محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی پتانسیل تولید جاذب آلی ازگیاه نی (phragmites australis) دریاچه زریوار شهرستان مریوان

شنو کریمی[۱*]، زهرا کلاه‌چی[۲]، محبوبه ضرابی[۳]، صفورا ناهیدان[۲]

[۱] فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه وعلی سینا همدان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۳] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۴] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

چکیده

زریوار یکی از دریاچه‌های آب شیرین ایران است که به لحاظ داشتن شرایط اختصاصی از جمله نوع منابع تأمین کننده آب و داشتن فون و فلور ویژه جزء تالاب‌های کم نظیر به شمار می‌رود. نی (*phragmites australis*) گونه‌ای همه جا زی با پراکنش وسیع بوده و رشد بیش از حد این گونه آبزی در دریاچه زریوار به معضلی تبدیل شده است. هدف از این مطالعه ارائه راهکاری برای برداشت گیاه نی از دریاچه زریوار بدون آسیب‌رسانی به محیط زیست دریاچه و محیط پیرامونی آن و بررسی پتانسیل استفاده از این گیاه به عنوان جاذب آلی در جهت حذف فسفر آب دریاچه بود. اثر پارامترهای مختلف پی اچ (۸-۵)، زمان (۱۴۴۰-۵ دقیقه)، غلظت اولیه و وزن موثر بر جذب فسفر برای تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. پی اچ برابر ۸، زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و وزن ۳ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه جذب معرفی شدند. همچنین گیاه نی توسط کلرید کلسیم اصلاح شد. جذب فسفر توسط گیاه نی قبل و بعد از اصلاح ۸۲٪ بدست آمد. گروه های عاملی غالب در نی (C-H) و (C=O) تشخیص داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز سطح گیاه نی را بعد از اصلاح ناهموارتر و با منافذ وسیع‌تر نشان دادند، با این وجود اصلاح گیاه نی تاثیری بر مقدار جذب فسفر نداشت و گیاه نی بدون اصلاح توسط کلرید کلسیم می تواند جاذب خوبی برای حذف فسفر باشد.

کلمات کلیدی: دریاچه زریوار، Phragmites australis، جاذب، FTIR، SEM

مقدمه

زریوار یکی از دریاچه‌های آب شیرین ایران است که به لحاظ داشتن شرایط اختصاصی از جمله نوع منابع تأمین کننده آب و داشتن فون و فلور ویژه جزء تالاب‌های کم نظیر به شمار می‌رود (قادری و غفوری، ۱۳۸۵). دریاچه زریوار در سه کیلومتری شمال غربی مریوان و در ارتفاع ۱۲۹۰ متری از سطح دریا قرار دارد. دریاچه زریوار در "۳۱ '۳۰ ۳۵ و "۰۶ '۳۷ ۳۵ عرض شمالی و "۵۲ '۰۳ ۴۶ و"۴۷ '۱۰ ۴۶ طول شرقی واقع شده است و از زیباترین جاذبه‌های گردشگری استان کردستان به شمار می‌آید (ابراهیم پور، ۱۳۹۱). یکی از معضلات این دریاچه رشد و گسترش بیش از حد گیاه نی می‌باشد که به عنوان یک آلاینده دریاچه را تهدید می‌کند. گیاه نی، (Phragmites australis) متعلق به خانواده پواسه و تنها گونه‌ی جنس phragmites می‌باشد. گیاهی علفی چند ساله، نیمه آبزی، با ارتفاع ۱/۵ تا ۴ متر و برگ‌های نوک تیز با طول ۲۰ تا ۵۰ سانتی‌متر و عرض ۳ سانتی-متر می‌باشد. همچنین ریشه‌های گیاه نی می‌تواند شش تا ده متر به طور افقی گسترش یافته تا ریشه‌ها را به غده‌ها برساند (Bonanno and Giudice 2010).

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی یک معضل بزرگ در تمام دنیاست. حد مجاز غلظت فسفر در آب ها ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (Ismail, 2012). حد بحرانی غلظت فسفر جهت ایجاد پدیده یوتریفیکاسیون در دریاچه‌ها ۰/۰۵ پی‌پی‌ام و در آب‌های جاری ۰/۱ پی‌پی‌ام می‌باشد (Grobbelaar and House 1995) سطوح بالای این عنصر شیمیایی در آب‌های سطحی که توسط باران و فاضلاب‌های صنعتی و خانگی ایجاد می-شود، تعادل این ماده مغذی را بر هم می زند، منجر به رشد ناگهانی جلبک‌های دریایی و گیاهان آبزی و پس از آن بروز پدیده غنی شدن می‌شود (Nguyen و همکاران ۲۰۱۲). از طرفی آبشویی فسفر از طریق خاک به آب‌های زیرزمینی، کیفیت آب آشامیدنی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و منجر به خطرات جدی برای سلامتی انسان و حیوانات می‌شود (Ravindra و همکاران ۲۰۱۵). تاکنون راهکارهای مختلفی برای رفع یا کاهش این آلودگی‌ها در سیستم‌های کشاورزی، صنعتی و یا شهری به‌کار گرفته شده‌اند. یکی از این روش‌ها فرآیند جذب برای حذف این آلاینده‌ها توسط جاذب‌های مختلف

* ایمیل نویسنده مسئول: shno.karimi71@gmail.com

می‌باشد. استفاده از جاذب‌های زیستی و یا به عبارتی زیتوده‌های آلی برای جذب این آلاینده‌ها، راه کار جدیدی در این زمینه می‌باشد (عرفان‌منش و افیونی، ۱۳۸۸).

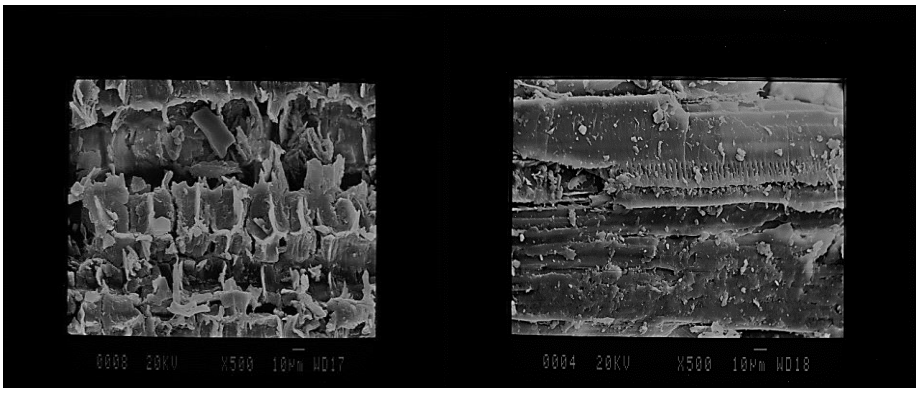
در این میان کاربرد محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی به دلیل فراوانی، هزینه پایین، تولید آسان و طبیعی بودن نسبت به سایر روش‌ها کارآمد و مقرون به صرفه می‌باشد (Nguyen و همکاران ۲۰۱۳). مواد لیگنوسلولزی ظرفیت بالایی را به عنوان جاذب آلاینده‌ها نشان می‌دهند و توسط فرایند اصلاح شیمیایی، ظرفیت جذب مواد لیگنوسلولزی قابل افزایش می‌باشد (Basso و همکاران ۲۰۰۲). به طور کلی جاذب‌های لیگنوسلولزی به منظور افزایش ظرفیت آن ها به روش‌های مختلفی اصلاح می‌شوند. زیرا پیوند یون های فلزی از طریق گروه‌های عاملی شیمیایی مانند آمین، کربوکسیل و فنول صورت می‌گیرد (Demirbas, 2008). اصلاح سطحی، تکنیک جدیدی است که در آن ظرفیت مواد جاذب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و شامل فعال‌سازی گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد. گروه‌های عاملی توسعه یافته بعد از اصلاح، مکان‌های جدیدی را برای جذب مواد از محلول‌های آبی فراهم می‌کند (Corma و همکاران ۱۹۷۸). با این حال، فعال‌سازی و تغییر سطح جاذب‌ها باعث افزایش هزینه‌های جاذب می‌شود و به همین دلیل یک تجزیه و تحلیل هزینه-سود لازم است. به همین دلیل می‌توان برای جبران ظرفیت جذب پایین به جای اصلاح در صورت در دسترس بودن جاذب از حجم بیشتری استفاده کرد و ظرفیت جذب را بالا برد (Loganathan و همکاران ۲۰۱۴).

مواد و روش‌ها

قسمت هوایی گیاه نی از نیزار موجود دردریاچه زریوار در شهرستان مریوان برداشت شد. نمونه ها هواخشک، آسیاب و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. بهینه سازی شرایط جذب با بررسی غلظت بهینه جذب (غلظت‌های مختلف جاذب ۰تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH طبیعی محلول و مدت زمان تعادل ۲۴ ساعت)، وزن بهینه جذب (وزن های مختلف جاذب ۱تا ۸ گرم بر لیتر)، pH بهینه جذب pH ۵تا ۸) و زمان بهینه جذب (۵ تا۱۴۴۰ دقیقه) انجام گرفت. اصلاح جاذب توسط محلول کلریدکلسیم در شرایط بهینه جذب صورت گرفت (Lin و همکاران ۲۰۱۱). سطح جاذب و تغییرات آن قبل و بعد از اصلاح، با استفاده از میکروسکوپ روبشی SEM (JELO SEM) آنالیز شد. به منظور بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی سطح گیاه نی و تعیین وضعیت پیوندها، طیفهای بدست آمده از دستگاه (Spectrum 65 FTIR) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

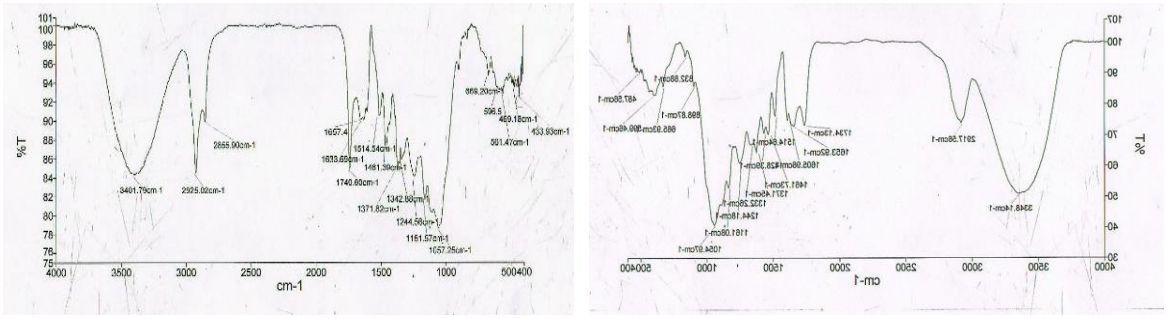
به منظور بررسی پتانسیل گیاه نی به عنوان جاذب آلی به بررسی ویژگی‌های جاذب پرداخته شد. شکل (۱) تصاویر SEM قبل (الف) و بعد (ب) اصلاح گیاه نی را نشان میدهد. افزودن محلول اصلاح کننده باعث تغییر سطح و ناهمواری بیشتر و ایجاد منافذ درشت تر و واضح تر گردیده است.



الف ب

شکل(۱) تصاویر **SEM** قبل (الف) و بعد (ب) از اصلاح گیاه نی

شکل (۲) طیف FTIR گیاه نی قبل و بعد از اصلاح با کلرید کلسیم را نشان می‌دهد. پیکهای ظاهر شده در طول موجهای مختلف نشاندهنده گروههای عاملی موجود در سطح جاذب میباشند. در ناحیه cm^{-1} ۳۴۰۱/۷۹ تا ۳۳۴۸/۱۴ پیکها مربوط به گروه الکل‌ها و فنول‌ها (O-H)، در ناحیه cm^{-1} ۲۹۱۷/۵۶ تا ۲۹۲۵/۰۲ مربوط به ارتعاش کششی قوی گروه‌های آلکان‌ها (C-H) است و پیک cm^{-1} ۲۸۵۵/۹۰ بعد از اصلاح به ارتعاشات کششی متقارن (C-H) از گروه متیلن مربوط می‌شود. پیک cm^{-1} ۱۷۳۴ /۱۳ تا ۱۷۴۰/۶۰ ارتعاش کششی گروه (C=O) را نشان می‌دهد. پیک cm^{-1} ۱۶۰۵/۹۸ تا ۱۶۵۹ باندهای ارتعاش خمشی گروه‌های (N-H) آمین‌ها می‌باشد. پیک cm^{-1}۱۰۵۴/۹۷ تا ۱۲۴۴/۵۶ مربوط به ارتعاش کششی (O=C) می‌باشد. پیک cm^{-1} ۶۶۵/۹۳ تا ۸۹۹/۵۲ مربوط به باندهای آروماتیک می‌باشندکه به ارتعاشات خمشی سطح گروه‌های (C-H) اختصاص دارد (Cui و همکاران ۲۰۱۶). مقایسه طیف‌ها، نشان دهنده عدم تغییر معنی‌دار درگروه‌های عاملی بود.



ب الف

شکل(۲) طیف FTIR گیاه نی قبل (الف) و بعد (ب) اصلاح

بررسی تاثیر pH بر میزان جذب فسفر توسط جاذب نشان دهنده روند افزایشی-کاهشی-افزایشی از pH ۵، ۵ تا ۷، ۸ بود و بیشترین مقدار جذب در pH ۸ مشاهده گردید. جذب فسفر توسط جاذب با زمان روند سریع-کند را نشان داد و نقطه تعادلی جذب در زمان ۱۲۰ دقیق مشاهده گردید.

نتایج مربوط به همدمای جذب در گیاه نی قبل و پس از اصلاح سطح آن نشاندهنده جذب ۸۲ درصدی فسفر از محلول بود. پس گیاه نی بدون صرف وقت و هزینه اصلاح توسط کلرید کلسیم ارزش جاذب مفید را نشان داد و برای جذب فسفر از آبهای آلوده کاربردی بنظر رسید. یک جاذب مناسب برای حذف فسفات باید نه تنها ظرفیت جذب فسفات بالا و هزینه بهره‌وری پایین، بلکه به راحتی قادر به تجزیه فسفات جذب شده و بازدهی کارآمد و استفاده مجدد برای مدت زمان طولانی باشد (Loganathan و همکاران ۲۰۱۴). Xu و همکاران (۲۰۱۱) با بررسی جذب فسفات توسط گیاه نی اصلاح شده با گروههای آمینی، ظرفیت جذب فسفات را ۵۵/۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش نمودند، که بسیار بیش تر از ظرفیت جذب به دست آمده برای نی اصلاح نشده (۰/۹ میلی‌گرم بر گرم) بود. فسفر در محلول، معمولا به صورت آنیون‌های فسفات و ارتوفسفات وجود دارد. جاذب‌هایی که دارای بار مثبت هستند می-توانند به صورت الکترواستاتیک یون‌های فسفر را جذب کنند.

اصلاح کننده‌های آلی به طور معنی‌داری تعادل غذایی و تحرک بخش‌های مختلف عناصر غذایی را با تاثیرگذاری بر محیط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها، تحت تاثیر قرار می‌دهند. فرجی (۱۳۹۶) در بررسی هم‌دمای جذب فسفر توسط دو جاذب آلی گیاهی، جاذب گردو و جاذب بادام، دریافت که با افزایش غلظت فسفر در محلول، جذب فسفر افزایش یافت. افزایش غلظت به دلیل افزایش در نیرو محرکه شیب غلظت، انتشار فسفر از محلول بر روی جاذب را تسریع کرد. میزان جذب فسفر در جاذبهای گردو و بادام در این تحقیق به ترتیب ۲۲/۷ و۱۴/۷میلی گرم بر گرم جاذب گزارش شد.

نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی های ابتدایی انجام گرفته بر روی گیاه نی، راهکار قطع اندامهای هوایی گیاه و استفاده از آن به صورت غیرفرآوری شده در جذب آلاینده فسفر در بخشهایی از دریاچه که ورود فاضلاب روستایی و شهری در آن اتفاق می افتد، پیشنهاد می گردد. این گیاه می تواند جاذب مفیدی برای اصلاح آب‌های آلوده به فسفر باشد و بدون صرف هزینه های اضافی و بدون وارد کردن ترکیبات مصنوعی حاصل از اصلاح کننده ها که در بلند مدت ممکن است باعث بهم خوردن تعادل محیط زیست دریاچه و محیط پیرامونی آن گردند، می تواند به عنوان یک ترکیب آلی پایدار و سازگار با

محیط معرفی گردد. چون اصلاح کننده‌های آلی به طور معنی‌داری تعادل غذایی و تحرک بخش‌های مختلف عناصر غذایی را با تاثیرگذاری بر محیط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها، تحت تاثیر قرار می‌دهند.

منابع

ابراهیم‌پور، ص.۱۳۹۱. بررسی هیدروژئوشیمی و منشأ آب های حوضه آبریز دریاچه ی تالابی زریبار-مریوان با استفاده از ایزوتوپهای پایدار. پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد.

عرفان منش، م. افیونی م. ۱۳۸۸. آلودگی محیط زیست "آب، خاک و هوا". چاپ ششم، اصفهان، انتشارات اردکان دانش ۳۱۸.

فرجی، ب. ۱۳۹۶. حذف فسفر از محلول‌های آبی با استفاده از پسماندهای کشاورزی (پوسته چوبی گردو و بادام). پایان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر.

قادری، ن.، و غفوری، ع. ۱۳۸۵. بررسی نقش مفید محیط های طبیعی (جنگل و مرتع) در مقایسه با محیزهای مصنوعی (زراعت و شهر) در حوضه دریاچه زریبار، تحقیقیات حمایت و نگهداری جنگل ها و مراتع ایران، ۱: ۲۷-۱۹.

Basso, M.C., Cerrella, E.G. and Cukierman, A.L. 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 41: 3580–3585.

Bonanno, G. and Giudice, R. L. 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of Phragmites australis (common reed) and their potential use as contamination indicators. Ecological indicators, 10(3), pp.639-645.

Corma, A., Mifsud, A. and Sanz, E. 1978. Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. Clay. Miner. 22: 225–232.

Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., andYang, X. 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. Science of the Total Environment, 539, 566-75.

Demirbas, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. Journal of hazardous materials, 157(2-3), pp.220-229.

Grobbelaar, J.U., and House, W.A. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters: interactions with nitrogen.p. 255–276. *In* H. Tiessen (ed.) Phosphorus in the global environment: Transfers, cycles and management. John Wiley and sons, New York

Ismail, Z. 2012. Kinetic study for phosphate removal from water by recycled datepalm wastes as agricultural by-products. International Journal of Environmental Studies, 69(1), 135-149.

Lin, J., Zhan, Y. and Zhu, Z. 2011. Evalation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simulataneously manage phosphorus and ammonium release. Science of the Total Environment 409, 638-646.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N. 2014. Removal and Recovery of Phosphate from Water Using Sorption. Environmental Science and Technology, 44: 847-907.

Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W., and Nguyen, T. V. (2012). Phosphorus removal from aqueous solution by agricultural by-products. *Journal of water sustainability,2(3)*, 193-207.

Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., and Nguyen, T. V. 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technology, 148.

Ravindra, K., Kaur, K., Mor, S. 2015. System analysis of municipal solid waste management in Chandigarh and minimization practices for cleaner emission. Journal of cleaner production, 89, 251-256.

Xu, X., Gao, Y., Gao, B., Tan, X., Zhao, Y. Q., Yue, Q., and Wang, Y. 2011. Characteristics of diethylenetriamine-crosslinked cotton stalk, wheat stalk and their biosorption capacities for phosphate. *Journal of hazardous materials, 192(3)*, 1690-1696.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigation of the potential of organic absorbent of *Phagmites australis* of Zarivar Lake in Marivan city

Karimi*[1], Sh., Kolahchi[2], Z., Zarabi, M.[3] Nahidan, S. [4]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

[3] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Malayer, Iran

[4] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

Abstract

Zarivar is one of the Iranian freshwater lakes, which is considered as a unique wetland due to its specific conditions, including the type of water supplies and the presence of fauna and flora. Reed *(phragmites australis*) is wide-spread all over the world, and the overgrowth of this aquatic species in Lake Zarivar has become a serious problem. The aim of this study was providing a useful strategy for harvesting the reed from Zarivar lake without damaging the lake environment and its ecosystem and investigating the potential of using this plant as organic adsorbent to remove lake pollutants such as phosphorus. The effect of different parameters such as pH (5-8), time effect (5-1440 minutes), initial concentration and effective weight on phosphorus adsorption were investigated for determination of optimal conditions, which was pH = 8, 120 minutes, concentration 200 mg / L and weighing 3 grams per liter was optimized, and was used for the second step of the experiment, where reed was modified by calcium chloride. Phosphorus adsorption was 82% before and after modification, had functional groups (C-H) and (C = O), and the surface of the straw was more rough after the modification and hence wider porosity and better to seen, but the reed remedy did not affect the amount of phosphorus adsorption. So the raw reed plant was a good adsorbent for removing phosphorus.

Keywords: Zarivar Lake, *Phragmites australis*, Adsorbent, FTIR, SEM

* Corresponding author, Email: shno.karimi71@gmail.com