

## امکان‌سنجی پالایش محیط‌های آبی آلوده به کادمیم توسط علف شاخی (*Ceratophyllum demersum* L.)

امیر پرنیان<sup>1\*</sup> - مصطفی چرم<sup>2</sup> - نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد<sup>3</sup>

تاریخ دریافت: 1392/05/22

تاریخ پذیرش: 1395/05/11

### چکیده

کادمیم از جمله عناصر کم مقدار و مضر برای حیات و آلاینده‌های خطرناک به شمار می‌رود. این عنصر از طریق منابع آلوده از جمله پساب‌ها، فاضلاب (شهری و صنعتی) و زه‌آب‌های آلوده سبب آلودگی، کاهش کیفیت و گاهی حتی سمیت منابع آب می‌گردد. با توجه به افزایش جمعیت و نیاز به منابع آب بیشتر، همچنین افزایش آلوده شدن این منابع آبی ارزشمند، نیاز شدیدی به روش‌های نو و ارزان برای پالایش و بهبود کیفیت آب‌ها احساس می‌شود. گیاه‌پالایی با گیاهان آبی روشی مؤثر و ارزان برای بهبود کیفیت آب و پساب‌هاست. گیاه علف شاخی (*Ceratophyllum demersum* L.) از گیاهان آبی بومی رودخانه‌های ایران است، و به وفور در ایران یافت می‌شود. در این پژوهش طی 14 روز کشت علف شاخی در محلول غذایی هوگلند آلوده در 4 سطح مختلف کادمیم (1، 2، 4 و 6 میلی‌گرم در لیتر) پالایش محیط‌های آبی آلوده به کادمیم امکان‌سنجی شد. نتایج حاصله نشان داد که، این گیاه کادمیم را به مقدار زیادی جذب زیستی کرده است و درصد جذب کادمیم تا حدود 82% در سطح 2 میلی‌گرم در لیتر رسید. عامل غلظت زیستی و شاخص جذب حداکثری کادمیم در سطوح 2 و 6 میلی‌گرم در لیتر، به ترتیب 707/9 و 3/92 میلی‌گرم در هر ظرف به دست آمد. کمترین و بیشترین مقدار شاخص تولید زیست توده گیاهی 1/62 و 3/60 گرم در روز، به ترتیب مربوط به سطوح آلودگی 6 و 0 میلی‌گرم در روز بود. پالایش سبز کادمیم با رشد و تکثیر گیاه علف شاخی از پساب‌های صنعتی پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پالایش سبز، علف شاخی، کادمیم، گیاهان آبی، فلزات سنگین

### مقدمه

طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود. این عنصر از طریق ریشه و برگ جذب شده و به دام یا انسان منتقل می‌شود و باعث بروز اختلالات متابولیکی می‌شود. کادمیم می‌تواند با راه اندازی مسیرهای تنش اکسیداتیو در سلول سبب آسیب به بخش‌های مختلف سلول از جمله ماده ژنتیکی موجود در هسته شده که موجب پیری زودرس در سلول‌ها می‌شود (23). این فلز باعث پوکی استخوان، عدم کارایی ریه، صدمه به کبد و ایجاد تنش بالا در انسان‌ها است. بر اساس این مضرات برای سلامتی انسان، این عنصر جزء آلاینده‌های درجه اول در لیست قرمز سازمان محیط زیست آمریکا قرار دارد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>4</sup> از آن به عنوان ماده‌ای با احتمال سرطان‌زایی نام برده است (9).

روش‌های متعددی برای پالایش<sup>5</sup> آلودگی‌های آب، پساب‌ها و دیگر محیط‌های آبی آلوده به فلزات سنگین شامل تصفیه غشایی<sup>6</sup>

صنایع مختلفی همچون خودروسازی، پرداخت فلزات، آبکاری، باتری‌سازی، استخراج معدن، کابل‌سازی، دباغی، نساجی و فولاد، غلظت‌های مختلفی از فلزات سنگینی همچون نیکل، کادمیم و مس را در پساب خود رها می‌کنند (8). ورود کادمیم به محیط زیست معمولاً با ورود فاضلاب کارخانجات صنعتی انجام می‌گیرد (9). این آلاینده فلزی پس از ورود به خاک، توسط آب باران شسته شده و به آب‌های زیرزمینی و سطحی منتقل می‌شود. کادمیم معمولاً از این

1- دکترای علوم خاک، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

\*- نویسنده مسئول: (Email: amir.parnian86@gmail.com)

2- دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

3- استاد، مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی

شاپور اهواز، اهواز، ایران

4- Environmental Protection Agency (EPA)

5- Remediation

6- Membrane Filtration

گرمسیری (تروپیکال) آفریقا پراکنش یافته است. در ایران در استان‌های مازندران، گیلان، آذربایجان، لرستان، خوزستان، فارس و اصفهان رویشی گسترده دارد (13). مطالعات بسیاری برای پالایش فلزات سنگین از محیط‌های آبی توسط علف شاخی و دیگر گیاهان آبی انجام شده است. در تمامی این پژوهش‌ها کاهش چشمگیر غلظت فلزات سنگین گزارش شده است (5، 16، 17، 27، 28، 29، 35 و 36). هدف این پژوهش، امکان‌سنجی پالایش محیط‌های آبی آلوده به کادمیم توسط علف شاخی بود. نتایج این پژوهش، ضمن گسترش دانش پالایش سبز به عنوان یک روش پالایش کند، کاربردی برای پالایش پساب‌ها و زهاب‌های آلوده به فلزات سنگین به ویژه پساب‌های آلوده به کادمیم می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### محل آزمایش

آزمایش‌های این پژوهش در گلخانه‌ی تحقیقاتی دانشکده‌ی کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز، در 31 درجه و 20 دقیقه عرض شمالی و 48 درجه و 40 دقیقه طول شرقی، با ارتفاع متوسط 20 متر از سطح دریا، از آبان تا آذر 1388 انجام شد. طی مراحل آزمایش شرایط اقلیمی شامل دما  $5 \pm 24$  درجه‌ی سلسیوس، میانگین رطوبت  $25 \pm 55\%$ ، تابش کل بین  $650 \text{ W m}^2$  تا  $1100 \text{ W m}^2$  و تابش خالص بین  $400 \text{ W m}^2$  تا  $1050 \text{ W m}^2$  در تغییر بود.

### نمونه‌برداری فاضلاب

برای به دست آوردن تخمینی از مقدار آلودگی و تهیه غلظت‌های کادمیم برای آزمایشات نهایی پالایش و حذف زیستی کادمیم، نمونه‌هایی از فاضلاب آلوده در زمان‌های متفاوت طی ماه‌های تیر، مهر و آبان سال 1389، از یکی از خروجی‌های فاضلاب شهری به رود کارون، در نزدیکی پل پنجم شهر اهواز و همچنین پساب صنایع فولاد اهواز جمع‌آوری گردید (جدول 1). غلظت فلزات سنگین آن نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد برای آزمایش آب و پساب سازمان سلامت عمومی امریکا<sup>5</sup> اندازه‌گیری شد (39).

### جمع‌آوری، کشت، تطبیق، تکثیر و آماده‌سازی گیاهان برای حذف کادمیم

گیاهان از نهرهای آبیاری کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز جمع‌آوری شد. گیاهان پس از شستشو با آب شهر، در محیط گلخانه، به مدت 4 هفته در گلخانه‌ی تحقیقاتی دانشگاه شهید چمران اهواز در ظروف 35 لیتری مسطح حاوی محلول نیم غلظت هوگلند تحت

مانند: اسمز معکوس (26 و 30) و الکترودیالیز (38)، تبادل یونی (4)، غشاهای جاذب یون (42) سیستم بیوراکتوری (20)، جذب با نانوتیوب‌های کربن (40) و کربن فعال (2)، ترسیب شیمیایی (25)، اضافه کردن مواد شیمیایی (14)، احیاء کاتالیتیک (6) و دیگر روش‌های مبتنی بر فرآیندهای زیستی، شیمیایی و فیزیکی ایجاد شده است. گیاه‌پالایی یا پالایش سبز استفاده از گیاهان، یا دیگر جانداران فتوسنتزکننده، برای کاهش آلاینده‌های آلی یا غیرآلی در طبیعت، به ویژه آب‌ها و خاک‌ها است (33). گیاه استخراجی<sup>1</sup> نوعی روش پالایش است که شامل استفاده از گیاه در حذف آلاینده‌ها از آب و خاک‌هاست. در این روش گیاه پس از جذب آلاینده از محیط و انباشت آن در بافت‌های خود از محیط خارج شده و دفع می‌گردد (1). گیاه‌پالایی روشی مؤثر در حفظ کیفیت منابع آب است (11). گیاه‌پالایی محیط‌های آبی با گیاهان آبی (گونه‌هایی مانند: *Eichhornia crassipes* و وارته‌هایی مانند: *Lemna minor* و *Spirodela polyrrhiza*) روشی مؤثر، کارآمد و ارزان برای حذف نیتروژن و دیگر آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین و ریز مغذی‌ها از پساب‌ها و آب‌های آلوده است (34 و 11). کاهوی آبی دارای پتانسیل بالایی برای پالایش نیتروژن و فسفر، کاستن سوسپانسون‌های جامد آب و گل‌آلودگی از سیلاب‌ها، و افزایش کیفیت آب است (21). گیاه‌پالایی را می‌توان در جهت پالایش عناصر سمی و آلاینده‌های گوناگون، و افزایش کیفیت آب‌ها و پساب‌ها به کار برد (37). پالایش زمینی فاضلاب به معنای تخلیه کنترل شده‌ی فاضلاب بر سطح زمین برای دستیابی به حد معینی از پالایش توسط فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در آب، خاک و گیاهان می‌باشد (10). پالایش فاضلاب به کمک گیاهان آبی شناور و غوطه‌ور نوعی پالایش زمینی فاضلاب است. این سیستم‌ها شامل حوضچه‌ای کم عمقی هستند که در آن‌ها گیاهان آبی شناور و غوطه‌ور است (7).

گیاه علف شاخی که به نام چنگال آبی (*Ceratophyllum demersum* L.) هم شناخته می‌شود، و از گیاهان آبی مهم و غالب رودها و کانال‌های ایران است (13)، این گیاه از راسته‌ی نیمفیلز<sup>2</sup> و خانواده‌ی سراتوفیلاسه<sup>3</sup> است، که در آب‌های کم عمق، گل آلود، تیره و کم سرعت در شدت‌های کم نور می‌روید (5). علف شاخی گیاهی چندساله، غوطه‌ور (برگ معلق)<sup>4</sup>، با ساقه‌های استوانه‌ای دارای انشعابات فراوان، بدون کرک به طول 20 تا 100 سانتی‌متر با برگ‌های 1 تا 2 سانتی‌متر با 1 یا 2 بریدگی در انتها می‌باشد. علف شاخی در دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، کانال‌های آبرسانی اروپا، آسیا و منطقه

1- Phytoextraction  
2- Nymphaels  
3- Ceratophyllaceae  
4- Floating-leaved

5- American Public Health Association (APHA)

شرایط کنترل شده دما و رطوبت برای تطبیق با محیط کشت، آزمایشی گردند. نگره‌داری شدند، تا رشد، تطبیق و تکثیر یافته و آماده‌ی کشت

جدول 1- ویژگی‌های پساب پایش شده

Table 1- Selected chemical properties of wastewater

متغیر اندازه‌گیری شده (Measured variables)	EC (dS/m)	pH	Cd (mg/L)	Ni (mg/L)
بازه مقادیر اندازه‌گیری شده (Range of measured values)	3.8-4.3	7.1-7.7	0.05-1.80	0.15-3.40

در محلول غذایی با محلول‌های 0/1 نرمال NaOH و HCl، از مایع محیط رشد گیاه برای تعیین مقدار کادمیم جذب شده نمونه‌برداری می‌شد، ضمناً با در نظر گرفتن تبخیر و تعرق روزانه، هر روز سطح محلول محیط کشت با آب دیونیزه ثابت نگه داشته شد؛ هوادهی نیز بی‌وقفه توسط پمپ‌های هوای کوچک آکواریوم به ظروف آبکشت انجام شد (22).

#### آنالیزهای آب

نمونه‌های آب پس از اندازه‌گیری pH و EC و عبور از کاغذ صافی، غلظت عنصر کادمیم، با دستگاه جذب اتمی (Unicam 939) بر اساس روش استاندارد برای آزمایش آب و پساب سازمان سلامت عمومی امریکا (39) اندازه گرفته شد.

#### تعیین وزن تر گیاهان

نمونه‌های گیاهی با یک الک برداشت و با آب دیونیزه شستشو شدند، و برای 2 دقیقه بین 2 کاغذ خشک‌کن قرار گرفتند. سپس گیاهان توزین شدند تا وزن تر آن‌ها بدست آید (22).

#### تعیین شاخص تولید زیست توده گیاهان<sup>2</sup>

شاخص تولید زیست توده گیاهی (Pr) به روش زیر محاسبه گردید:

$$Pr = (FW_2 - FW_1) / \Delta t \quad (1)$$

FW<sub>1</sub> و FW<sub>2</sub> وزن تر خالص گیاه (گرم) در زمان 1 و 2 (روز)،  $\Delta t$  اختلاف بین زمان 1 و 2 است (22).

#### تعیین وزن خشک گیاهان

نمونه‌های گیاه با آب دیونیزه شستشو، در آون در دمای 65 درجه‌ی سلسیوس به مدت 24 ساعت حرارت داده شدند تا کاملاً خشک و سپس با ترازو توزین شدند (1).

#### تعیین pH بهینه برای رشد گیاه

pH عامل مؤثری در جذب عناصر فلزی به وسیله‌ی گیاه، همچنین افزایش یا کاهش غلظت گونه‌های فلزی قابل جذب توسط گیاه است (18). در این پژوهش اثر عامل محیطی pH بر رشد گیاه بررسی شد تا بتوان با تعیین و تنظیم pH بهینه رشد گیاه را به حداکثر رساند و به جذب حداکثر آلاینده دست یافت تا پالایش پساب با کارایی بیشتری انجام شود. بدین منظور، گیاهان به مدت 3 هفته در ظروف 2 لیتری حاوی محلول غذایی نیم غلظت هوگلند در 3 سطح pH 5/5، 7 و 9/5 با 3 تکرار (مجموعاً 9 ظرف آبکشت) در ظروفی به صورت سامانه‌ی آبکشت بسته<sup>1</sup> کشت شدند (19). طی این مدت به صورت روزانه pH محیط کشت با افزودن محلول‌های 0/1 مولار NaOH و HCl در سطوح مورد نظر، همچنین سطح محلول کشت که در اثر تبخیر و تعرق دائماً کاهش می‌یافت با افزودن آب مقطر تنظیم شد. هوادهی نیز توسط 3 پمپ آکواریوم کوچک بی‌وقفه انجام شد (1).

#### کشت آزمایشی در محیط مصنوعی

کشت 14 روزه در ظروفی پلاستیکی بر پایه‌ی آبکشت در محیط گلخانه‌ای حاوی 2 لیتر محلول غذایی نیم غلظت هوگلند (3/0 میلی‌مولار KNO<sub>3</sub>، 2/0 میلی‌مولار Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>، 0/5 میلی‌مولار NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>، 1/0 میلی‌مولار MgSO<sub>4</sub>، 10 میکرومولار Fe-EDTA، 1/5 میکرومولار H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>، 0/25 میکرومولار MnSO<sub>4</sub>، 0/1 میکرومولار CuSO<sub>4</sub>، 0/2 میکرومولار ZnSO<sub>4</sub> و 0/025 میکرومولار H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (1)، با 3 تکرار کادمیم (Cd<sup>2+</sup>) در غلظت‌های 0، 1، 2، 4 و 6 میلی‌گرم بر لیتر که به وسیله‌ی نمک کلرید کادمیم (CdCl<sub>2</sub>) آلوده شده بود، انجام شد. 12 گرم از گیاهان پس از شستن با آب دیونیزه به ظروف آبکشت (سیستم آبکشت بسته) انتقال، و نشاءها در آن قرار داده شد (22). برای شاهد گیاهی نیز ظروفی از هر غلظت بدون گیاه در نظر گرفته شد (29).

طی دوره‌ی کشت پس از تنظیم pH در حد 7/0 به طور روزانه

## نتایج و بحث

### تعیین pH بهینه برای رشد گیاه در محلول غذایی

مطابق شکل 1 بیشترین رشد 79/6 گرم (بیشترین وزن تر) مربوط به pH = 7 بوده است. روند وزن تر تولیدی در pH‌های مختلف به صورت  $7 < 9/5 < 5/5$  به دست آمد. با توجه به نتایج می‌توان بیان داشت که حساسیت گیاه به pH‌های قلیایی کمتر از pH‌های اسیدی است و در pH‌های خنثی و قلیایی بهتر رشد می‌کند. رشد بیشتر نشان از تطابق بهتر و بیشتر این گیاه با pH = 7 است و این pH برای پالایش سبز فلز سنگین کادمیوم توسط علف شاخی در نظر گرفته شد.

پژوهش‌های بسیاری بر روی گیاهان آبی برای بدست آوردن pH بهینه‌ی جذب عناصر همچنین تعیین pH بهینه‌ی پالایش سبز عناصر کم مقدار صورت گرفته است؛ بسته به جنس، گونه و واریته‌ی گیاهان مورد بررسی نتایج متفاوتی بدست آمده است. از آن جمله می‌توان به سیجیدجر و همکاران (36) اشاره کرد که pH بهینه‌ی جذب سرب را برای 2 گیاه آبی (*Typha latifolia* L. و *Ceratophyllum demersum* L.) به ترتیب 9 و 7 به دست آوردند.

### تغییرات روزانه غلظت کادمیوم در محلول غذایی

غلظت کادمیوم طی دوره‌ی تیمار گذاری 14 روزه به طور مداوم اندازه‌گیری شد، این اندازه‌گیری‌ها نشان داد که مقدار کادمیوم روندی کاهشی در محیط رشد علف شاخی داشته است. این کاهش با توجه به بسته بودن سیستم کشت نشانه‌ی حذف کادمیوم از محیط بود. در شکل 2 روند کلی تغییرات 14 روزه‌ی غلظت کادمیوم در محیط رشد گیاه برای سطح آلودگی 2 میلی‌گرم در لیتر ارائه شده است این روند نشان از جذب زیستی و پالایش مقدار قابل توجه کادمیوم به وسیله‌ی گیاه علف شاخی از محیط است. در تمامی سطوح آلودگی کادمیوم کاهش چشمگیری رخ داده است و ارتباط غلظت کادمیوم و زمان با برخی معادلات ساده در جدول 2 آورده شده است.

مقادیر غلظت نهایی هر یک از تیمارها در جدول شماره 3 نشان داده شده است. این جدول کاهش 70/00، 82/01، 31/00 و 35/83 درصدی کادمیوم به ترتیب در سطوح 1، 2، 4 و 6 میلی‌گرم بر لیتر آلودگی را نشان می‌دهد. که بیشترین راندمان جذب در سطح آلودگی 2 میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم مشاهده شده است؛ مقدار درصد جذب در سطوح 4 و 6 میلی‌گرم در لیتر کادمیوم بسیار کمتر از سطوح 1 و 2 میلی‌گرم در لیتر به دست آمد، علت سمیت کادمیوم برای گیاه در این غلظت‌ها است، سمیت در علف شاخی به حدی رسید که گیاه کاهش رشد زیادی داشته و مقدار جذب کادمیوم کمتر از انتظار حاصل شده است.

## آنالیز نمونه‌های گیاه

نمونه‌های گیاه با آب دیونیزه شستشو، در آون در دمای 65 درجه‌ی سلسیوس خشک و به طور کامل خرد شد. 0/5 گرم از هر نمونه را در بوتله‌ی پلاستیکی با 15 میلی‌لیتر  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  (3:1 حجمی) مخلوط و در دمای اتاق تا یک شب به حال خود باقی گذاشته شد، سپس به 140 تا 180 درجه سلسیوس رسانده تا هضم کامل گردد. غلظت کادمیوم در محلول هضم شده توسط دستگاه جذب اتمی (Unicam 939) بررسی شد (1).

## عامل غلظت زیستی

عامل غلظت زیستی<sup>1</sup> هر عنصر از تقسیم غلظت عنصر در اندام گیاهی به غلظت کل عنصر در محیط کشت به دست می‌آید (3) و (17).

(2) غلظت عنصر در محلول غذایی / غلظت عنصر در اندام گیاهی = عامل غلظت زیستی

## شاخص جذب

شاخص جذب<sup>2</sup> هر عنصر از حاصلضرب مقدار وزن ماده‌ی خشک در غلظت عنصر در اندام هوایی بدست می‌آید. این شاخص معیاری مناسب برای تعیین پالایش عناصر فلزی، و در واقع مناسب‌ترین معیار برای تعیین پتانسیل پالایش گیاه می‌باشد (3).

## درصد جذب کادمیوم

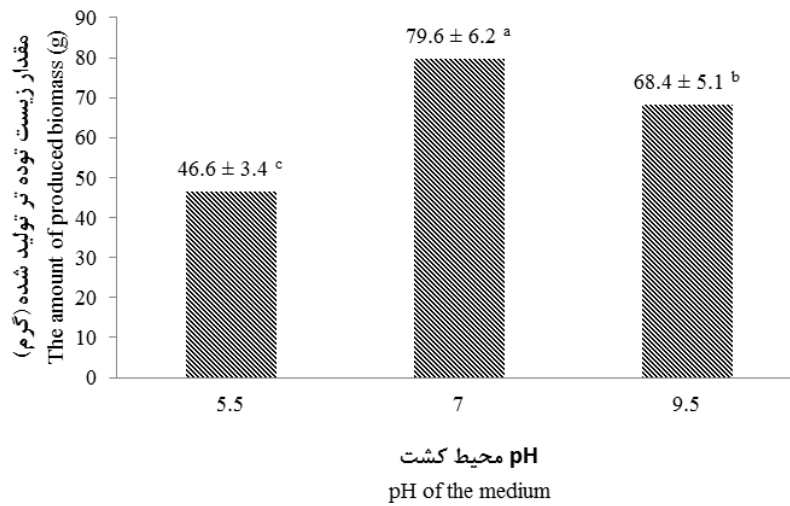
شاخص درصد جذب کادمیوم از تقسیم غلظت کاهش یافته روزانه کادمیوم در محلول کشت بر غلظت اولیه تیمار شده بدست می‌آید (17).

(3) (غلظت اولیه کادمیوم / غلظت ثانویه - غلظت اولیه کادمیوم) \* 100 = درصد جذب کادمیوم

## آنالیز آماری

این آزمایش به صورت گلخانه‌ای با 4 تیمار غلظتی از کادمیوم (شامل غلظت‌های 1، 2، 4 و 6 میلی‌گرم بر لیتر) و 3 تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل‌های آماری با استفاده از آمار توصیفی برای نمایش مقادیر جذب Cd و نیز آمار تحلیلی برای تعیین اختلاف معنی‌دار آماری در مقادیر جذب Cd و غلظت اولیه به وسیله‌ی گیاه، با استفاده از نرم افزار آماری 2007 Excel و SPSS 16 صورت گرفت.

1- Bioconcentration Factor (BCF)  
2- Uptake Index

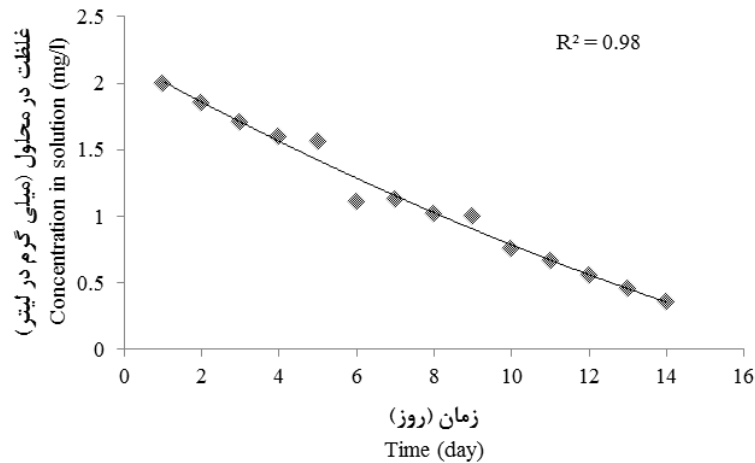


شکل 1- pH بهینه برای رشد گیاه و پالایش (اعداد میانگین تولید زیست توده تر ± انحراف معیار، n=3 می باشند)  
 Figure 1- The optimum pH for plant growth and remediation (Mean biomass production values ± SD, n=3)

جدول 2- معادلات ارتباط غلظت کادمیم در محلول غذایی و زمان  
 Table 2- Cd concentration in nutrient solution and time equations

معادلات تغییرات کاهش غلظت کادمیم با زمان (Equations of Cd concentrations decrease with the time)	R <sup>2</sup>
$C = 0.0022 t^2 - 0.1611 t + 2.173$	0.98
$C = -0.1276t + 2.0835$	0.97
$C = 2.5873e^{-0.127t}$	0.96
$C = 3.0184t - 0.617$	0.77
$C = -0.661 \ln(t) + 2.316$	0.90

C: غلظت کادمیم (میلی گرم در لیتر) در محلول غذایی محل رشد گیاه، t: زمان (روز)  
 C: Cd concentrations (mg/l), t: Time (day)



شکل 2- تغییرات 14 روزه غلظت کادمیم در محلول غذایی برای سطح آلودگی 2 میلی گرم در لیتر  
 Figure 2- 14 day variations of Cd concentration in nutrient solution for contamination level of 2 (mg/l)

جدول 3- تغییرات غلظت و جذب کادمیوم در علف شاخی (غلظت‌ها بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)

Table 3- The concentration variation and Cd uptake in *Ceratophyllum demersum* L. (Concentration in mg/l)

غلظت اولیه کادمیوم در محلول غذایی (mg/l) (The Cd initial concentration in nutrient solution (mg/l))	1	2	4	6
غلظت نهایی کادمیوم در محلول غذایی (mg/l) (The Cd final concentration in nutrient solution (mg/l))	0.30	0.36	2.76	3.85
درصد جذب 14 روزه کادمیوم (14-day Cd uptake (%))	70.00	82.01	31.00	35.83

آلودگی 4 میلی‌گرم در لیتر، غلظت کادمیوم نهایی در گیاه کمتر از سطح آلودگی 2 میلی‌گرم در لیتر بود، دلیل آن این است که در غلظت‌های بالاتر به علت سمیت کادمیوم رشد گیاه کاهش شدیدی داشت و سبب شد تا گیاه توان کافی برای رشد و جذب عناصر را نداشته باشد. همان طور که در جدول 4 مشاهده می‌شود بیشترین مقدار تجمع مربوط به غلظت اولیه 6 میلی‌گرم در لیتر کادمیوم، و کمترین مقدار مربوط به 1 میلی‌گرم در لیتر است، که رابطه‌ی معنی داری با غلظت کادمیوم محلول دارد. پرنیان و همکاران (32)، همچنین می‌شیرا و تریپاتی (29) در بازه‌ی نسبتاً مشابه‌ای از غلظت اولیه، مقدار کادمیوم را از 197/99 میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاه تا 3106/9 میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک در دو گونه‌ی مختلف عدسک آبی گزارش کرده‌اند.

مارین و ارون (22) در حذف بر، خلف و زردآبویی (17) در پالایش روی به کمک عدسک آبی (*Lemna gibba*) از محیط آبی و پرنیان و همکاران (31) در گیاه‌پالایی نیکل از محیط هیدروپونیک به کمک علف شاخی (*Ceratophyllum demersum* L.) نتایج مشابهی را بدست آوردند.

#### تجمع کادمیوم در گیاهان

غلظت کادمیوم همچنین مقدار جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه افزایش یافت (جدول 4). بازه تغییرات غلظت کادمیوم در علف شاخی از 115/28 میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاه تا 288/76 میلی‌گرم در کیلوگرم ماده خشک آن بود و با افزایش سطح آلودگی محیط کشت افزایش غلظت کادمیوم مشاهده شد. البته در سطح

جدول 4- غلظت نهایی و شاخص جذب کادمیوم در گیاه

Table 4- The Cd initial concentration and uptake index in plant

غلظت اولیه کادمیوم در محلول غذایی (mg/l) (The Cd initial concentration in nutrient solution (mg/l))	1	2	4	6
غلظت نهایی کادمیوم در گیاه (mg/kg) (The Cd final concentration in plants (mg/kg))	115.28 <sup>d</sup>	254.75 <sup>b</sup>	183.79 <sup>c</sup>	288.76 <sup>a</sup>
شاخص جذب کادمیوم در گیاه (mg) (Uptake index in plants (mg))	1.26 <sup>d</sup>	2.95 <sup>c</sup>	2.24 <sup>b</sup>	3.92 <sup>a</sup>

میلی‌گرم در لیتر افزایش، در 4 کاهش و در 6 میلی‌گرم در لیتر دوباره افزایش دارد. این روند بیانگر کاهش مقدار جذب ناشی از اختلال حاصل از سمیت کادمیوم در مکانیسم جذبی و کاهش سطح جذبی گیاه دانست و علت افزایش مجدد شاخص جذب را می‌توان به از دست رفتن بخشی از نفوذپذیری انتخابی غشاء سلول‌های سطح جذبی گیاه مربوط نسبت داد. خلف و زردآبویی (17) افزایش مقدار روی پالایش شده را با افزایش غلظت روی در محلول رشد گیاه عدسک آبی متناسب گزارش کردند. پرنیان و همکاران (31) هم نتایج مشابهی را در پالایش نیکل توسط علف شاخی گزارش کردند.

#### عامل غلظت زیستی

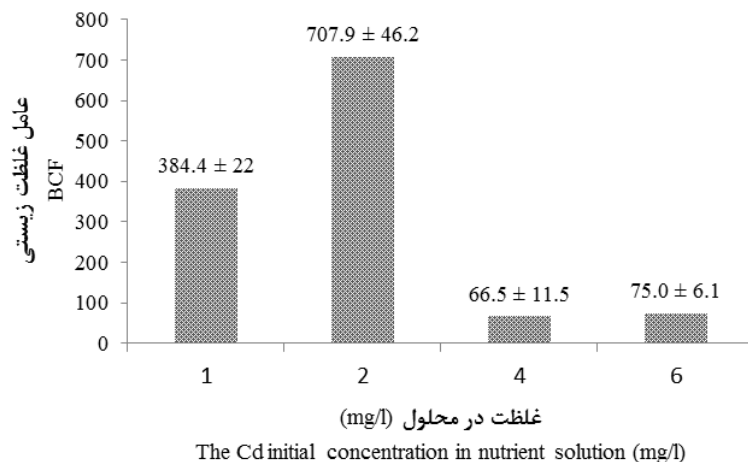
عامل غلظت زیستی برای گیاهان رشد یافته در سطوح آلودگی 1، 2، 4 و 6 میلی‌گرم بر لیتر محلول کشت در شکل 3 نشان داده شده است. همان طور که در شکل 3 نمایان است، عامل غلظت زیستی با افزایش غلظت کادمیوم در محیط تا غلظت 2 افزایش داشته و پس از آن سطح آلودگی دچار کاهش شدیدی شده است. علت را می‌توان به کاهش مقدار رشد و کاهش مقدار جذب ناشی از اختلال حاصل از سمیت کادمیوم در مکانیسم جذبی و کاهش سطح جذبی گیاه دانست.

#### شاخص جذب

درصد جذب روزانه کادمیوم در محلول غذایی شده حذف روزانه کادمیوم از پساب شبیه‌سازی شده با شاخص درصد جذب کادمیوم بیان شده است، از این شاخص برای نشان دادن میزان

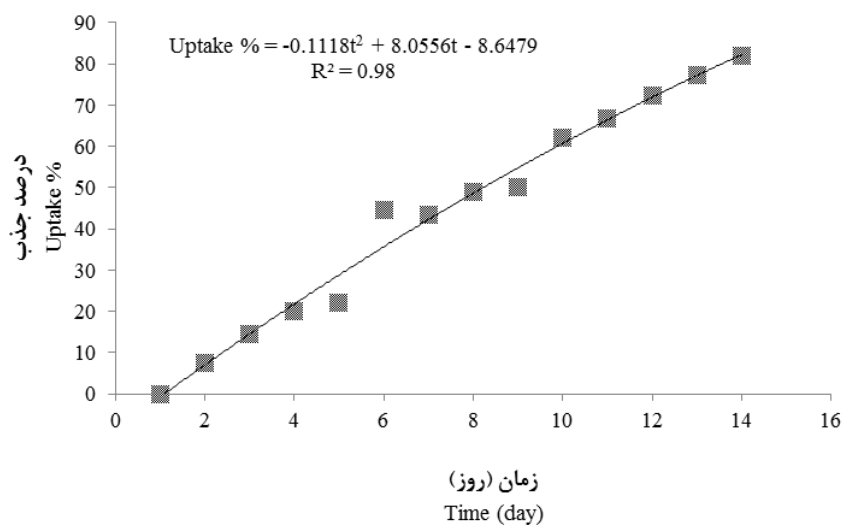
همان طور که در جدول 4 نشان داده شده است، شاخص جذب با افزایش غلظت کادمیوم در محلول غذایی تا سطح آلودگی 2

حذف گیاهی کادمیم از هر 4 غلظت شبیه‌سازی شده پساب آلوده، در شکل 4 استفاده شده و درصد جذب نهایی در (جدول شماره 2) آمده است.



شکل 3- تغییرات عامل غلظت زیستی کادمیم در گیاه و غلظت‌های اولیه‌ی آن در محلول غذایی (اعداد میانگین عامل غلظت زیستی ± انحراف معیار، n=3 می‌باشند)

Figure 3- Cd BCF variation in plant and initial concentrations in nutrient solution (Mean BCF values ± SD, n=3)



شکل 4- تغییرات 14 روزه‌ی غلظت کادمیم در محلول غذایی برای سطح آلودگی 2 میلی‌گرم در لیتر  
Figure 4- 14 days variations of Cd uptake % in nutrient solution for contamination level of 2 (mg/l)

کاهش چشمگیری در غلظت فلزات سنگین رخ داده است. بر اساس این نتایج بازه‌ی راندمان پالایش کادمیم از محلول غذایی بین 31% و 82/01% بوده است.

#### شاخص تولید زیست توده

این شاخص، شاخصی است که میزان نرخ تولید زیست توده‌ی

در تمامی تیمارها با افزایش زمان کل مقدار جذب افزایش داشت و 14 روز پس از شروع تیمارگذاری حداکثر درصد جذب کادمیم حاصل می‌شود. با افزایش زمان میزان پالایش و حذف فلزات سنگین و تجمع فلزات سنگین در گیاهان آبی‌زی افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود و مطابق مطالعات می‌شیرا و تریپاتی (29)، میراندا و همکاران (24)، میرترکی و همکاران (27) و پرنیان و همکاران (31)

گیاه را در سطوح مختلف آلودگی مورد سنجش قرار می‌دهد (22). به کمک این شاخص مقدار وزن تر زیست توده‌ی تولید شده توسط گیاهان در محیط رشد، نسبت به مقدار اولیه‌ی وزن تر زیست توده در طول زمان کشت گیاهان، مورد مقایسه قرار گرفت. در جدول 5 شاخص تولید زیست توده‌ی علف شاخی برای سطوح مختلف آلودگی کادمیم در پساب شبیه‌سازی شده آورده شده است.

جدول 5- شاخص تولید زیست توده‌ی گیاه علف شاخی برای سطوح مختلف آلودگی

Table 5- Biomass production index of *Ceratophyllum demersum* L. in different initial contamination levels

تیمار کادمیم (mg/l) (Cd treatment (mg/l))	0	1	2	4	6
تولید زیست توده گیاهی (g/day) (Biomass production index (g/day))	3.60 <sup>a</sup>	2.77 <sup>b</sup>	2.22 <sup>c</sup>	2.03 <sup>c</sup>	1.62 <sup>d</sup>

*demersum*) روشی مناسب برای حذف کادمیم از محیط‌های آبی می‌باشد. طی دوره 14 روزه کشت، علف شاخی کارایی بالایی در پالایش محلول غذایی حاوی این فلز داشت. کارایی جذب کادمیم از محلول تا حداکثر 82% رسید. بر اساس نتایج حاصله افزایش زمان انکوبه‌گذاری سبب کاهش میزان کادمیم محلول می‌گردد. این روش سبب پالایش کامل فلز سنگین در کوتاه مدت نمی‌گردد اما مقدار قابل توجهی از آن را از محیط آبی حذف می‌کند، که با توجه به ازران و کارا بودن، روشی مؤثر در پالایش پساب‌ها خواهد بود و برای پالایش آب‌ها، پساب‌ها و زهاب‌های آلوده به کادمیم توصیه می‌شود.

در اثر آلودگی کادمیم، گیاه علف شاخی با افزایش مقدار آلودگی ماده‌ی تر کمتری تولید، رشدش کمتر شد و در نتیجه شاخص تولید زیست توده کاهش یافت. این نتایج به دست آمده با نتایج مارین و ارون (22) در پالایش بُر به کمک عدسک آبی، همچنین کارا و همکاران (15) در پالایش نیکل مطابقت دارد. به عبارت دیگر سمیت کادمیم با افزایش غلظت محلول افزایش داشته و سبب کاهش سرعت رشد گیاه گردیده است.

### نتیجه‌گیری

گیاه پالایی با گیاه آبزی علف شاخی (*Ceratophyllum*)

### منابع

- 1- Abul Kashem M.d., Singh B.R., Imamul Huq S.M., and Kawai Sh. 2008. Cadmium phytoextraction efficiency of Arum (*Colocasia antiquorum*), Radish (*Raphanus sativus* L.) and Water Spinach (*Ipomoea aquatica*) grown in hydroponics, Water, Air, and Soil Pollution, 192:273-279.
- 2- Ahn C.K., Park D., Woo S.H., and Park J.M. 2009. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants, Journal of Hazardous Materials, 164:1130-1136.
- 3- Alizadeh A. 2007. Comparison of effect of organic chelate, synthetic chelate and compost in remediation heavy metal (Cd, Pb and Ni) polluted soil under Canola cultivation, M.Sc. thesis, Shahid Chamran University of Ahwaz, Ahwaz. (in Persian with English abstract)
- 4- Alyüz B., and Veli S. 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 167:482-488.
- 5- Aravind P., and Prasad M.N.V. 2005. Cadmium-Zinc interaction in hydroponic system using *Ceratophyllum demersum* L.: adaptive ecophysiology, biochemistry and molecular toxicology, Journal of Plant Physiology, 17(1):3-20.
- 6- Chen H., Shao Y., Xu Z., Wan H., Wan Y., Zheng Sh., and Zhu D. 2011. Effective catalytic reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub> nanotube supported Pd catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 105:255-262.
- 7- Dashi M. 2008. Evaluation of N-NH<sub>3</sub> and P removal of urban wastewater using free-floated macrophyte *Lemna gibba*, M.Sc. thesis, Islamic Azad University- Ahwaz branch, Ahwaz. (in Persian with English abstract)
- 8- Demirezen D. 2007. Effects of salinity on growth and nickel accumulation capacity of *Lemna gibba* (Lemnaceae), Journal of Hazardous Material, 147:74-77.
- 9- Erfanmanesh M., and Afyoni M. 2002. Environmental pollution (water, soil and air), 2nd edition, Isfahan Arkan publication, Isfahan. (in Persian)
- 10- Fahimi nia M. 2006. Handbook of wastewater engineering for small communities and rural areas, Publication of research and improve the efficiency of water and electricity industry company, Tehran. (in Persian)
- 11- Fox L.J., Struik P.C., Appleton B.L., and Rule J.H. 2008. Nitrogen phytoremediation by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms), Water Air Soil Pollutant, 194:199-207.
- 12- Fu F., and Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental



- Management, 92:407-418 .
- 13- Ghahreman A. 1994. Iran's comorphys (Plant systematics), 4th volume, Tehran University publication, Tehran. (in Persian)
  - 14- Jiménez-Rodríguez A.M., Durán-Barrantes M.M., Borja R., Sánchez E., Colmenarejo M.F., and Raposo F. 2009. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluent from anaerobic treatment: Effect of pH, *Journal of Hazardous Materials*, 165:759-765.
  - 15- Kara Y., Basaran D., and Kara I. 2003. Bioaccumulation of nickel by aquatic macrophyta *Lemna minor* (duckweed), *International Journal of Agriculture and Biology*, volume 5, 3:281-283.
  - 16- Khan S., Ahmad I., Shah M.T., Rehman Sh., and Khaliq A. 2009. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Environmental Management*, 90:3451-3457.
  - 17- Khellaf N., and Zerdaoui M. 2009. Phytoaccumulation of zinc by the aquatic plant, *Lemna gibba* L., *Bioresource Technology*, 100:6137-6140.
  - 18- Khoshgoftarmansh A.H. 2007. Fundamental plant nutrition, Isfahan University of technology, center of publication, Isfahan. (in Persian)
  - 19- Khoshgoftarmansh A.H. 2007. Hydroponics, Isfahan University of technology, center of publication, Isfahan. (in Persian)
  - 20- Kieu H.T.Q., Muller E., and Horn H. 2011. Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria, *Water Research*, 45:3863-870.
  - 21- Lu Q., He Z. L., Graetz D. A., Stoffella P. J., and Yang X. 2010. Phytoremediation to remove nutrients and improve eutrophic stormwaters using water lettuce (*Pistia stratiotes* L.), *Environmental Science and Pollution Research International*, 17(1):84-96.
  - 22- Marin D.C.C.M., and Oron G. 2007. Boron removal by the duckweed *Lemna gibba*: A potential method for the remediation of boron-polluted waters, *Water Research*, 41:4579-4584.
  - 23- Minoui S., Minai-tehrani D., Samiee K., and Farivar Sh. 2008. Study of the macroscopic and microscopic changes of the effect of cadmium on *Chlorophytum comosum*, *Iranian Journal of Biology*, 21, 4: 737-747. (in Persian with English abstract)
  - 24- Miranda G., Quiroz A., and Salazar M. 2000. Cadmium and lead removal from water by the duckweed *Lemna gibba* L. (Lemnaceae), *Hidrobiologica*, 10(1):7-12.
  - 25- Mirbagheri S.A., and Hosseini S.N. 2005. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, 171:85-93.
  - 26- Mirbagheri S.A., Shans A., Hashemi S.H., and Shams H. 2010. Removal of nickel (II) from electroplating wastewater through reverse osmosis method, *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 1: 1-11. (in Persian with English abstract)
  - 27- Miretzky P., Saralegui A., and Cirelli A.F. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina), *Chemosphere*, 57:997-1005.
  - 28- Mishra S., Srivastava S., Tripathi R.D., Kumar R., Seth C.S., and Gupta D.K. 2006. Lead detoxification by coontail (*Ceratophyllum demersum* L.) involves induction of phytochelatin and response of antioxidants in response to its accumulation, *Chemosphere*, 65:1027-1039.
  - 29- Mishra V.K., and Ttipathy B.D. 2008. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes, *Bioresource Technology*, 99:7091-7097.
  - 30- Mohsen-Nia M., Montazeri P., and Modarress H. 2007. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination*, 217:276-281.
  - 31- Parnian A., Chorom M., Jafarzadeh Haghghi-Fard N., and Dinarvand M. 2011. Phytoremediation of nickel from hydroponic system by hydrophyte coontail (*Ceratophyllum demersum* L.), *Journal Of Science And Techology Of Greenhouse Culture*, 2(6): 75-85. (in Persian with English abstract)
  - 32- Parnian A., Chorom M., Jafarzadeh Haghghi Fard N., and Dinarvand M. 2015. Biological removal of cadmium by aquatic macrophyte *Lemna gibba* (a potential method for the phytoremediation of polluted water and wastewater), *Journal Of Water And Soil Science (Science And Techology Of Agriculture And Natural Resources)*, 18(70): 283-294. (in Persian with English abstract)
  - 33- Pivetz B.E. 2001. Phytoremediation of contaminated soil and groundwater at hazardous waste sites. in ground water issue, EPA/540/S-01/500.
  - 34- Polomski R. F., Taylor M. D., Bielenberg D. G., Bridges W. C., Klaine S. J., and Whitwell T. 2009. Nitrogen and phosphorus remediation by three floating aquatic macrophytes in greenhouse-based laboratory-scale subsurface constructed wetlands, *Water Air Soil Pollutant*, 197:223-232.
  - 35- Saygideger S., and Dogan M. 2004. Lead and cadmium accumulation and toxicity in the presence of EDTA in *Lemna minor* L. and *Ceratophyllum demersum* L., *Bulltin of Environmental Contamination Toxicology*, 73:182-189.
  - 36- Saygideger S., Dogan M. and Keser G. 2004. Effect of lead and pH on lead uptake, chlorophyll and nitrogen content of *Typha latifolia* L. and *Ceratophyllum demersum* L., *International Journal of Agricultural and Biology*,

- 6(1):168-172.
- 37- Schröder P., Navarro-Aviñó J., Azaizeh H., Goldhirsh A.G., DiGregorio S., Komives T., Langergraber G., Lenz A., Maestri E., Memon A.R., Ranalli A., Sebastiani L., Smrcek S., Vanek T., Vuilleumier S., and Wissing F. 2007. Using phytoremediation technologies to upgrade wastewater treatment in Europe, *Environmental Science and Pollution Reserch International*, 14(7):490-497.
- 38- Smara A., Delimi R., Chainet E., and Sandeaux J. 2007. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process, *Separation and Purification Technology*, 57:103-110.
- 39- Standard methods for examination of water and wastewater, 20th ed., APHA, Washington DC. 2005.
- 40- Tofighy M.A., and Mohammadi T. 2011. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, *Journal of Hazardous Materials*, 185:140-147.
- 41- Ye Z.H., Baker A.J.M., Wong M.H., and Willis A.J. 2003. Copper tolerance, uptake and accumulation by *Phragmites australis*, *Chemosphere*, 50:795-800.
- 42- Zhang L., Zhao Y.H., and Bai R. 2011. Development of a multifunctional membrane for chromatic warning and enhanced adsorptive removal of heavy metal ions: Application to cadmium, *Journal of Membrane Science*, 379:69-79.

## A Potential Method for Remediation of Cadmium Pollution in Aquatic Medium by Hydrophyte, *Ceratophyllum demersum* L.

A. Parnian<sup>1\*</sup> - M. Chorom<sup>2</sup> - N. Jaafarzadeh<sup>3</sup>

Received: 13-08-2013

Accepted: 01-08-2016

**Introduction:** With increasing of population and the valuable water resource pollutions, a demand has been felt for new and inexpensive methods in order to remediation and improving of water quality. Cadmium is a trace element. In low concentration, this heavy metal is harmful to life, and considered as a dangerous pollutant. Cadmium leads to pollution and reduction of water quality; sometimes even toxicity through contaminated sources such as wastewater (Agricultural, municipal and industrial). Phytoremediation with aquatic macrophytes is an effective and inexpensive method for improving water quality and wastewater. The aim of this study was to investigate the cadmium phytoremediation by *Ceratophyllum demersum* L. as a potential method for remediation of cadmium pollution in aquatic medium.

**Materials and Methods:** In this study, the remediation of cadmium pollution in aquatic medium monitored, within 14 days cultivation of coontail (*Ceratophyllum demersum* L.). At first, for estimating the level of local wastewater cadmium pollutions, five-month cadmium concentration measurement of steel industrial wastewater and urban wastewater set. Then, plants collected from the irrigation channels of Shahid Chamran University of Ahvaz. After finding the best pH of nutrient solution for *Ceratophyllum demersum* L. growth by cultivating the plants in 2 liters pots filled by the solutions with three different pH (5.5, 7 and 9.5) within three weeks; 12 grams of plants cultivated in 2 liters of Hoagland nutrient solution contaminated by cadmium (pH = 7). The initial contamination levels were set as five different concentrations of cadmium (0, 1, 2, 4, and 6 mg l<sup>-1</sup>) with three replications. The cadmium concentrations of the pots were measured every day and on the last day of cultivation, plants wet weight, plants dry weight and Cd concentration in plants were measured. Then, biomass production, Cd bioconcentration factor (BCF), Cd uptake index, and Cd uptake percentage of plants were calculated. Standard deviations calculation and correlation and regression analysis were performed using Microsoft Office Excel 2007 and SPSS 16. One-way ANOVA performed to identify significant differences in metal concentrations in the different treatments. Differences considered significant at  $p < 0.05$ .

**Results and Discussion:** Among three pH (5.5, 7 and 9.5) for plants cultivation, *C. demersum* L. grew better in pH = 7. In fact, the average amount of produced biomasses were 46.6 g (pH = 5.5), 79.6 g (pH = 7) and 68.4 g (pH = 9.5). Therefore, to investigate the Cd remediation, the pH of nutrient solution set equal to 7. The final Cd concentrations in nutrient solution for initial Cd concentrations of 1, 2, 4 and 6 mg l<sup>-1</sup> were 0.30, 0.36, 2.76 and 3.85 mg l<sup>-1</sup> respectively. Moreover, the Cd uptake percentage after 14 days cultivation of *C. demersum* L. in nutrient solution for initial Cd concentrations of 1, 2, 4 and 6 mg l<sup>-1</sup> were 70.00, 82.01, 31.00 and 35.83 % respectively. Cd uptake percentage of plants for initial concentrations of 4 and 6 mg l<sup>-1</sup> were significantly lesser than those of 1 and 2 mg l<sup>-1</sup>. The decreased uptake efficiency percentage maybe caused by the effect of Cd toxicity on plant cell membrane permeability and efficiency. The average of BCF in plants for initial Cd concentrations of 1, 2, 4 and 6 mg l<sup>-1</sup> were 384.4, 707.9, 66.5 and 75.0 respectively. High reduction of BCF amounts with increasing the initial concentration of 2 to 4 and 6 mg l<sup>-1</sup>, maybe caused by cadmium physiological adverse effects on plants. The averages of uptake index in plants were 1.26, 2.95, 2.24 and 3.92 mg for initial Cd concentrations of 1, 2, 4 and 6 mg l<sup>-1</sup> respectively. The results showed a reduction between 2 and 4 mg l<sup>-1</sup> concentrations that probably caused by Cd toxicity disruption on plants uptake mechanism and growth. Moreover, the increase of plants uptake index in initial concentration of 6 mg l<sup>-1</sup> could be explain by partial losing of the selective permeability of the plants cell membrane. The maximum (3.60 g/day) and minimum (1.62 g/day) of biomass production related to pollutant concentrations of 0 and 6 mg l<sup>-1</sup> respectively, and it shows a great effect of the Cd on *C. demersum* L. growth.

**Conclusion:** The plant accumulated cadmium efficiently, and the remediation efficiency was near to 82%. However, the pollutant removal was not complete in a short time. In total, phytoremediation of cadmium and other pollutants from wastewater or other aqueous solutions by *Ceratophyllum demersum*, as a native aquatic

1- Ph.D. of Soil Science, Young Researchers and Elite Club, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

(\* - Corresponding Author Email: amir.parnian86@gmail.com)

2- Associate Professor, Faculty of Agriculture, Department of Soil Science, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran

3- Professor, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

plant of most of Iran's rivers, could be an efficient and appropriate method.

**Keywords:** Aquatic macrophyte, Cadmium, *Ceratophyllum demersum* L., Heavy metals, Wastewater phytoremediation