Archive of SID

مجله دانش آب و خاک/ جلد 20/1 شماره 4 / سال 1389

شبیه‌سازی زمان لازم برای پالایش سبز خاک‌های آلوده شده به کادمیم و مس بوسیله گیاه مریم‌گلی

محمدرضا دلالیان[1*]، مهدی همایی[2]

تاریخ دریافت : 89/2/6 تاریخ پذیرش: 89/5/16

1- دانش آموخته دکترا، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

2- استاد، گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

*مسئول مکاتبه: E-mail: mdalalian@yahoo.com

چکیده

پالایش سبز یکی از روش‌های مناسب برای پالایش محیط زیست است که در آن از گیاهان برای پالایش خاک از فلزات سنگین استفاده می‌شود. هدف از این پژوهش، شبیه‌سازی زمان پالایش‌سبز خاک‌های آلوده به کادمیم و مس به‌وسیله گیاه مریم گلی بود. بدین منظور از مدلی بر مبنای رفتار خاک و گیاه در برابر آلاینده‌های کادمیم و مس استفاده شد. برای دستیابی به داده‌های لازم برای ارزیابی مدل، خاکی با بافت لوم‌شنی با غلظت‌های مختلف کادمیم و مس آلوده شد. پس از پر کردن گلدان‌های 7/5 کیلوگرمی با خاک‌های آلوده، بذرهای مریم‌گلی *Salvia sclarea* در آنها کشت گردید. مدل ارائه شده با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی واسنجی گردید و کارایی آن با ملاک‌های کمّی آزموده شد. نتایج نشان داد که نرخ پالایش‌سبز کادمیم و مس به‌وسیله مریم گلی تابع مرتبه صفر از غلظت آن‌ها در خاک بود. همچنین نتایج بیانگر کارآیی بالای مدل‌های پیشنهادی با همدمای برون جذبی خطی در برآورد زمان پالایش‌سبز کادمیم و مس از خاک بود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، پالایش‌سبز، شبیه‌سازی، کادمیم، مس

www.SID.ir

Archive of SID

Simulating of Phytoremediation Time of Cadmium and Copper Spiked Soils by *Salvia sclarea*

MR Dalalian[1*] and M Homaee[2]

Received: 26 April 2010 Accepted: 07 August 2010

[1] PhD Student, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Iran.
[2] Prof., Dept. of Soil Science, Tarbiat Modares University, Iran.
*Corresponding author: E-mail: mdalalian@yahoo.com

Abstract

Phytoremediation is one of the environmental friendly technology that uses plants to clean up soil from heavy metals contamination. The prerequisite for successful phytoremediation is the existence of hyperaccumulator plants. The objective of this study was simulation phytoremediation time of Cd and Cu-spiked soils by *Salvia sclarea*. A mathematical model was used based on soil and plant responses to Cd and Cu pollutants. To verify the model, an extensive experimental set up was established to obtain the needed data. Large quantity of a sandy loam soil was thoroughly mixed with Cd and Cu to obtain homogeneous concentration of these pollutants within the soil matrix. The Cd and Cu spiked soils were packed into the designated pots. *Salvia sclarea* seeds were germinated in the containing 7.5 Kg of Cd and Cu spiked soils. The proposed models then were calibrated using the collected data and validated quantitatively. The results indicated that phytoremediation rate of Cd and Cu by *Salvia s.* is zero-order function for Cd and Cu concentration in soil. The results also indicated that the proposed model with linear adsorption isotherm can reasonably predict the time needed for the remediation of soil Cd and Cu.

Keywords: Cadmium (Cd), Copper (Cu), Phytoremediation, Simulation, Soil pollution

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

خاک و آب منابعی گران‌بها و حساس در محیط زیست هستند که در برابر مدیریت‌های ناصحیح آسیب پذیرند. در دهه‌های اخیر فعالیت‌های صنعتی و معدنی در اطراف شهرها، مراتع و رویشگاه‌ها باعث تنزل سریع و قابل ملاحظه سطح پوشش گیاهی شده است و از سویی پساب‌های حاصل از واحدهای صنعتی و معدنی فوق‌الذکر علاوه بر نفوذ و آلوده ساختن آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی را نیز آلوده و بدین ترتیب به‌عنوان عامل خطر بالقوه برای وارد کردن فلزات سنگین به چرخه غذایی انسان عمل می‌کند (الکساندر 1994 و مک گرت و ژائو 2003).

متداول‌ترین فلزات سنگین در مناطق آلوده کادمیم، سرب، کروم، مس، جیوه، نیکل و روی هستند (هنری 2000 و بسیک و همکاران 2006). تکنیکهای متفاوتی برای پالایش خاکهای آلوده به فلزات سنگین وجود دارد با وجود این، بیشتر تکنیکها گران هستند یا اینکه برای دراز مدت کارایی چندانی ندارند و باعث آلودگی محلول خاک می‌شوند(کائو و همکاران 2002).

پالایش سبز فرآیندی است که از گیاهان زنده سبز برای کاهش آلودگی خاک، فاضلاب، رسوبات و آب زیرزمینی استفاده می‌شود(بی نام 1998). پالایش سبز از نظر هزینه، دوام، اجرا و پالایش محلول خاک در مکانهای آلوده ارجحیت دارد (مت و همکاران 2001). استفاده از گیاهان بومی برای پالایش سبز به دلیل این‌که تحت استرس‌های محیطی بهتر از گیاهان غیر بومی هستند، اهمیت دارد (شو و همکاران 2002 و مک گرت و ژائو 2003).

یک طرح پالایش موفق باید از همه مشاهدات و نتایج سه مرحله نمونه برداری، بررسی و مدل سازی استفاده نماید(میرسال 2004). بنابراین می‌باید کارآیی این فناوری به گونه‌ایی کمی با استفاده از مدل ریاضی ارزیابی گردد. از سویی دیگر، استفاده از مدل‌های ریاضی و مکانیستیک به دلیل پیچیدگی سیستم خاک، گیاه، اتمسفر عمدتاً با مشکل مواجه هستند و بیشتر به دلیل دید میکروسکوپی و خردنگری به فرآیند پالایش سبز، در شرایط آزمایش کارآمد بوده و در عمل ناموفق مانده‌اند.

در پژوهشی اویانگ (2002) با بکار گرفتن مدل تک بعدی CTSPAC[1] در برآورد پالایش سبز 1و4- دی اکسین با قلمه‌های تبریزی یادآور شد که به دلیل گنجانده نشدن پالایش سبز آلاینده‌ها در سیستمی با گیاهان بالنده در این مدل تعریف پارامترهای آن بسیار دشوار است. افزون بر این، وی این مدل را علیرغم پیچیدگی زیاد به دلیل تک بعدی بودن برای حل مسایل مزرعه‌ای ناکارآمد یافت.

تودورینو و فیلیپس (2004) در تحقیقی یک مدل تجربی برای جذب و اندوزش کادمیم بوسیله‌ی گیاهان ایجاد کردند و چنین نتیجه‌گیری کردند که امروزه شناخت ما از عوامل کلیدی مورد نیاز برای ایجاد مدل-های مکانستیک جامع برای جذب فلزات سنگین اندک است و شمار اندک داده‌های اندازه‌گیری شده، امکان ایجاد مدل‌های تجربی مناسبی را نیز نمی‌دهد. لذا، پژوهش‌های بیشتری با دیدگاه‌های مختلف برای پیش-برد مدل‌سازی جذب فلزات سنگین پیشنهاد کردند.

توسط یانایی و همکاران (2006) اثر ویژگی‌های خاک برجذب کادمیم و روی با استفاده از گیاه قدومه کوهی *Thlaspi Caerulescens* بررسی شد. آنها مدل-هایی رگرسیونی برای برآورد غلظت فلز در شاخساره گیاه و جذب فلز بوسیله گیاه بر اساس غلظت کل فلز در خاک و سایر ویژگی‌های خاک مانند اسیدیته، کربن آلی و فراوانی نسبی ذرات رس در خاک ارایه کردند. لیکن،

[1] Coupled transport of water , heat and solutes in soil - plant-atmosphere continum

www.SID.ir

Archive of SID

این مدل‌ها تنها مدل‌هایی رگرسیونی بوده و مفهومی فیزیکی ندارند. از جمله کاستی‌های بارز مدل‌های مکانستیک موجود، لزوم اندازه‌گیری‌های دشوار و پرهزینه در رویه ریشه‌هاست که از کارآمدی آنها برای برآوردهای مزرعه‌ای می‌کاهد (تودورینو و فیلیپس 2004).

خداوردی‌لو و همایی (2008) با توجه به این مشکلات مدل‌هایی برای کادمیم و سرب با استفاده از گیاهان شاهی و اسفناج ارائه دادند که پارامترهای آن به سادگی قابل اندازه‌گیری است و از سویی دیگر در بر گیرنده شماری از خرده فرآیندهای حاکم بر پدیده می‌باشد.

بنابراین، ایجاد مدل‌های ساده با دید کلان به فرآیند پالایش سبز و صرف نظر از جزئیات می‌تواند در حل مشکل کمک شایانی نماید. هدف از این پژوهش استفاده از مدلی ساده برای برآورد زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم ومس و تعیین محدوده توانایی گیاه مریم گلی *Salvia sclarea* در پالایش خاک‌های آلوده به این فلزات بود.

مواد و روش‌ها

مدل سازی پالایش سبز

فرض‌های مدل مورد استفاده در برآورد زمان لازم برای پالایش آلاینده به‌وسیله گیاه بطور خلاصه ارائه می‌گردد. برای جزئیات بیشتر به خداوردی‌لو و همایی (2008) رجوع شود.

اگر کل جرم آلاینده‌ی موجود در واحد حجم خاک M (ML^{-3}) در نظر گرفته شود:

$$M = M_S + M_l \qquad [1]$$

که در آن، M_l, M_S به ترتیب جرم آلاینده در فاز جامد و مایع خاک است. با بسط عبارت‌های M_l, M_s در رابطه 1 می‌توان نوشت:

$$M = Sr_b + Cq \qquad [2]$$

که در آن، $(MM^{-1})S$ جرم آلاینده‌ی جذب شده در واحد جرم بخش جامد خاک، $(ML^{-3})\rho_b$ جرم مخصوص ظاهری خاک، $(ML^{-3})C$ غلظت آلاینده در محلول خاک و $(L^3L^{-3})q$ رطوبت حجمی خاک است. اگر کل جرم آلاینده(M_v) در حجم V از خاک در نظر گرفته شود:

$$M_V = V(Sr_b + Cq) \qquad [3]$$

اگر نرخ پالایش سبز آلاینده مقداری از آلاینده در نظر گرفته شود که گیاه در واحد زمان از واحد حجم خاک می‌پالاید، آنگاه می‌توان نوشت:

[4]

$$Vr_0 = \frac{dMv}{dt} = \frac{d[V(Sr_b + Cq]}{dt} \Rightarrow r_0 = \frac{d(Sr_b + Cq)}{dt}$$

در آن، $(ML^{-3}T^{-1})\mathrm{r}_0$ نرخ پالایش سبز آلاینده و t(T) زمان است. اگر نرخ پالایش سبز آلاینده آنقدر کند باشد که بین غلظت آلاینده در بخش جامد و غلظت آن در محلول خاک تعادل برقرار شود، آنگاه C و S از طریق ضریب توزیع آلاینده[1] با هم ارتباط می‌یابند:

$$K_{SD} = \frac{S}{C} \Rightarrow S = K_{SD}C \qquad [5]$$

که در آن، (L^3M^{-1}) $\mathrm{K_{SD}}$ ضریب توزیع آلاینده است که از همدماهای برون جذبی خاک بدست می آید. با بازنویسی رابطه 4 داریم:

$$dC = \left(\frac{r_0}{K_{SD}r_b + q}\right)dt \qquad [6]$$

اگر از معادله دیفرانسیلی بالا از کرانهای $C = C_0$ تا $C = C_f$ و $t = o$ تا $t = t_r$ انتگرال گرفته شود، می‌توان نوشت:

$$\int_{C_0}^{C_f} dC = \frac{r_0}{(K_{SD}r_b + q)}\int_0^{tr} dt \qquad [7]$$

[1] -Pollutant distribution coefficient

www.SID.ir

Archive of SID

که در آن، C_0 غلظت آلاینده در زمان آغاز پالایش، C_f غلظت مجاز آلاینده در خاک و یا غلظت دلخواه و t_r زمان لازم برای پالایش است.

برای تعیین اینکه r_0 چه تابعی از C است و به عبارت دیگر با تغییرات غلظت آلاینده، نرخ پالایش سبز آلاینده چه تغییری می کند، سه تابع سینتیکی (مرتبه صفر ، دو نوع تابع مرتبه اول) را آزموده و با قرار دادن آن به جای r_0 رابطه 7 را بسط داده و زمان لازم برای پالایش آلاینده بدست می‌آید.

اگر r_0 تابع مرتبه صفر C باشد یعنی با تغییر C، تغییری در r_0 دیده نشود. نرخ پالایش سبز آلاینده مقداری ثابت دارد، یعنی:

$$r_0 = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k \Rightarrow r_0 = -k \qquad [8]$$

با قرار دادن این مقدار در رابطه [7] و بازنویسی آن می‌توان نوشت:

$$t_r = \frac{\left(K_{SD} r_b + q\right)}{k}\left(C_0 - C_f\right) \qquad [9]$$

که در آن، k $\left(ML^{-3}T^{-1}\right)$، ضریبی وابسته به گیاه و برابر با مقدار منفی نرخ پالایش سبز آلاینده است. اگر r_0 تابع مرتبه اول C در نظر گرفته شود:

$$r_0 = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = kC \Rightarrow r_0 = -kC \qquad [10]$$

که با قرار دادن این مقدار در رابطه [7] و بازنویسی آن می‌توان نوشت:

$$t_r = \frac{\left(K_{SD} r_b + q\right)}{k} Ln\frac{Co}{C_f} \qquad [11]$$

که در آن، k (T^{-1}) ضریبی وابسته به گیاه است. اگر r_0 تابع مرتبه اول عکس C در نظر گرفته شود یعنی با کاهش غلظت نرخ پالایش افزایش یابد آنگاه :

$$r_0 = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{k}{C} \Rightarrow r_0 = -\frac{k}{C} \qquad [12]$$

که با قرار دادن این مقدار در رابطه [7] و بازنویسی آن داریم:

$$t_r = \frac{\left(K_{SD} r_b + q\right)}{2k}\left(C_0^2 - C_f^2\right) \qquad [13]$$

که در آن، k $\left(M^2L^{-6}T^{-1}\right)$ ضریبی وابسته به گیاه است. با اندازه‌گیری تمام پارامترهای مدل در طی آزمایش، ضریب k در روابط 9، 11 و13 با بهینه سازی حداقل مجموع مربعات خطا بدست آمد. مدت زمان اندازه‌گیری شده پالایش سبز خاک نیز از رابطه زیر بدست آمد:

[14]

$$t_r^m = \begin{cases} \dfrac{1}{365}\sum_{i=1}^{n} \dfrac{\left(C_s^{i+1} - C_s^i\right)}{r_0^{i,j+1}} r_b & if \quad C_s^{i+1} \rangle C_a \\ 0 & if \quad C_s^{i+1} \le C_a \end{cases}$$

که در آن، t_r^m مدت زمان لازم برای پالایش سبز آلاینده از خاک بر حسب سال، $i = 1...n$ سطوح اعمال شده آلودگی کادمیم و مس در خاک است به گونه‌ای که فاصله‌ی بین دو سطح آلودگی خاک یک کلاس پنداشته می‌شود، C_s^i غلظت کل کادمیم و مس در خاک (mg kg^{-1}) ([1] در سطوح آلودگی i، عبارت $\left(C_s^{i+1} - C_s^i\right)r_b$ مقدار کل کادمیم و مسی (mg m^{-3}) است که باید پالایش شود تا خاک از سطح آلودگی $i+1$ به سطح آلودگی i برسد. $r_0^{i,j+1}$ میانگین نرخ اندازه‌گیری شده پالایش کادمیم و مس بوسیله گیاه (mg m^{-3} day^{-1}) برای سطوح آلودگی i و $i+1$ ، C_a غلظت کل مجاز آلودگی در خاک(mg kg^{-1}) و ضریب 365 در مخرج کسر برای تبدیل زمان از روز به سال است(خداوردی‌لو و همایی 2008).

هم‌دمای برون جذبی کادمیم و مس در خاک

برای تهیه هم‌دمای برون جذبی کادمیم و مس در خاک، یکسری محلول کادمیم ومس تهیه گردید که 25 لیتر از آن‌ها غلظت‌هایی معادل صفر، 10، 30، 50 و 80 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از کادمیم و صفر، 100،

www.SID.ir

Archive of SID

300، 500 و 800 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از مس فراهم آورد. برای این منظور، با استفاده از کلرید کادمیم و سولفات مس محلول‌هایی با غلظت صفر، 0/4، 1/2، 2 و 3/2 میلی‌گرم بر لیتر از کادمیم و صفر، 4، 12، 20 و 32 میلی‌گرم بر لیتر از مس در محلول زمینه کلرید کلسیم 0/01 مولار تهیه شد و یک گرم خاک خشک توزین و در لوله‌های سانتریفوژ دربدار پلی‌اتیلنی 50 میلی‌لیتری ریخته شد. به هر یک از نمونه‌ها 25 میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت یاد شده از کادمیم و مس افزوده شد، نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در دمای 25 درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده تکان داده شدند. سپس، لوله‌ها به مدت 25 دقیقه با سرعت 5000 دور در دقیقه سانتریفوژ شده و محلول رویی با کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید (ژائو و ونگ 2001 و ادیکاری و سینگ 2003). سپس غلظت کادمیم و مس با کوره گرافیتی و دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

هم‌دمای برون جذبی کادمیم و مس در خاک با برازش مدل‌های مختلف هم‌دمای برون‌جذبی بر مقادیر اندازه‌گیری شده جذب کادمیم و مس در غلظت‌های مختلف محلول تعادلی بدست آمد. روابط زیر به ترتیب مدل‌های هم‌دمای برون‌جذبی لانگ‌مویر[1]، فروندلیچ[2]، و خطی[3] را نشان می‌دهند.

$$C_S = \frac{K_1 C_e b}{1+K_1 C_e} \quad [15]$$

$$C_S = K_f C_e^{1/n} \quad [16]$$

$$C_S = K_{SD} C_e \quad [17]$$

که در آنها C_S مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم خاک ($mg\ Kg^{-1}$)، C_e غلظت محلول‌های تعادلی ($mg\ l^{-1}$)، b مقدار حداکثر جذب شونده‌ای است که می تواند جذب شود، 1/n بیانگر انحنا منحنی در مدل فروندلیچ و K_l و K_f وK_{SD} به ترتیب ضریب جذب[4] مدل‌های لانگ-مویر، فروندلیچ و خطی است.

پالایش سبز کادمیم و مس

در مرحله گزینش گیاه برای پالایش سبز کادمیم و مس، گیاه بومی مریم گلی (*Salvia sclarea*) انتخاب گردید. با توجه به اینکه گیاه مذکور جزو علفهای هرز بوده و امکان تهیه بذر آن از مراکز تحقیقاتی وجود نداشت، لذا بذر آن در تیرماه از منطقه ارسباران، کلیبر(حد فاصل روستای پیغام و روستای کاردوچین به ارتفاع 1851 متر و مختصات N"53/5`45`38° و E"50/6`56`46°) جمع آوری گردید. برای اجتناب از تأثیر تنش‌های ناخواسته و تنش شوری، خاک سطحی عاری از آلودگی به فلزات سنگین و غیرشور از محل ایستگاه تحقیقات دانشکده کشاورزی دانشگاه آزاد اسلامی تبریز (واقع در 10 کیلومتری شرق تبریز) برای انجام آزمایش‌ها انتخاب گردید.

وزن خاک خشک مورد استفاده در هر گلدان با رعایت فاصله چهار سانتیمتری از لبه گلدان و جرم مخصوص ظاهری 1/4 گرم بر سانتی‌متر مکعب، 7/5 کیلوگرم محاسبه شد. سطح آلودگی با توجه به حدود غلظت مجاز در استاندارد کادمیم و مس انتخاب شد. به گونه‌ای که دامنه‌ای از غلظت صفر آن فلز تا چندین برابر غلظت مجاز را بپوشاند. غلظت مجاز کادمیم 5 و مس 50 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در نظر گرفته شد (کارینی 1995). بنابراین، برای کادمیم غلظت‌های صفر، 10، 30، 50 و 80 میلی گرم در کیلوگرم خاک و برای مس صفر، 100، 300، 500 و 800 میلی‌گرم در کیلوگرم انتخاب شدند و این غلظت‌ها برای نمک کلرید کادمیوم و سولفات مس و همچنین برای 7/5 کیلوگرم خاک محاسبه شد. سپس جرم محاسبه شده نمک به یک کیلوگرم از خاک افزوده شد و کاملا با آن مخلوط گردید تا پیش ماده همگن بدست آید. این پیش ماده آلوده سپس کاملا با توده خاک در تشتک‌ها کاملاً

[1] Langmuir
[2] Frenundlich
[3] Linear
[4] Sorption coefficient

www.SID.ir

Archive of SID

مخلوط گردید و سپس تا حد اشباع آب به آن‌ها اضافه شد. به‌منظور تکوین برهمکنشهای خاک و آلاینده‌ها و همچنین ایجاد شرایط طبیعی‌تر، خاک تهیه شده به مدت یک ماه در شرایط رطوبتی اشباع نگهداری گردید.

بعد از طی این مدت ، خاک داخل تشتک‌ها به 120 گلدان (با سه تکرار) به ارتفاع 30 سانتیمتر (عمق ریشه دوانی گیاه) ریخته شد. بعد از مراحل آماده‌سازی، کاشت بذر گیاه مزبور (10 بذر برای هر گلدان با فواصل منظم) صورت پذیرفت. گلدان‌ها تا رسیدن به رطوبت ظرفیت مزرعه، آبیاری و سپس توزین گردیدند. پس از جوانه زدن بذرها، بوته‌های سالم‌تر و قوی‌تر به تعداد یک بوته در هر گلدان تنک گردیدند. برای کاهش تبخیر از سطح گلدان‌ها، رویه خاک با پرلیت پوشانده شد و وزن هر گلدان با رطوبت ظرفیت مزرعه بر روی آن یادداشت گردید.

برای جلوگیری از تنش رطوبتی, آبیاری روزانه تا رسیدن به ظرفیت مزرعه انجام گرفت. متناسب با مراحل رشد گیاه مریم‌گلی، در چهار نوبت (40، 80، 110 و 135 روز پس از کاشت) برداشت گیاهان صورت پذیرفت. متعاقب برداشت، نمونه‌های گیاهی با آب مقطر شستشو و پس از اندازه‌گیری وزن تر ریشه و اندام هوایی، در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 48 ساعت خشک و مجدداً برای بدست آوردن وزن خشک توزین و در نهایت آسیاب گردید. در این پژوهش غلظت کادمیم و مس کل در گیاه از روش اکسیداسیون تر و در خاک بترتیب از روش اکسیداسیون با اسید نیتریک چهار مولار و روش هیدروفلوریک، نیتریک، پرکلریک و سولفوریک اسید و اندازه‌گیری با کوره گرافیتی و دستگاه جذب اتمی بدست آمد (سولسک و پاوندرا 1989 و گوپتا 2000).

در مرحله بعد با برازش مدل‌های استفاده شده در این پژوهش بر داده‌های تجربی بدست آمده و تعیین پارامترهای موجود در مدل‌ها با استفاده از روش بهینه سازی حداقل مربعات خطا[1] مدل‌ها برای برآورد زمان لازم برای پالایش خاک آلوده به کادمیم و مس بوسیله گیاه بسط یافتند. همچنین، امکان پالایش سبز خاک‌های آلوده با مقادیر مختلف غلظت‌های کادمیم و مس بوسیله گیاه مورد مطالعه با استفاده از داده‌های بدست آمده از آزمایش بررسی شد. برای ارزیابی کارآیی مدل‌ها، از ضریب کارآیی[2] R^2، حداکثر خطا[3] ME، جذر میانگین مربعات خطا[4] RMSE، ضریب تبیین[5] CD، کارآیی مدل[6] EF و ضریب مقادیر باقیمانده[7] CRM استفاده شد. بیان ریاضی این آماره‌ها به صورت زیر است:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (T_i^o - T_i^p)^2}{\left[\sum_{i=1}^{n} T_i^{o^2}\right] - \frac{\sum_{i=1}^{n} (T_i^o)^2}{n}} \qquad [18]$$

$$ME = \max |(T_i^p - T_i^o)|_{i=1}^{n} \qquad [19]$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[T_i^o - \bar{T}^o\right]^2 - \sum_{i=1}^{n} \left[T_i^p - T_i^o\right]^2}{\sum_{i=1}^{n} \left[T_i^o - \bar{T}^o\right]^2} \qquad [20]$$

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^{n} T_i^o - \sum_{i=1}^{n} T_i^p}{\sum_{i=1}^{n} T_i^o} \qquad [21]$$

$$CD = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[T_i^p - \bar{T}^o\right]^2}{\sum_{i=1}^{n} \left[T_i^p - \bar{T}^o\right]^2} \qquad [22]$$

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left[T_i^p - T_i^o\right]^2}{n}\right]^{1/2} \qquad [23]$$

[1] Optimization least squared error
[2] Coefficient of efficiency
[3] Maximum error
[4] Root mean square error
[5] Coefficient of determination
[6] Modeling efficiency
[7] Coefficient of residual mass

www.SID.ir

Archive of SID

که در آن‌ها: T_i^p و T_i^o به ترتیب مقدار برآورد شده و اندازه‌گیری شده زمان پالایش، n تعداد نمونه‌ها و حروف سرکش‌دار مقادیر میانگین است. حد پایینی ME، RMSE و CD صفر است. بیشترین مقدار EF و R^2 یک است. R^2 ، EF و CRM می‌توانند منفی باشد. مقدار ME نشان‌دهندهٔ ناکارآمدی مدل است، در حالی‌که مقدار RMSE نشان می‌دهد که مدل به چه میزان بیشتر یا کمتر از واقعیّت، برآورد می‌کند. CD نسبت پراکنش مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. EF مقادیر برآورد شده را با میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده مقایسه می‌کند. مقدار منفی EF بیانگر این است که میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده، برآوردی بهتر از مقادیر برآورد شده بدست می‌دهد. CRM شاخصی برای سنجش تمایل مدل به برآورد بیشتر یا کمتر از واقعیت است. CRM منفی بیانگر برآوردی بیشتر از واقعیّت است. اگر همه داده‌های برآورد شده و اندازه-گیری شده یکسان باشند، آماره‌ها به این گونه‌اند: EF=1, RMSE=0 ,ME=0 ,CRM=0 R^2=1 و CD=1 (همایی 2002c).

بحث و نتیجه گیری

ویژگی‌هایی از خاک را که در مدل‌های ارائه شده در این پژوهش کاربرد داشت و یا به عنوان پیش فرض در به دست آوردن معادلات استفاده شدند، در جدول 1 نشان داده شده است. بر پایه‌ی این جدول، خاک بکار رفته در این پژوهش، خاکی با بافت لوم‌شنی، با مواد آلی اندک و با واکنش قلیایی ضعیف است. رطوبت خاک طی آزمایش‌های گلخانه‌ایی تقریباً ثابت و برابر با ظرفیت مزرعه نگه داشته شد.

جدول 1- برخی ویژگی‌های خاک استفاده شده در پژوهش.

درصد شن	درصد سیلت	درصد رس	کلاس بافت خاک	جرم مخصوص ظاهری خاک (g/cm^3)	رطوبت حجمی در نقطه ظرفیت مزرعه (cm^3/cm^3)	هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک (dS/m)	واکنش گل اشباع	درصد ماده آلی خاک
65	22	13	لوم شنی	1/4	0/185	2/1	7/8	0/82

جدول 2- نتایج ارزیابی کمّی اعتبار مدل‌های برازش داده شده بر مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی هم‌دمای برون جذبی کادمیم ومس در خاک.

فلز	مدل	R^2	ME	RMSE	CD	EF	CRM
کادمیم	خطی	0/985	17/686	8/836	1/3	0/905	-0/02
	لانگ مویر	0/958	22/507	15	1/728	0/726	0/3
	فروندلیچ	0/98	18/217	10/46	0/707	0/867	-0/05
مس	خطی	0/985	153/16	90/14	1/475	0/911	-0/06
	لانگ مویر	0/954	279/947	157/6	1/931	0/699	0/318
	فروندلیچ	0/996	93/310	48/78	0/831	0/971	-0/02

جدول 2 نتایج ارزیابی کمّی اعتبار مدل‌های برازش داده شده بر مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی هم‌دمای برون جذبی کادمیم ومس در خاک را بر آنها نشان می‌دهد. آنچه از جدول 2 می‌توان دریافت، برازش مناسب مدل خطی و مدل فروندلیچ بر هم‌دمای برون‌جذبی کادمیم ومس است. با توجه به سادگی مدل خطی برای به دست آوردن مدل‌های ریاضی زمان پالایش از خاک، هم‌دمای برون‌جذبی کادمیم و مس در خاک خطی در نظر گرفته

www.SID.ir

Archive of SID

شد. مقدار ضریب جذب مدل خطی K_{SD} هم دمای برون‌جذب کادمیم و مس با روش بهینه‌سازی

در روابط 9، 11 و 13 مقدار رطوبت حجمی خاک معادل رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای خاک و برابر 0/185 ، مقدار ضریب توزیع با فرض اینکه تمام واکنشهایی که در یک ماه انجام شده در همان 24 ساعت هم انجام شده است، برای کادمیم و مس بترتیب برابر 0/46 و 6/33 ($m^3\ Kg^{-1}$) و مقدار جرم مخصوص ظاهری برابر با 1400 کیلوگرم بر متر مکعب در نظر گرفته شد. جدول 3 مقدار ضرایب K_0 ، K_1 و K_2 را برای کادمیم و مس نشان می‌دهد.

شکل 1 و 2 مقادیر برآورد شده مدّت زمان لازم را برای پالایش سبز آلودگی کادمیم و مس که با استفاده حداقل مجموع مربعات خطا بترتیب 460/60 و 6328/10 ($l\ kg^{-1}$) بدست آمد.

از روابط 9، 11 و 13 بدست آمده‌اند، در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن‌ها نشان می‌دهد. جدول 4 نتایج ارزیابی کمّی اعتبار روابط 9، 11 و 13 را در برآورد مدّت زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم و مس از خاک نشان می‌دهد. نتایج جدول 4 و شکل 1 و 2 نشان می‌دهد که رابطه 9 کارآیی بالایی در برآورد زمان پالایش سبز کادمیم و مس از خاک بوسیله مریم‌گلی دارد. به عبارت دیگر با افزایش آلودگی کادمیمی و مسی تا بالاترین غلظت بکار رفته در این پژوهش توانایی مریم‌گلی در جذب آن ثابت می‌ماند و با تغییر غلظت، تغییری در نرخ پالایش کادمیم و مس دیده نمی‌شود.

جدول 3- مقدار ضرایب K_0، K_1 و K_2 برای پالایش سبز کادمیم و مس از خاک بوسیله گیاه مریم گلی.

فلز	گیاه	K_0 (mg/l.Yr)	K_1 (1/Yr)	K_2 (mg^2/l^2.Yr)
کادمیم	کل اندام مریم گلی	3390/957	221/481	221272/7
	اندام هوایی مریم گلی	268/668	15/978	17418/92
مس	کل اندام مریم گلی	146190/2	1227/221	85098069
	اندام هوایی مریم گلی	24240/83	200/678	14183012

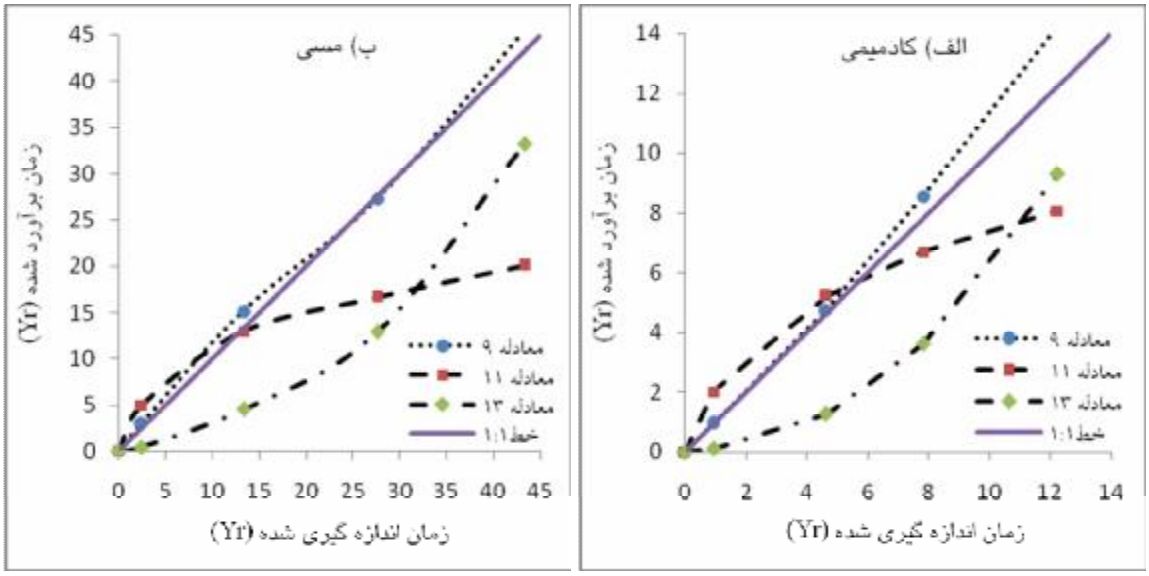
جدول 4- نتایج ارزیابی کمّی اعتبار روابط 9، 11 و 13 در برآورد مدت زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم و مس از خاک.

فلز	گیاه	رابطه	R^2	ME	RMSE	CD	EF	CRM
کادمیم	کل اندام مریم گلی	9	0/992	2/011	1/072	0/84	0/933	-0/112
		11	0/966	4/181	2/248	2/929	0/707	0/142
		13	0/936	4/021	3/107	0/7	0/441	0/443
	اندام هوایی مریم گلی	9	0/994	21/698	11/637	0/845	0/953	-0/091
		11	0/973	46/435	25/507	2/835	0/773	0/076
		13	0/934	53/800	40/447	0/734	0/430	0/450
مس	کل اندام مریم گلی	9	0/999	2/154	1/435	0/952	0/991	-0/048
		11	0/902	23/282	12/934	2/45	0/287	0/370
		13	0/941	14/72	10/012	0/982	0/573	0/412
	اندام هوایی مریم گلی	9	0/998	11/491	8/357	1/031	0/992	-0/020
		11	0/897	145/997	81/981	2/453	0/271	0/379

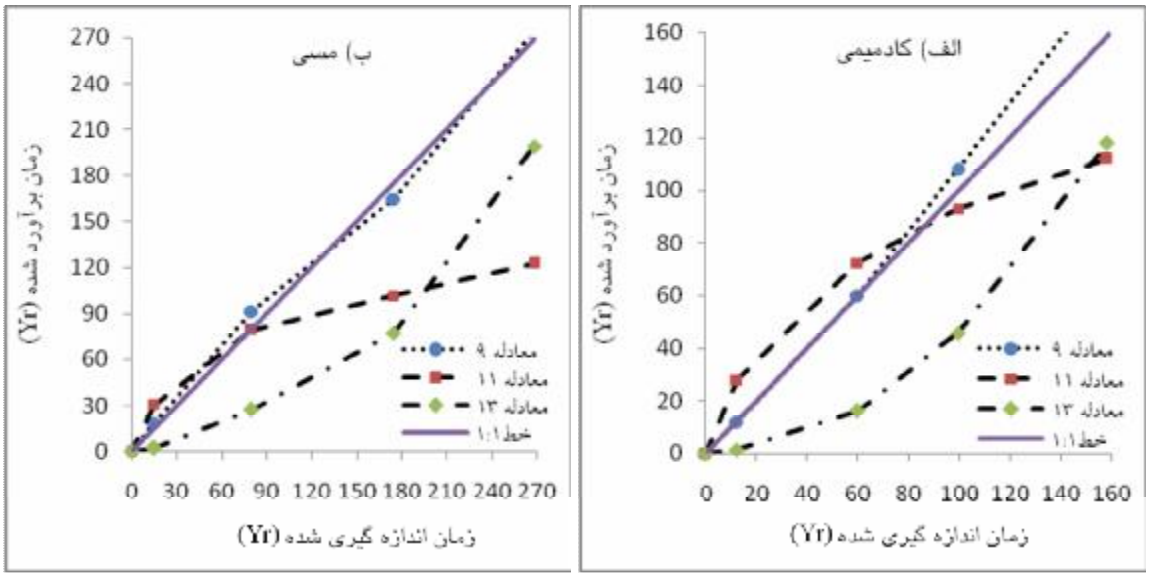
www.SID.ir

Archive of SID

0/431	0/534	1/015	65/520	97/247	0/934	13



شکل 1- مقادیر برآورد شده مدّت زمان لازم برای پالایش آلودگی کادمیمی (الف) و مسی (ب) به‌وسیله کل گیاه مریم‌گلی با استفاده از روابط 9، 11 و 13 در برابر مقادیر محاسبه شده با رابطه 14 به عنوان مدّت زمان اندازه‌گیری شده.



شکل 2- مقادیر برآورد شده مدّت زمان لازم برای پالایش آلودگی کادمیمی (الف) و مسی (ب) به‌وسیله اندام هوایی مریم‌گلی با استفاده از روابط 9، 11 و 13 در برابر مقادیر محاسبه شده با رابطه 14 به عنوان مدّت زمان اندازه‌گیری شده.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول 5 زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم به‌وسیله مریم گلی در سطوح مختلف آلودگی خاک را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه 14 بدست آمده است. بر اساس نتایج این جدول، مریم گلی توانایی بالایی در جذب کادمیم از خاک دارد و در بالاترین غلظت بکار رفته در این پژوهش(80mg /kg) تغییری در روند رشد آن دیده نمی‌شود و حدود 12 سال طول می‌کشد که آلودگی خاک پالایش شود، در حالیکه در انتقال آلودگی از ریشه به بخش‌های هوایی گیاه ناتوان است و قسمت اعظم کادمیم در ریشه گیاه تجمع پیدا می‌کند. بنابراین اگر اندام هوایی در نظر گرفته شود، در آلودگی کادمیمی 80 میلی‌گرم بر کیلوگرم حدود 158 سال لازم است تا خاک پالوده شود. البته در مورد تجمع آلودگی در ریشه گیاه ذکر این نکته ضروری است که تجزیه ریشه و برگشت دوباره عنصر به خاک چندین سال طول می‌کشد که از نظر زدودن آلودگی از خاک هر چند بطور موقت مؤثر خواهد بود.

نتایج جدول 6 نشان می‌دهد که گیاه مریم‌گلی هم توانایی بالایی در تحمل آلودگی مسی دارد و هم در جذب آلودگی تا حدودی توانا است. از دلایل طولانی بودن زمان پالایش مس می‌توان به زیست فراهم نبودن مس درخاک، رسوب کردن و فراهم نبودن مس به دلیل قلیایی بودن واکنش خاک مورد آزمایش(pH= 7/8) و ناتوانی گیاه در انتقال مس از ریشه به بخش هوایی گیاه ارتباط داد. لذا پژوهش‌های بیشتری درباره افزایش زیست فراهمی مس در خاک با افزودن کلات‌های مصنوعی یا کاهش pH خاک پیشنهاد می‌شود همچنین نتایج جدول 6 نشان می‌دهد که گیاه مریم‌گلی بیش از نصف مس جذب‌شده را در ریشه نگه می‌دارد که در هر حال تجزیه ریشه و برگشت دوباره مس به خاک چندین سال طول می‌کشد که خود می‌تواند در زدودن آلودگی هر چند بطور موقت مؤثر باشد.

نتایج پژوهشی مقدار کادمیم در بخش‌های مختلف گیاه سویا را به صورت "ریشه≫شاخساره≻دانه" نشان داده است. این ناتساوی نشان می‌دهد که در سویا، اندوزش کادمیم به‌وسیله ریشه‌ها بسیار بیشتر از سایر قسمت‌های گیاه است و ممکن است سامانه ریشه گیاه بیش از همه بخش‌ها زیان ببیند (چن و همکاران 2003). وگل- میکوس و همکاران (2005) بیش‌اندوزی قدومه کوهی *Thlaspi praecox* را برای فلزات کادمیم، روی و سرب در حضور قارچ‌های مایکوریز در اسلوونیا بررسی کردند و تجمع بالای روی 14590 میلی‌گرم بر کیلوگرم و کادمیم 5960 میلی‌گرم بر کیلوگرم در اندام‌های هوایی مشاهده کردند. نسبت فلز در ساقه به ریشه برای روی 9/6 و کادمیم 5/6 بود اما 80 درصد سرب در ریشه باقی‌مانده بود. مشاهدات سان و همکاران (2009) توانایی جذب گیاه *Bidens pilosa* را در تجمع کادمیم نشان داد. غلظت کادمیم در ساقه و برگ در آلودگی هشت میلی‌گرم بر کیلوگرم به بیش از 100 میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید و همبستگی مثبتی را با غلظت کادمیم در خاک نشان داد. نسبت فلز در ساقه به ریشه بیش از یک بود. بنابراین توانایی گیاه در جذب فلزات سنگین از خاک بیش از آنکه در گروه ویژگی‌های گیاه باشد به نوع فلز بستگی دارد، بطوریکه گیاه قدومه‌کوهی یک بیش‌اندوز مناسب برای کادمیم است و قسمت اعظم کادمیم را به بخش‌های هوایی منتقل می‌کند ولی مریم گلی با وجود اینکه بیش اندوز مناسبی برای کادمیم و تا حدودی مس است اما در انتقال آلودگی از ریشه به بخش‌های هوایی گیاه ناتوان است.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول 5- زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم از خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیمی.

غلظت کادمیم (mg/kg)		10	30	50	80
سال	کل اندام مریم گلی	0/943	4/647	7/822	12/255
	اندام هوایی مریم گلی	12/315	59/830	99/625	158/364

جدول 6- زمان لازم برای پالایش سبز مس از خاک در سطوح مختلف آلودگی مسی.

غلظت مس (mg/kg)		100	300	500	800
سال	کل اندام مریم گلی	2/496	13/361	27/604	43/298
	اندام هوایی مریم گلی	14/654	79/879	174/548	268/401

نتیجه گیری

بر پایه نتایج ارزیابی کمّی اعتبار مدل‌های برازش داده شده بر هم‌دمای برون‌جذبی کادمیم و مس، مدل خطی و فروندلیچ برای پیش‌بینی هم‌دمای برون‌جذبی کادمیم ومس در خاک کارآمدتر بود و پیشنهاد می‌شود. همچنین، بر پایه نتایج ارزیابی کمّی اعتبار روابط 9، 11و 13 در برآورد مدّت زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم و مس از خاک، رابطه 9 در برآورد کلّی مدّت زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم و مس از خاک بوسیله مریم‌گلی کارآمدتر بود و می‌توان از این مدل استفاده نمود.

منابع مورد استفاده

Adhikari T and Singh MV, 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. Geoderma 114:81-92.

Alexader M, 1994. Biodegradation and bioremediation. Academic Press, USA.

Anonymous, 1998. A citizen`s guide to phytoremediation. EPA 542-F-98-0ll, Technology Innovation Office.

Basic N, Salamin N, Keller C, Galland N and Besnard G, 2006. Cadmium hyperaccumulation and genetic differentiation of *Thlaspi caerulescens* populations. Biochemical Systematics and Ecology 34:667-677.

Cao X, Ma LQ, Chen M, Singh SP and Harris WG, 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry in a contaminated site. Environ Sci Technol 36: 5296–5304.

Cariny T, 1995. The Re-use of Contaminated Land. John Wiley and Sons, Ny.

Chen YX, He YF, Yang Y, Yu YL, Zheng SJ, Tian GM, Luo YM and Wong MH, 2003. Effect of cadmium on nodulation and N_2-fixation of soybean in contaminated soils. Chemospher 50:781-787.

www.SID.ir

Archive of SID

Gupta PK, 2000. Soil, Plant, Water and Fertilizer Analysis. Agrobios, New Delhi, India.

Henry JR, 2000. An Overview of the Phytoremediaton of Lead and Mercury. U.S. Environmental Protection Agency Office of Soild Waste and Emergency Response Technology Innovation Office. Washington DC.

Homaee M, Dirksen C and Feddes RA, 2002c. Simulation water uptake. III. Non-uniform transient joint salinity and water stress. Agric Water Mangt 57:127-144.

Khodaverdiloo H and Homaee M, 2008. Modeling of cadmium and lead phytoextraction from contaminated soils. Polish Journal of Soil Science 41:149-162.

Mat LQ, Komar KM, Tu C and Zhang W, 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. Nature 409: 579.

McGrath SP and Zhao FJ, 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. Current Opinion in Biotechnology 14: 1-6.

Mirsal AI, 2004. Soil Pollution: Origin, Monitoring and Remediation. Springer-Verlag, Berlin.

Ouyang Y, 2002. Phytoremediation: modeling plant uptake and contaminant transport in the soil-plant-atmosphere continuum. J Hydrol 266:66-82.

Shu WS, Ye ZH, Lan CY, Zhang ZQ and Wong MH, 2002. Lead, zinc and copper accumulation and tolerance in populations of *Paspalum distichum* and *Cynodon dactylon*. Environ Pollut 120: 445–453.

Sulcek, Z and Povondra P, 1989. Methods of decomposition in inorganic analysis. CRC Press, Inc.,Boca Raton, FL.

Sun YB, Zhou QX, Wang L and Liu WT, 2009. Cadmium tolerance and accumulation characteristics of *Bidens pilosa L.* as a potential Cd-hyperaccumulator. Journal of Hazardous Materials 161:808-814.

Tudoreanu L and Phillips CJC, 2004. Modeling cadmium uptake and accumulation in plants. Adv Agron 84:121-157.

Vogel-Mikus K, Drobne D and Reguar M, 2005. Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonization of pennycress *Thlaspi praecox* wulf. (Brassicoceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. Environmental Pollution 133: 233-242.

Yanai J, Zhao FJ, McGrath SP and Kosaki T, 2006. Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. Environmental Pollution 139:167-175.

Zhou LX and Wong JWC, 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. J Environ Qual 30:878-883.

www.SID.ir