J. Soil and Plant Interactions, Vol. 14, No. 4, Winter 2024, pp. 1-11. Research Article
https://jspi.iut.ac.ir EISSN: 2783-5286 https://doi.org/10.47176/jspi.14.4.08884

Decontamination of Arsenic and Manganese in Polluted Water by Canary Seed Plant (*Phalaris arundinacea* L.) in Saturated Sand Culture

E. Adib[1], E. Chavoshi[1*] and M. Mohammadnia[2]

(Received: 10 July 2023; Accepted: 7 December 2023)

Abstract

Water contamination by heavy metals is an environmental threat, endangering human health. Phytoremediation, through artificial wetlands, emerges as an eco-friendly method for heavy metals decontamination. This study aimed to assess the efficiency of *Phalaris arundinacea* L. (canary seed plant) in removal of arsenic and manganese from a saturated sand culture under different hydraulic retention times (HRT). The research consisted of two distinct experiments utilizing a completely randomized factorial design, encompassing three factors: two bed lengths (BL) of 50 and 100 cm, four inflow concentrations (C_i) of heavy metals (arsenic at 0, 2, 4, and 6 mg/L, and manganese at 0, 10, 20, and 30 mg/L), and five HRT (3, 6, 9, 12 and 15 days), in three replications. Results revealed that the maximum arsenic absorption (Abs_{max}) (5.88 mg/L) occurred at C_i of 6 mg/L, HRT of 6 days and BL of 50 cm. However, the manganese Abs_{max} (29.25 mg/L) was observed at C_i of 30 mg/L, HRT of 9 days and BL of 50 cm. Phalaris bio-concentration factors (BCF) were 2.29 and 0.15 for arsenic and manganese, respectively, highlighting superior arsenic absorption by 15.26 times. The surface absorption values of arsenic and manganese in the sand bed (q_{eAs}=0.005 mg/g and q_{eMn}=0.004 mg/g) confirmed the insignificant effect of this process in this experiment. The average maximum removal efficiency (RE) for manganese (99.61 %) attained at Ci of 20 mg/L, BL of 100 cm, on the fifteenth day, however that of arsenic (98.11 %) reached at C_i of 6 mg/L, BL of 50 cm, on the sixth day. These findings underscore the Phalaris exceptional capacity to efficiently remove dissolved manganese and arsenic under saturated conditions in the sand culture.

Keywords: Hydraulic retention time, Bio-concentration factor, Removal efficiency, Heavy metals, Aquatic plant.

Background and Objectives: Phytoremediation through constructed wetlands stands out as environmentally friendly method for eliminating heavy metals from aquatic environments (Priyanka et al., 2017). The removal efficiency (RE) in these systems highly depends on the culture media, dissolved oxygen (DO), type of flow, hydraulic retention time (HRT) and plant species (Roy et al., 2022). The time to reach maximum absorption (Abs_{max}) and maximum RE are the two basic criteria in the evaluation of phytoremediation plans. In some cases, a heavy metal utilizes the same absorption mechanism as a vital plant element. Despite heavy

1- Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan (Khorasgan) Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran.
2- Research Center for Agriculture and Natural Resources of Fars, Shiraz, Iran.
* Corresponding author, Email: chavoshie@yahoo.com

metal toxicity, it gets absorbed in quantities exceeding the plant's tolerance level, ultimately leading to the demise of the plant. Conversely, a heavy metal may be on the list of essential plant nutrients, but when present in excessive concentrations in the root environment, it is regarded as a toxic element. The plant utilized in this study, *Phalaris arundinacea* L., is locally known as canary seed plant in some regions of Iran (Mehrnia and Jalili, 2022). This research aimed to assess the removal capabilities of *Phalaris arundinacea* L. in absorbing arsenic and manganese from saturated sand culture under different HRTs.

Methods: Our research consisted of two distinct experiments utilizing a completely randomized factorial design, encompassing three factors: two BLs (50 and 100 cm), four C_i (arsenic at 0, 2, 4 and 6 mg/L, and manganese at 0, 10, 20 and 30 mg/L), and five HRT (3, 6, 9, 12 and 15 days), in three replications. For this purpose, 240 PVC pots were filled with washed sand (< 2 mm). The number of 5 and 10 Phalaris seedlings were planted in 50 and 100 cm pots, respectively. The average concentrations of DO in the inflow and outflow solutions were 13.7 and 1.2 mg/L respectively. Dissolved manganese and arsenic were measured by atomic absorption and a hybrid method, respectively. The manganese and arsenic concentrations in plant tissues were measured using standard methods followed by ash dissolution. Factors related to each pot were analyzed by SAS 9.3 software. The means were compared by LSD test at 5% probability level. The MS Excel was used for drawing the graphs.

Results: Based on the analysis of variance, all the main and interactive effects of the treatments on the manganese and arsenic retention were significant ($p < 0.01$). The results also revealed that the Abs_{max} of arsenic (5.88 mg/L) occurred at C_i of 6 mg/L and HRT of 6 days. However, the Abs_{max} of manganese (29.25 mg/L) observed at Ci of 30 mg/L and HRT of 9 days. The Phalaris' BCF values for arsenic and manganese were 2.29 and 0.15, respectively, highlighting its 15.26-fold greater effectiveness in accumulating arsenic compared to manganese. The average maximum RE for manganese (99.61 %) was attained at C_i of 20 mg/L on the fifteenth day, however, that of arsenic (98.11 %) was reached at C_i of 6 mg/L on the sixth day. It seems, at the commencement of the experiment, with DO=13.7 mg/L, arsenate (As V) was the prevalent form of arsenic in the root environment. Given its structural resemblance to phosphate, it was largely taken up by Phalaris. However, as the experiment approached its end, with lower DO (2.1mg/L), the remaining arsenic, in the form of arsenite (As III), exerted persistent toxicity, leading to the gradual deterioration of the plants. Similarly, the process of manganese absorption exhibited a declining trend starting from the ninth day onward. This decrease was attributed to the significant reduction in DO, disrupting the biological processes within the plant. In the context of this research, the calculated BCF (2) for Phalaris in the treatments with the highest concentrations of arsenic and manganese were determined to be 2.29 and 0.15, respectively.

Conclusions: The results of this research underscore *Phalaris arundinacea* L. remarkable ability to accumulate arsenic in comparison to manganese by a factor of 15.26, in saturated sand culture. As a native species, Phalaris exhibits significant promise as a phytoremediation agent in addressing heavy metals contamination.

References:

1. Mehrnia, M., and Jalili, A., 2022. Plant species of ponds and springheads in Lorestan (Iran). Taxonomy and Biosystematics 14(50), 3–6. https://doi.org/10.22108/TBJ.2022.132824.1193.
2. Priyanka, S., Shinde, O., Sarkar, S., 2017. Phytoremediation of industrial mines wastewater using water hyacinth. Int. J. Phytoremediation 19(1), 87–96. https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1216078.
3. Roy, D., Sreekanth, D., Pawar, D., Mahawar, H., Barman, K.K., 2022. Phytoremediation of arsenic contaminated water using aquatic, semi-aquatic and submerged weeds. In: Ferreira Mendes, K., Nogueirade Sousa, R., Cabral Mielke, K. (Eds.), Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants. Amazon, Brazil, pp. 4–10.

روابط خاک و گیاه/ سال چهاردهم / شماره چهارم / زمستان ۱۴۰۲ / صفحات ۱۱-۱ مقاله پژوهشی
https://doi.org/10.47176/jspi.14.4.08884 EISSN: 2783-5286 https://jspi.iut.ac.ir

پالایش آرسنیک و منگنز در آب آلوده توسط گیاه دانه قناری (*Phalaris arundinacea* L.) در بستر شنی اشباع

المیرا ادیب[۱]، الهام چاوشی[۱*] و مهرداد محمدنیا[۲]

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۴/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۱۶)

چکیده

آلودگی آب توسط فلزات سنگین، یک تهدید زیست‌محیطی است که سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. گیاه‌پالایی از راه تالاب‌های مصنوعی، روشی هماهنگ با محیط زیست برای حذف فلزهای سنگین است. هدف این پژوهش، بررسی عملکرد گیاه دانه قناری (*Phalaris arundinacea* L.) برای حذف آرسنیک و منگنز محلول در بستر شنی اشباع در زمان‌های مختلف ماندابی (HRT) بود. این پژوهش شامل دو آزمایش جداگانه به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با سه تیمار شامل ۲ طول بستر (BL) (۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر)، ۴ غلظت دو فلز سنگین (C_i) (آرسنیک: ۰، ۲، ۴، ۶ و منگنز: ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۵ زمان ماندابی (۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ روز) در ۳ تکرار بود. براساس نتایج، بیشینه جذب آرسنیک (Abs_{max}) مربوط به تیمار ۶ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ماند ۹ روز به میزان ۵/۸۸ میلی‌گرم بر لیتر و بیشینه جذب منگنز مربوط به تیمار ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ماند ۹ روز به میزان ۲۹/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر بود. فاکتور تجمع زیستی (BCF) گیاه دانه قناری برای آرسنیک و منگنز، به‌ترتیب برابر ۲/۲۹ و ۰/۱۵ بود که بیان‌گر جذب بیش‌تر آرسنیک نسبت به منگنز به میزان ۱۵/۲۶ برابر بود. مقادیر به‌دست آمده برای جذب سطحی آرسنیک و منگنز توسط بستر شن (q_{eAs}=0.005 mg/g و q_{eMn}=0.004 mg/g) نشان‌دهنده تأثیر بسیار ناچیز این فرایند در این آزمایش بود. میانگین بیشینه بازده گیاه پالایی (RE) منگنز برابر ۹۹/۶۱ درصد در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، طول بستر ۱۰۰ سانتی‌متر و روز پانزدهم، و برای آرسنیک برابر ۹۸/۱۱ درصد در غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر، طول بستر ۵۰ سانتی‌متر و روز ششم بود. با توجه به نتایج، گیاه دانه قناری در شرایط ماندابی و بستر شنی، بازده بسیار مطلوبی در حذف منگنز و آرسنیک محلول نشان داد.

واژه‌های کلیدی: زمان ماندآبی، فاکتور تجمع زیستی، بازده گیاه‌پالایی، فلزهای سنگین، گیاه آبزی.

مقدمه

آلودگی منابع آب و خاک با فلزهای سنگین، یکی از مهم‌ترین چالش‌های مورد توجه پژوهشگران علوم زیست‌محیطی است (EPA, 2014). افزایش جمعیت، گرایش به الگوهای

۱- گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران
۲- مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان فارس، شیراز، ایران
* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: chavoshie@yahoo.com

مصرف‌گرایانه و توسعه تجاری و صنعتی، از جمله عواملی هستند که سبب افزایش سریع و روزافزون پساب‌های شهری و صنعتی در اکثر کشورهای جهان شده است (Jackson, 1967). از این رو استفاده از روش‌های مقرون به صرفه و با کارآیی زیاد برای کاهش یا حذف فلزهای سنگین از منابع آب و خاک اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده است (Mirzaee et al., 2012).

روش گیاه‌پالایی[1] یکی از مناسب‌ترین روش‌های دوست‌دار محیط زیست و کم‌هزینه برای حذف فلزهای سنگین از محیط-های آبی است (Dewis and Freitas, 1970). به همین منظور، ایجاد تالاب‌های مصنوعی می‌تواند عملیات پالایش را به‌طور مؤثرتر و با هزینه‌های کم‌تری در مقایسه با دیگر روش‌ها انجام دهد (Siti Kamariah et al., 2019). بازده پالایش (RE)[2] در این سیستم‌ها، بستگی به جنس بستر، نوع و طراحی تالاب، نوع جریان (سطحی، زیرسطحی)، زمان ماند آبی، فعالیت ریزجانداران، نوع گیاه و شرایط اقلیمی دارد (Roccaro et al., 2007; Roy et al., 2022). زمان رسیدن به بیشینه جذب و بازده نهایی پالایش، دو معیار اساسی در ارزیابی طرح‌های گیاه‌پالایی است. هرچه زمان تکمیل فرآیند کوتاه‌تر و بازده پالایش بیش‌تر باشد، توجیه اقتصادی آن معنی‌دارتر خواهد بود. از آنجا که گیاهان رفتارها و مکانیزم‌های متفاوتی برای جذب آلاینده‌ها به-ویژه فلزهای سنگین دارند، احتمال هم‌زمانی بیشینه جذب و بازدهی نهایی، چندان قابل انتظار نیست. گاهی یک فلز آلاینده از مکانیزم جذب مشابه با یک عنصر حیاتی گیاه بهره برده و با وجود سمیّت اما در مقادیر بیش از حد تحمل گیاه، جذب شده و در نهایت حتی موجب مرگ گیاه می‌گردد. از سوی دیگر ممکن است یک فلز سنگین در فهرست نیاز حیاتی گیاه قرار داشته باشد اما به دلیل غلظت بیش از حد در محیط ریشه، به‌عنوان عنصر مسموم‌کننده قلمداد گردد.

آرسنیک و منگنز دو فلز سنگین عمدتاً ناشی از پساب‌های صنعتی و تهدیدکننده سلامت عمومی می‌باشند (Kumar and Kumar Banerjee, 2018) که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مقادیر بیش از حد مجاز آرسنیک سبب اختلال در دستگاه گوارش، تنفس، قلب و عروق، کلیوی، عصبی و همچنین بروز انواع سرطان می‌شود (Jorge et al., 2020). به همین دلیل سازمان جهانی بهداشت، غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر را برای حد مجاز آرسنیک در منابع آبی اعلام کرده است (Cottenie, 1980). منگنز نیز دیگر آلاینده فلزی موجود در پساب‌ها است که مقادیر بیش از حد مجاز آن می‌تواند منجر به کندی رشد، خستگی، خواب آلودگی، ضعف حافظه، اختلال در متابولیسم آهن، تغییر در رنگ پوست و اختلال در سیستم مغز و اعصاب انسان گردد (Ali et al., 2019). دامنه مجاز منگنز در مصارف کشاورزی و آبیاری ۱۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر است (Mandal et al., 2017). انتخاب گونه گیاهی مناسب، نقش کلیدی در موفقیت فرآیندهای گیاه‌پالایی ایفا می‌کند. گیاه دانه قناری (*Phalaris arundinacea* L.) که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته، از خانواده *Poaceae* بوده و در مناطقی از ایران به‌عنوان گونه بومی شناخته می‌شود (Mehrnia and Jalili, 2022). این گونه گیاهی چندساله با ساقه‌های غلاف‌دار و طول ۸۰-۴۰ سانتی‌متر با ریزوم‌هایی به طول ۵-۳ میلی‌متر است که به روش تقسیم بوته تکثیر می‌شود (۲۳). هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی رفتار پالایشی گیاه دانه قناری در بستر شنی اشباع برای حذف منگنز و آرسنیک محلول در زمان‌های مختلف ماند آبی است.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در بهار و تابستان سال ۱۴۰۱ در گلخانه مرکز تحقیقات کشاورزی فارس، شهرستان شیراز به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با ۳ تیمار شامل ۲ طول بستر کاشت (۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر)، ۴ غلظت دو فلز سنگین (آرسنیک با غلظت‌های ۰، ۲، ۴، ۶ و منگنز با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۵ زمان ماند آبی (۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ روز) در ۳ تکرار با استفاده از گیاه دانه قناری انجام شد. رویشگاه طبیعی گیاه مذکور محیط‌های آبی با جریان پیوسته

1. Phytoremediation
2. Removal efficiency

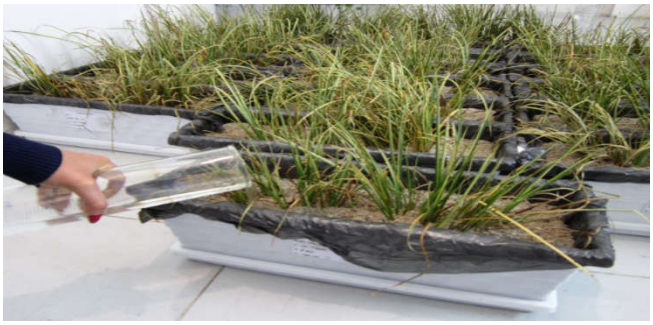
است که ریشه‌های آن در بسترهای رسوبی توسعه می‌یابد. اما در این پژوهش از بستر شنی اشباع و بدون جریان استفاده شده است تا رفتار پالایشی این گیاه در تالاب‌های مصنوعی بدون جریان شبیه‌سازی گردد.

به همین منظور تعداد ۲۴۰ عدد گلدان از جنس PVC سفیدرنگ در دو طول ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر (از هر طول ۱۲۵ عدد)، عرض ۲۰ سانتی‌متر و عمق ۱۵ سانتی‌متر تهیه شد. برای سهولت در گرفتن نمونه‌های محلول خروجی، در کف تمام گلدان‌ها یک سوراخ به قطر یک سانتی‌متر ایجاد شد که در زمان‌های غیرضروری با درپوش‌های لاستیکی مسدود می‌شد. گلدان‌ها سپس با شن سیلیسی (قطر ۲ میلی‌متر) که از معدن شن شهر سیرجان تهیه شده بود و در سه نوبت با آب مقطر شسته شده بودند، تا دو سانتی‌متر از لبه، پر شدند. حجم منفذی[1] (PV) بستر شنی در پنج گلدان با اشباع‌کردن و روش وزنی اندازه‌گیری شده و میانگین اعداد به‌دست آمده (۰/۳۸ لیتر) در محاسبات لحاظ شد. تعداد لازم از نشاءهای تقریباً یکسان گیاه دانه قناری از نهالستان محمودی در شهر نوشهر تهیه شده و به تعداد ۵ و ۱۰ نهال در فواصل ۱۰ سانتی‌متر و با رعایت حاشیه ۵ سانتی‌متر از لبه، در گلدان‌های ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متری کاشته شدند. لازم به ذکر است ریشه‌های نهال‌ها پس از جداشدن از بسترهای خاکی نهالستان و پیش از انتقال به گلدان‌ها، به‌طور دقیق و کامل با آب شسته شدند. به‌منظور توسعه کامل ریشه‌ها و تماس بیشتر آن‌ها با محلول مورد آزمایش و همچنین به‌منظور کاهش تنش تغییر محیط ریشه، تمامی گلدان‌ها با محلول کودی با نام تجاری (NOBERFUN) با ترکیبات (N, P_2O_5, K_2O) به نسبت ۱۰:۱۰:۱۰ به مدت دو هفته با فواصل ۳ روز و به میزان ۰/۵PV (۱/۵ لیتر) در هر نوبت آبیاری شدند. پس از حصول اطمینان از توسعه ریشه‌ها، گلدان‌ها بر اساس نقشه طرح شماره و برچسب زده شدند (شکل ۱).

برای تهیه تیمارهای آب آلوده به آرسنیک و منگنز، ابتدا میزان ماده خشک مورد نیاز از منابع تری‌اکسید آرسنیک (As_2O_3) و سولفات منگنز ($MnSO_4$) محصول شرکت مرک آلمان با توجه به درجه خلوص آن‌ها توزین شده و پس از انحلال کامل در آب مقطر به حجم مورد نظر رسانده شدند. محلول‌های مورد نیاز هر گلدان به آهستگی از لبه آن تا رسیدن بستر شنی به اشباع کامل به آن افزوده شد. میانگین غلظت اکسیژن محلول در آب آلوده به منگنز و آرسنیک ورودی به گلدان‌ها، به‌صورت تصادفی در تعداد ده نمونه از آن‌ها توسط دستگاه اکسیژن‌متر قابل حمل مدل Zenit 8403 اندازه‌گیری شده و میانگین ۱۳/۷ میلی‌گرم در لیتر برای آن ثبت شد. همچنین میانگین غلظت اکسیژن محلول در نمونه‌های خروجی از گلدان‌ها نیز برابر ۲/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد. محلول‌های خروجی از گلدان‌ها با توجه به تیمارهای زمان، در حجم‌های ۵۰ میلی‌لیتر از طریق سوراخ‌های کف آن‌ها جمع‌آوری شده و پس از عبور از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲، در ظروف پلاستیکی برچسب خورده و به آزمایشگاه منتقل می‌شدند. غلظت منگنز در نمونه‌های محلول خروجی از گلدان‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Perkin-Elember 1100 B (Mehrnia and Jalili, 2022) و غلظت آرسنیک موجود در آن‌ها نیز به روش هیبرید با استفاده از دستگاه جذب مدل GBC932AA در طول موج ۱۹۳/۷ نانومتر قرائت شد (Chansiri and Boonsong, 2018).

بخش‌های هوایی و ریشه گیاهان هر گلدان پس از اتمام تیمارها و شسته‌شدن، به‌طور جداگانه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت (تا رسیدن به وزن ثابت) خشک شده و پس از آسیاب‌کردن، در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت در کوره به خاکستر تبدیل شدند (Muherjee, 2019). برای تهیه عصاره از خاکسترهای به‌دست آمده، به هرکدام از آن‌ها مقدار ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ نرمال افزوده شد و سپس به مدت نیم ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در حمام بخار قرار داده شد. محلول خاکسترها پس از عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۲، به حجم لازم رسانده شده و غلظت منگنز آن‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Perkin-Elember 1100 B به‌دست آمد. به‌منظور اندازه‌گیری

1. Pore volume



شکل ۱. گلدان‌های ۵۰ سانتی‌متری گیاه دانه قناری در حال آبیاری با محلول غذایی NPK به مدت دو هفته پیش از اعمال تیمارهای آزمایش.

Fig. 1. Irrigating 50 cm containers of canary seed plant with NPK nutrient solution for two weeks, before the application of experimental treatments.

غلظت آرسنیک در عصاره‌های خاکستر گیاه، مقدار ۱ میلی‌لیتر از نمونه‌های هضم‌شده به روش هضم خشک را در بالن ۱۰ میلی‌لیتر ریخته، ۲ میلی‌لیتر HCl غلیظ ۳۷٪ و ۲ میلی‌لیتر محلول پیش‌احیا (۵ گرم KI و ۵ گرم آسکوربیک اسید، $C_6H_8O_6$، که در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده شده‌اند) با هم مخلوط شده و با استفاده از منحنی واسنجی، غلظت آرسنیک محلول ابتدا با دستگاه تولید هیبرید مدل GBCHG 2000 و سپس با دستگاه جذب مدل GBC932AA در طول موج ۱۹۳/۷ نانومتر تعیین شد.

در این آزمایش، میزان فلز سنگین پالایش‌شده درهر گلدان از رابطه (۱) و بازده پالایشی[1] از رابطه (۲) محاسبه شد (Wang, 2020):

$$C_{abs} = C_i - C_f \quad (۱)$$

$$RE\ (\%) = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \quad (۲)$$

که در آن‌ها، C_i غلظت فلز سنگین در محلول ورودی به هر گلدان، C_f غلظت فلز سنگین در محلول خروجی از هر گلدان، C_{abs} غلظت فلز سنگین جذب‌شده در هر گلدان و RE بازده پالایشی می‌باشند. به‌منظور بررسی احتمال جذب سطحی آرسنیک و منگنز توسط بستر شنی در محدوده pH=7–8، گنجایش جذب (q_e) با استناد به روش جذب پیمانه‌ای[2] (۴) و با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد:

$$q_e = (C_o - C_e)V/W \quad (۳)$$

که در آن q_e گنجایش جذب ماده جاذب (شن سیلیسی مورد آزمایش) بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول (لیتر) که در این آزمایش برابر حجم منفذی یا PV (۰/۳۸ لیتر) بود و W وزن شن سلیسی (ماده جاذب) به میزان یک گرم و C_o و C_e به‌ترتیب غلظت فلز در محلول در ابتدا (A_s: 6 mg/L, Mn: 30 mg/L) و حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

در نهایت تأثیر تیمارهای آزمایشی، توسط نرم‌افزار (9.3) SAS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای مقایسه میانگین‌ها و انتخاب مناسب‌ترین تیمار از آزمون LSD در سطح ۵ درصد و برای تعیین درصد پالایش فلزات سنگین و ترسیم نمودارها و جداول از نرم‌افزار MS Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای آزمایشی بر میزان منگنز و آرسنیک پالایش‌شده در جدول (۱) ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، آثار اصلی و برهم‌کنش‌های دوگانه و سه‌گانه تیمارها بر میزان منگنز و آرسنیک پالایش‌شده در سطح یک درصد معنی‌دار بود.

مقایسه میانگین آثار برهم‌کنش سه‌گانه غلظت، طول بستر و زمان بر پالایش منگنز و آرسنیک توسط گیاه دانه قناری در شکل‌های (۲) و (۳) ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که بیشینه پالایش آرسنیک مربوط به تیمار ترکیبی غلظت ۶ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ماند ۹ روز و طول بستر ۵۰ سانتی‌متر به میزان ۵/۸۸

1. Removal efficiency or Concentration based efficiency
2. Batch adsorption test

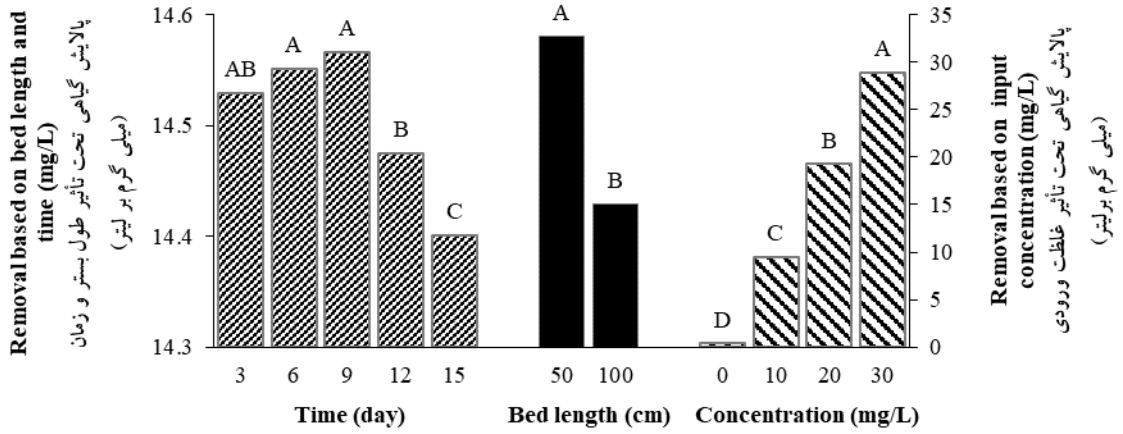
جدول ۱. تجزیه واریانس اثر تیمارهای آزمایشی بر مقدار گیاه‌پالایی آب آلوده به منگنز و آرسنیک توسط گیاه دانه قناری.

Table 1. Variance analysis of the effect of experimental treatments on the phytoremediation of manganese- and arsenic-contaminated water by Phalaris plant.

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات Mean squares	
Source of variations	Degree of freedom	آرسنیک	منگنز
زمان (Time, T)	4	3819.501**	3864.977**
غلظت (Concentration, C)	3	49.705**	40.114**
C × T	12	0.007**	1.056**
طول بستر (Bed length, L)	1	1.318**	1.638**
T × L	4	0.435**	1.145**
L × C	3	0.740**	0.368**
T × L × C	12	0.373**	1.109**
خطا (Error)	80	0.004	0.011
ضریب تغییرات (CV%)		1.4	1.5

** براساس آزمون LSD در سطح یک درصد معنی‌دار است.

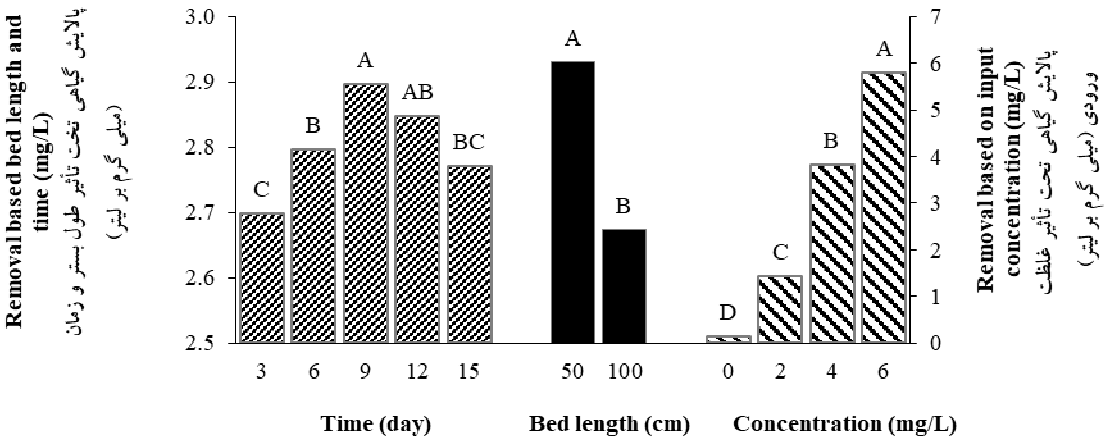
** Statistical significance at 1% (LSD, p <0.01)



شکل ۲. مقایسه میانگین آثار غلظت، طول بستر و زمان ماند بر پالایش منگنز توسط گیاه دانه قناری؛ در هر گروه، حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۰/۰۵ است.

Fig. 2. Means' comparisons of the effects of concentration, bed length and retention time on manganese removal by Phalaris plant; In each group, dissimilar letters represent significant differences (LSD, p < 0.05).

میلی‌گرم بر لیتر و بیشینه پالایش منگنز مربوط به تیمار ترکیبی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ماند ۹ روز طول بستر ۵۰ سانتی‌متر به میزان ۲۹/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر بود (شکل‌های ۲ و ۳). بیشینه پالایش این دو عنصر در تیمارهای یکسان علیرغم تفاوت ماهیت آن‌ها نکته جالب توجهی است. آرسنیک علیرغم سمیّت به دلیل مشابهت ساختاری با فسفات، با همان مکانیزم جذب فسفر (به‌عنوان یک عنصر پرمصرف) جذب گیاه می‌شود. در واقع، آرسنات As(V)، از نظر ساختار شیمیایی شبیه فسفات است و از عرض غشای پلاسما از طریق سیستم انتقال فسفر عبور می‌کند و درون سیتوپلاسم با فسفات در ساخت ATP



شکل ۳. مقایسه میانگین آثار غلظت، طول بستر و زمان ماند بر پالایش آرسنیک توسط گیاه دانه قناری؛ در هر گروه، حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۰/۰۵ است.

Fig. 3. Comparison of the average effects of concentration, bed length and retention time on arsenic removal by Phalaris plant; In each group, dissimilar letters represent significant differences (LSD, $p < 0.05$).

رقابت نموده و ADP-As تولید می‌کند که منجر به قطع جریان انرژی در سلول‌ها از طریق فرآیند آرسنولایسیس[1] و در نهایت مرگ آن‌ها می‌شود (Gonzaga et al., 2006; Sneller et al., 1999). از سوی دیگر، منگنز نقش یک عنصر کم‌مصرف در تغذیه گیاه را ایفا می‌کند؛ بنابراین جذب آن کاملاً اختصاصی و تابع نیاز فیزیولوژیک گیاه است. سیر نزولی پالایش آرسنیک و منگنز از روز نهم به بعد که در شکل‌های (۲) و (۳) قابل مشاهده است، را می‌توان به کاهش غلظت اکسیژن محلول و سمیّت عناصر مذکور در شرایط اشباع بستر گیاه دانه قناری ارتباط داد. در شروع آزمایش، میانگین غلظت اکسیژن در محلول ورودی به گلدان‌ها در دمای گلخانه (۳۰-۲۵ درجه سلسیوس)، ۱۳/۷ میلی‌گرم بر لیتر بود که در انتهای دوره آزمایش به حدود ۲/۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. از این رو می‌توان انتظار داشت که آرسنات، As(V)، ترکیب غالب آرسنیک در ابتدای زمان آزمایش بوده و به‌طور کامل طی بازه زمانی ۹ روزه جذب شده است. اما باقی‌مانده آرسنیک در شرایط کمبود اکسیژن به‌تدریج به شکل آرسنیت AS(III) تبدیل شده که ضمن سمیّت بیش‌تر، تشابه ساختاری با فسفات نیز ندارد و توسط گیاه جذب نشده است. از سوی دیگر با کاهش تدریجی اکسیژن محلول و غلبه شرایط احیاء در ریزوسفر، به‌تدریج Mn(II) که شکل غالب اختصاصی جذب منگنز توسط گیاه است نیز افزایش پیدا می‌کند. اما با ادامه کاهش اکسیژن، علاوه بر این‌که می‌توان انتظار سمیّت منگنز را داشت، سایر فعالیت‌های بیولوژیک گیاه نیز مختل شده و فرایند پالایش دچار کاهش تدریجی شده است. فاکتور غلظت زیستی[2] (BCF) به‌عنوان معیار توانایی پالایش و تجمع فلز در گیاه‌پالایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Priyanka et al., 2017). با عنایت به مقادیر بسیار جزئی به‌دست آمده برای جذب سطحی آرسنیک و منگنز توسط بستر شن (q_{eAs}=0.005 mg/g و q_{eMn}=0.004 mg/g)، این فاکتور صرفاً بیان‌گر تأثیر پالایش گیاهی فلزهای مذکور در این آزمایش است. در این پژوهش، مقادیر BCF محاسبه‌شده برای گیاه دانه قناری در پالایش آرسنیک و منگنز در تیمارهای بیشینه غلظت آن‌ها، به‌ترتیب برابر ۲/۲۹ و ۰/۱۵ به‌دست آمد که نشان‌دهنده توان قابل توجه گیاه دانه قناری در تجمع آرسنیک نسبت به منگنز به میزان ۱۵/۲۶ برابر است (Abbas et al., 2018; Yoonet al., 2006).

بازده پالایش (RE) به‌عنوان برآیند تأثیر تمام عوامل از جمله گونه گیاهی، زمان ماند، غلظت آلاینده‌ها و جنس بستر،

1. Arsenolysis

2. Bio-concentration factor

جدول ۲. زمان و بیشینه بازده پالایش آرسنیک و منگنز محلول توسط گیاه دانه قناری.

Table 2. Time and maximum removal efficiency of dissolved arsenic and manganese by Phalaris plant.

فلز سنگین در آب آلوده Dissolved heavy metal	غلظت در محلول ورودی (میلی‌گرم بر لیتر) Inflow concentration (mg/L)	زمان رسیدن به بیشینه بازده پالایشی (روز) Time of maximum removal efficiency (day)	بیشینه بازده پالایشی (٪) Maximum removal efficiency (%)
منگنز (Mn)	30	15	99.61
آرسنیک (As)	6	6	98.16

مهم‌ترین کمّیت در ارزیابی مهندسی گیاه‌پالایی محسوب شده و همواره در انتهای یک فرآیند اندازه‌گیری می‌شود. همان‌گونه که در شکل‌های (۲) و (۳)، مشاهده می‌شود اثر هر سه عامل غلظت، طول بستر و زمان ماند آبی بر بازده گیاه‌پالایی گیاه دانه قناری در سطح ۵ درصد معنی‌دار بوده است. بیشینه بازده پالایشی (RE_{max}%)، رابطه (۲)، برای گیاه دانه قناری محاسبه شده و در جدول (۲) ارائه شده است.

براساس جدول (۲)، بیشینه بازده پالایش آرسنیک و منگنز، در غلظت بیشینه آن‌ها رخ داده است. نکته جالب توجه، مشاهده بیشینه بازده گیاه پالایی در مورد هر دو عنصر در شرایط آزمایشی متفاوت است که می‌تواند ناشی از تفاوت نقش و مکانیزم‌های جذب این دو عنصر باشد. نکته مهم، پالایش تقریباً کامل دو فلز آرسنیک و منگنز توسط گیاه دانه قناری است که می‌تواند این گیاه را به‌عنوان یک گونه بومی و کارآمد دراین زمینه معرفی نماید. اصولاً بازده پالایش سامانه‌های گیاه‌پالایی می‌تواند دامنه وسیعی از ۸ تا ۱۰۰ درصد را شامل شود (Polińska et al., 2021). این امر ضرورت انتخاب گونه گیاهی متناسب با اهداف طرح‌های گیاه‌پالایی را بیان می‌کند. از میان مجموعه ضوابط و شاخص‌های طراحی و اجرای موفق سامانه‌های گیاه‌پالایی، می‌توان به دو ضابطه ۱) توان جذب‌کنندگی[1] و ۲) تحمل‌پذیری تأثیر منفی غلظت آلاینده[2] که در پژوهش حاضر نیز از اهمیت بسزایی برخوردار بودند، اشاره نمود (Mietto, 2010). شاخص‌های مذکور در زنده‌مانی و شادابی گیاه در ارزیابی نهایی فرآیند گیاه‌پالایی به‌ویژه در مواردی که بازده پالایش تقریباً کامل است، از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند. گاهی سمیّت یک آلاینده در حدی است که علی‌رغم جذب بیشینه آن، گیاه در آستانه ضعف و از بین رفتن قرار می‌گیرد (Polińska et al., 2021). این موضوع در پژوهش حاضر نیز کاملاً مشهود بود (شکل ۴). وضعیت ظاهری ریشه‌های گیاه دانه قناری در تیمارهای آرسنیک و منگنز در انتهای آزمایش گویای اثر منفی سمیّت آرسنیک بر آن بود.

یافته‌های پژوهشگران (Chansiri and Boonsong, 2018) در مورد گیاه‌پالایی فلزات سنگین با دو گونه مختلف وتیور در تالاب مصنوعی شبیه‌سازی‌شده در زمان‌های مختلف ماند آبی نشان داد که بازده پالایش برابر ۹۵ درصد طی زمان‌های اولیه ماند (۷ روز) حاصل شد. همچنین نتایج حاصل از پژوهش Arroyo et al. (2016) که به ارزیابی حذف روی و آرسنیک با استفاده از گیاه نی در سیستم تالاب مصنوعی با جریان زیرسطحی انجام شد نیز نشان داد جنس بستر، نوع گیاه و تراکم ریشه‌ای تأثیر قابل توجهی بر بازده پالایش فلزات سنگین به‌ویژه آرسنیک داشته است. یافته‌های Kumar and Kumar Banerjee (2018) نیز نشان داد در زمان‌های اولیه آزمایش، بازده پالایش فلزات محلول توسط ریشه‌ها با سرعت و آسانی بیش‌تری نسبت به مکانیزم انتقال سلولی آن‌ها در ساقه و سایر اندام‌ها صورت می‌گیرد. مشابه نتایج پژوهش حاضر، این پژوهشگران نیز افزایش زمان ماندآبی را موجب کاهش تدریجی غلظت اکسیژن محلول در محیط ریشه و کاهش بازده پالایش دانسته‌اند.

1. Pollutant assimilative capacity
2. Tolerance to adverse concentration of pollutant

(b) (a)

شکل ۴. تأثیر سمیّت آرسنیک بر توسعه ریشه گیاه دانه قناری (a) در مقایسه با منگنز (b) در انتهای دوره آزمایش.

Fig. 4. Impacts of arsenic toxicity on Phalaris root development (a) compared to manganese (b) at the end of the experimental period.

نتیجه‌گیری

گیاه دانه قناری (*Phalaris arundinacea* L.)، بازده پالایشی بسیار مطلوبی در حذف منگنز و آرسنیک محلول در شرایط اشباع و زمان ماندآبی ۱۵ روز از خود نشان داد. بومی‌بودن این گیاه در مناطقی از ایران، می‌تواند یک مزیت ارزشمند در ضوابط انتخاب گونه برای رفع آلودگی پساب‌های آلوده به فلزات سنگین محسوب شود. تأثیر معنی‌دار غلظت، طول بستر کاشت و زمان ماند آبی در پالایش آرسنیک و منگنز محلول در پساب، دستاورد قابل استفاده‌ای در طراحی پروژه‌های اجرایی تصفیه پساب‌های آلوده از طریق ایجاد تالاب‌های مصنوعی است. بدیهی است ایجاد شرایط تهویه‌ای مناسب برای عملکرد بهتر ریشه‌ها، می‌تواند موجب افزایش طول عمر و توجیه بیش‌تر اقتصادی استفاده از گیاه‌پالایی در طرح‌های محیط زیست محسوب شود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات، همکاری‌ها و مساعدت‌های تمام کسانی که در انجام و به ثمر رسیدن این پژوهش نقش‌آفرینی نموده‌اند کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایند. همچنین قدردانی ویژه از مدیریت و کارکنان محترم مرکز تحقیقات کشاورزی فارس را وظیفه خود می‌دانیم.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌گونه تضاد منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

منابع مورد استفاده

1. Abbas, Gh., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., Khan Nia, N., Imran Khan, M., Amjad, M., Hussain, M., Natasha, M., 2018. Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. Int. J. Env. Res. Pub He. 15(59), 1–45. https://doi.org/ 10.3390/ijerph15010059.
2. Ali, H., Khan, E., Sajad, M.A., 2019. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications. Chemosphere 91(7), 869–881. https://doi.org/10.1016/j.
3. Arroyo, P., Ansol, G., Saenze de Mie, L., 2016. Effects of substrate, vegetation and flow on arsenic and zinc removal efficiency and microbial diversity in constructed wetlands. Ecol. Eng. 51, 95–103. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.
4. Badr, N., Al-Qahtani, K.M., 2013. Treatment of wastewater containing arsenic using *Rhazya stritca* as a new adsorbent. Environ. Monit. Assess. 185(12), 9669–9681. https://doi.org/ 10.1007/s10661-013-3220-5.
5. Boonsong, K., Chansiri, M., 2008. Domestic wastewater treatment using vetiver grass cultivated with floating

platform technique. AU J. Technol. 12(2), 73–80.
6. Cottenie, A., 1980. Soil, Plant and Water testing as basis of fertilizer recommendations. Soils Bulletin, FAO, Rome, Italy, 38/2, 118–130.
7. Dewis, J., Freitas, F., 1970. Physical and Chemical Methods of Soil and Water Analysis. Soils Bulletin, FAO, Rome, Italy, 10, 15–20.
8. EPA, 2014. Facility in RTP is the center for the agency's air pollution research and regulation activities and guidelines for water ruse. Environmental Protection Agency, US, pp. 25.
9. Gonzaga, M., Santos, J., Ma, L., 2006. Arsenic phytoextraction and hyperaccumulation by Fern species. Sci. Agri. 63(1), 90–101. https://doi.org/10.1590/S0103-90162006000100015.
10. Hamidian, A.H., Atashgahi, M., Khorasani, N., 2018. Phytoremediation of heavy metals (Cd, Pb and V) in gas refinery wastewater common reed (*Phragmites australis*). Int. J. Aqua. Biol. 2(1), 8–15. https://doi.org/10.22034/ijab.v2i1.21.
11. Jacson, M.L., 1967. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall of India P Pvt. Ltd., New Delhi 498p.
12. Jorge, A., Cortes, E., German, G.V., Icela, D., Barcelo, Q., Roger, M. N., María, C., Ponce, C., 2020. Heavy metals removal from swine wastewater using constructed wetlands with horizontal sub-surface flow. J. Environ Protect. 3(8), 871–877. https://doi.org/10.4236/jep.
13. Kumar, R., Kumar Banerjee, T., 2018. Phytoremediation of arsenic contaminated water. In: Hosam, M.O., Saleh, M., Refaat, F. (Eds.), Heavy Metals. India. https://doi.org / 10.5772/intechopen.72238.
14. Mandal, B.K., Roy Choudhury, T., Samanta, G., Basu, G. K., Chowdhury, P. P., Chandra, C. R., Lodh, D., Karan, N. K., Dhar, R. K.,Tamili, D. K., Das, D., Saha, K. C., Chakroborti, D., 2017. Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India-the biggest arsenic calamity in the world. J. Curr. Sci. Associ. 70(11), 976–986. https://doi.org/ 24111635.
15. Mehrnia, M., Jalili, A., 2022. Plant species of ponds and springheads in Lorestan (Iran). Taxonomy and Biosystematics 14(50), 65–94. https://doi.org/ 10.22108/TBJ.2022.132824.1193.
16. Mietto, A., 2010. Phytoremediation efficiency: Assessment of removal processes and hydraulic performance in constructed wetlands. Environ. Sci. pp. 21–31. [Online] Available: http://hdl.handle.net/10579/1004.
17. Mirzaee, A., Jaafarzadeh Haghighi Fard, N., 2012. Efficiency of the subsurface flow constructed wetland in ammonia nitrogen and phosphorus (TP) removal from synthetic based on domestic wastewater in lab scale. J. Health System Res. 8(4), 600–612. (In Persian with English abstract)
18. Muherjee, P.K., 2019. Qualitative analysis for evaluation of herbal drugs. In: Muherjee, P.K., (Es.), Qualitative Control and Evaluation of Herbal Drugs. India, pp. 79–149. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813374-3.00004-1
19. Polińska, W., Urszula, k., Dariusz, k., Joanna, K., 2021. Insights into the use of phytoremediation processes for the removal of organic micropollutants from water and wastewater: A review. Int. J. Environ. Res. Public Health. 13(15), 2065. https://doi.org/10.3390/w13152065.
20. Priyanka, S., Shinde, O., Sarkar, S., 2017. Phytoremediation of industrial mines wastewater using water hyacinth. Int. J. Phytoremediation 19(1), 87–96. https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1216078.
21. Roccaro, P., Barone, C., Mancini, G., Vagliasindi, F.G.A., 2007. Removal of Mn from water supplies intended for human consumption. Desalination 210(1-3), 205–214. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.045.
22. Roy, D., Sreekanth, D., Pawar, D., Mahawar, H., Barman, K.K., 2022. Phytoremediation of arsenic contaminated water using aquatic, semi-aquatic and submerged weeds. In: Ferreira Mendes, K., Nogueirade Sousa, R., Cabral Mielke, K. (Eds.), Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants. Amazon, Brazil, pp. 4–10.
23. Shojaei, A., 2018. The Pilot Study of Removing Heavy Metals from Landfill by Zeolite. MSc Thesis, Sharif University of Technology, Tehran, pp. 15–50. (In Persian with English abstract)
24. Siti Kamariah, M.D., Nastaein Qamaruz, Z., Mohd Suffian, Y., 2019. Effect of hydraulic retention time on palm oil mill effluent treatment in horizontal sub-surface flow constructed wetland. In: Proceeding of 6th International Conference on Environment, July 23, Penang, Malaysia.
25. Sneller, F.E.C., Van Heerwaarden, L.M., Kraaijeveld-Smit, F.J., Ten Bookum, W.M., Koevoets, P.L.M., Schat, H., Verkleij J.A.C. 1999. Toxicity of arsenate in *Silene vulgaris*, accumulation and degradation of arsenate-induced phytochelatins. New Phytol. 144(2), 223–232.
26. Wang, X., 2020. A Mathematical Model to Assist Phytoremediation Management and Evaluation: MSc Thesis, Duke University, Retrieved from https://hdl.handle.net/10161/20469.
27. Weiss, J.D., Hondzo, M., Biesboer, D., Semmens, M., 2006. Laboratory study of heavy metal phytoremediation by three wetland macrophytes. Int. J. Phytoremediation 8(3), 245–259. https://doi.org/10.1080/15226510600846798.
28. Yoon, J., Cao, X., Zhou, O., Q Ma, L., 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Sci. Total Environ. 368(2-3), 456–464. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016.