند.

در نهایت، پیشنهاد می‌شود پژوهش‌های آتی با تمرکز بر بهبود کارایی سامانه‌های مبتنی بر پیریت از طریق استفاده از ترکیبات هم‌افزا (مانند ترکیب پیریت با گوگرد، سرباره فولاد یا مواد غنی از آهن و منگنز)، طراحی سامانه‌های هیبریدی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی ادامه یابد. همچنین مطالعه‌ی رفتار میکروبی، مسیرهای بیوشیمیایی و پایداری بلندمدت این سامانه‌ها در مقیاس پایلوت و واقعی می‌تواند دید دقیق‌تری از پتانسیل استفاده‌ی صنعتی آن‌ها فراهم سازد.

References

- Alessio Siciliano, O., Curcio, G. M., & Limonti, C. (2020). Chemical denitrification with Mg^0 particles in column systems. *Sustainability*, 12(7), 2984. <https://doi.org/10.3390/su12072984>
- Alizadeh, M., Noori, R., Omidvar, B., Nohegar, A., & Pistre, S. (2024). Human health risk of nitrate in groundwater of the Tehran–Karaj Plain, Iran. *Scientific Reports*, 14(1), 7830. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58290-6>.
- Azhdarpoor, A., Radfard, M., Pakdel, M., Abbasnia, A., Badeenezhad, A., Mohammadi, A. A., & Yousefi, M. (2019). Assessing fluoride and nitrate contaminants in drinking water resources and their health risk assessment in a semiarid region of southwest Iran. *Desalination and Water Treatment*, 149, 43–51. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23865>.
- Badihi, A., Jahangiri-rad, M., Mahmoudkhani, R., & Kashi, G. (2023). Water quality indices appraisal and health risk assessment of nitrate, mercury and lead in water distribution network: A case study of Robat Karim in Tehran, Iran. *Environmental Quality Management*, 32(3), 275-285. <https://doi.org/10.1002/tqem.21914>.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 493-504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>.
- Black, J. (2013). Treasure from the deep: Drinking water. Deep Ocean Stewardship Initiative. Retrieved on May, 1. https://www.dosi-project.org/wp-content/uploads/TreasuresOfTheDeep_PDF-ebook-small.pdf
- Bosch, J., Lee, K. Y., Jordan, G., Kim, K. W., & Meckenstock, R. U. (2012). Anaerobic, nitrate-dependent oxidation of pyrite nanoparticles by *Thiobacillus denitrificans*. *Environmental science & technology*, 46(4), 2095–2101. <https://doi.org/10.1021/es2022329>.
- Chen, D., Wang, H., Yang, K., & Ma, F. (2018). Performance and microbial communities in a combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system at low temperature. *Chemosphere*, 193, 337-342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.017>.
- Chen, J., Wu, H., Qian, H., & Gao, Y. (2017). Assessing nitrate and fluoride contaminants in drinking water and their health risk of rural residents living in a semiarid region of Northwest China. *Exposure and Health*, 9(3), 183-195. <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0231-9>.
- Chen, W., Liu, Z., Ren, Z., Huang, J., Yang, W., Liu, W., & Zhao, H. (2025). Pyrite autotrophic denitrification in a biological contactor for low-strength nitrate-contaminated water treatment. *Bioresource Technology*, 133355. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.133355>.
- Craswell, E. (2021). Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. *SN Applied Sciences*, 3(4), 518. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>.
- Di Capua, F., Ahoranta, S. H., Papirio, S., Lens, P. N., & Esposito, G. (2016). Impacts of sulfur source and temperature on sulfur-driven denitrification by pure and mixed cultures of *Thiobacillus*. *Process Biochemistry*, 51(10), 1576-1584. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.06.010>.
- Di Capua, F., Papirio, S., Lens, P. N., & Esposito, G. (2015). Chemolithotrophic denitrification in biofilm reactors. *Chemical Engineering Journal*, 280, 643-657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.131>.
- Di Capua, F., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2019). Electron donors for autotrophic denitrification. *Chemical Engineering Journal*, 362, 922-937. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.069>.

- Dolatkhah, R., Somi, M. H., Kermani, I. A., Ghajazadeh, M., Jafarabadi, M. A., Farassati, F., & Dastgiri, S. (2015). Increased colorectal cancer incidence in Iran: a systematic review and meta-analysis. *BMC public health*, 15(1), 997. <https://doi.org/10.1186/s12889-015-2342-9>.
- Ergas, S. J., & Reuss, A. F. (2001). Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor. *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA*, 50(3), 161-171. <https://doi.org/10.2166/aqua.2001.0015>.
- Esmaeili, A., Moore, F., & Keshavarzi, B. (2014). Nitrate contamination in irrigation groundwater, Isfahan, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 72(7), 2511-2522. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3159-z>.
- Fathmawati, Fachiroh, J., Gravitiani, E., Sarto, & Husodo, A. H. (2017). Nitrate in drinking water and risk of colorectal cancer in Yogyakarta, Indonesia. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 80(2), 120-128. <https://doi.org/10.1080/15287394.2016.1260508>.
- Feleke, Z., & Sakakibara, Y. (2002). A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide. *Water Research*, 36(12), 3092-3102. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00538-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00538-3).
- Gatiboni, L. C., de Souza Junior, A. A., Dall'Orsoletta, D. J., Mumbach, G. L., Kulesza, S. B., & Abdala, D. B. (2021). Phosphorus speciation in soils with low to high degree of saturation due to swine slurry application. *Journal of environmental management*, 282, 111553. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111553>.
- Gagnon V, Chazarenc F, Comeau Y, Brisson J. (2007). Influence of macrophyte species on microbial density and activity in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 56(3), 249-54. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.510>.
- Ge, X., Cao, X., Song, X., Wang, Y., Si, Z., Zhao, Y., Wang, W., & Tesfahunegn, A. A. (2020). Bioenergy generation and simultaneous nitrate and phosphorus removal in a pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 296, 122350. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122350>.
- Ghafari, S., Hasan, M., & Aroua, M. K. (2008). Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—a review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3965-3974. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.017>.
- Huan, H., Hu, L., Yang, Y., Jia, Y., Lian, X., Ma, X., Jiang, Y., & Xi, B. (2020). Groundwater nitrate pollution risk assessment of the groundwater source field based on the integrated numerical simulations in the unsaturated zone and saturated aquifer. *Environment international*, 137, 105532. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105532>.
- Huang, C., Liu, Q., Li, Z.L., Ma, X.d., Hou, Y.N., Ren, N.Q., & Wang, A.J. (2021). Relationship between functional bacteria in a denitrification desulfurization system under autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic conditions. *Water Research*, 188, 116526. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116526>.
- Islam, S., & Suidan, M. T. (1998). Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity. *Water Research*, 32(2), 528-536. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00286-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00286-8).
- Ju, X., Wu, S., Zhang, Y., & Dong, R. (2014). Intensified nitrogen and phosphorus removal in a novel electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland system. *Water Research*, 59, 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.004>.
- Rodziewicz, J., Janczukowicz, W., Mielcarek, A., & Bryszewski, K. (2020). The influence of electric current density on specific denitrification rate of and nitrogen removal rate in electrochemical and electrobiological rotating contactor. *Archives of Environmental Protection*, 46 (4), 23-32. <https://doi.org/10.24425/aep.2020.135761>.
- Li, R., Zhang, Y., & Guan, M. (2022). Investigation into pyrite autotrophic denitrification with different mineral properties. *Water Research*, 221, 118763. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118763>.
- Li, F., Lu, L., Zheng, X., Ngo, H. H., Liang, S., Guo, W., & Zhang, X. (2014). Enhanced nitrogen removal in constructed wetlands: Effects of dissolved oxygen and step-feeding. *Bioresource Technology*, 169, 395-402. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.004>.
- Liu, X., Li, Y., Wang, C., Xu, T., Liu, W., Chen, Q., Liu, X., Zhang, T., Gao, X., & Zhao, C. (2024). Pyrite and Sulfur Autotrophic Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal

- and Greenhouse Gas Emission Reduction Potential. *Environmental Engineering Science*, 41(9), 347-357. <https://doi.org/10.1089/ees.2024.0019>.
- Liu, X., Zhao, C., Xu, T., Liu, W., Chen, Q., Li, L., Tan, Y., Wang, X., & Dong, Y. (2023). Pyrite and sulfur-coupled autotrophic denitrification system for efficient nitrate and phosphate removal. *Bioresource Technology*, 384, 129363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129363>.
- Liu, Y., Liu, X.-H., Wang, H.-C., Li, Z.-L., Liang, B., Sun, Y.-L., Cheng, H.-Y., Lu, S.-Y., & Wang, A.-J. (2023). Pyrite coupled with steel slag to enhance simultaneous nitrogen and phosphorus removal in constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 470, 143944. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143944>.
- Ma, Y., Zheng, X., Fang, Y., Xu, K., He, S., & Zhao, M. (2020). Autotrophic denitrification in constructed wetlands: Achievements and challenges. *Bioresource Technology*, 318, 123778. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123778>.
- Marhamati, M., Afshari, A., Kiani, B., Jannat, B., & Hashemi, M. (2021). Nitrite and nitrate levels in groundwater, water distribution network, bottled water and juices in Iran: a systematic review. *Current pharmaceutical biotechnology*, 22(10), 1325-1337. <https://doi.org/10.2174/1389201021666201203160012>.
- Martínez-Navarrete, C., Jiménez-Madrid, A., Sánchez-Navarro, I., Carrasco-Cantos, F., & Moreno-Merino, L. (2011). Conceptual framework for protecting groundwater quality. *International Journal of Water Resources Development*, 27(1), 227-243. <https://doi.org/10.1080/07900627.2010.532476>.
- Mohsenipour, M., Shahid, S., & Ebrahimi, K. (2014). Removal Techniques of Nitrate from Water. *Asian Journal of Chemistry*, 26(23). <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.17136>.
- Park, J. Y., & Yoo, Y. J. (2009). Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose. *Applied microbiology and biotechnology*, 82(3), 415-429. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1799-1>.
- Prosnansky, M., Sakakibara, Y., & Kuroda, M. (2002). High-rate denitrification and SS rejection by biofilm-electrode reactor (BER) combined with microfiltration. *Water Research*, 36(19), 4801-4810. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00206-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00206-3).
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W., & Bemment, C. D. (2008). Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, 42(16), 4215-4232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020>.
- Seidel, C., Gorman, C., Darby, J., & Jensen, V. (2011). An assessment of the state of nitrate treatment alternatives. Final Report of the American Water Works Association, Inorganic Contaminant Research & Inorganic Water Quality Joint Project Committees, 118-121.
- Shayestehfar, M., Rezaei, A., Mousavi, S. B. F., & Yashoo, N. K. (2024). Evaluation of Groundwater Quality and Health Risk Assessment of Nitrate Concentration in the Rayen Basin, Kerman, Southeast Iran. available at Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3970570/v1>.
- Shrimali, M., & Singh, K. (2001). New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00147-0).
- Sierra-Alvarez, R., Beristain-Cardoso, R., Salazar, M., Gómez, J., Razo-Flores, E., & Field, J. A. (2007). Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Research*, 41(6), 1253-1262. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.039>.
- Suthar, S., Bishnoi, P., Singh, S., Mutiyar, P. K., Nema, A. K., & Patil, N. S. (2009). Nitrate contamination in groundwater of some rural areas of Rajasthan, India. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 189-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.111>.
- Torabian, A., Hasani, A., & Samak, A. M. (2006). Nitrate Removal From Drinking Water By ION Exchange and Reverse OSMOSIS. *Journal of Environmental Science and Technology*, 8 (3), 21-28. (In Persian).
- Torrentó, C., Cama, J., Urmeneta, J., Otero, N., & Soler, A. (2010). Denitrification of groundwater with pyrite and *Thiobacillus denitrificans*. *Chemical Geology*, 278(1-2), 80-91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.09.003>.
- Ucar, D., Sahinkaya, E., Sabba, F., & Di Capua, F. (2025). Biological denitrification for water detoxification: A review. *Chemical Engineering Journal*, 163799. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163799>.

- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 380(1-3), 48-65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>.
- Wu, J., Yin, Y., & Wang, J. (2018). Hydrogen-based membrane biofilm reactors for nitrate removal from water and wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.178>.
- Xing, W., Wang, Y., Hao, T., He, Z., Jia, F., & Yao, H. (2020). pH control and microbial community analysis with HCl or CO₂ addition in H₂-based autotrophic denitrification. *Water Research*, 168, 115200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115200>.
- Zendehbad, M., Cepuder, P., Loiskandl, W., & Stumpp, C. (2019). Source identification of nitrate contamination in the urban aquifer of Mashhad, Iran. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 25, 100618. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100618>.
- Zhao, Y., Song, X., Cao, X., Wang, Y., Zhao, Z., Si, Z., & Yuan, S. (2019). Modified solid carbon sources with nitrate adsorption capability combined with nZVI improve the denitrification performance of constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 294, 122189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122189>.
- Zhu, Z.W., Xu, P., Yu, L., Huang, X.H., Yang, H.Y., Li, W.H., Zhang, P., Chen, J., & Kong, L.T. (2023). Innovative pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell for enhancing nutrients removal and bioelectricity generation. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104277. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104277>.