

## مدلی نوین برای گیاه‌پالایی توانمن نیکل و کادمیم از خاک‌های آلوده بر مبنای توابع ضرب‌پذیر عملکرد

مسعود داوری<sup>۱</sup> - مهدی همایی<sup>۲\*</sup>

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۷

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱

### چکیده

آلودگی خاک به فلزات سنگین از مهمترین چالش‌های زیست محیطی عصر کنونی در سرتاسر جهان است. از میان فلزات سنگین، نیکل و کادمیم بهدلیل پیامدهای وخیم برای سلامت انسان، حیوانات و گیاهان اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند. هدف از این پژوهش، مدل‌سازی مقدار گیاه‌پالایی آلاینده‌های توانمن نیکل و کادمیم از خاک‌های آلوده به این آلاینده‌ها بود. از این‌رو، تلاش شد با ترکیب توابع ضرب‌پذیر کاهش عملکرد و غلظت نسبی آلاینده‌های نیکل و کادمیم در گیاه، مدلی نوین برای برآورد مقدار گیاه‌پالایی توانمن این دو آلاینده از خاک ارائه شود. به منظور ارزیابی دقیق مدل پیشنهادی، خاکی لوم رسی با هر دو آلاینده نیکل و کادمیم در سطوح مختلف آلوده و بذر کلم زیستی در آنها کشت گردید. با گذشت شش ماه از زمان جوانه‌زنی، گیاهان در سه تکرار برداشت شدند. نیکل و کادمیم نمونه‌های خاک و گیاه به ترتیب با روش‌های اکسیداسیون تر و اکسیداسیون با اسید نیتریک M ۴ عصاره‌گیری، و با دستگاه‌های جذب اتمی و پرتوسنجی نشری اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد در مقایسه با شرایطی که فلزهای نیکل و کادمیم به تهیای در خاک وجود دارند کاهش عملکرد نسبی کلم زیستی در حضور توانمن این آلاینده‌ها بیشتر است. با افزایش غلظت نیکل در هر سطح ثابت کادمیم در خاک، جذب نیکل توسط کلم زیستی افزایش یافت. این در حالی بود که با افزایش غلظت کادمیم در غلظت‌های زیاد نیکل کل خاک، جذب نیکل توسط گیاه کاهش یافت. افزون بر این، با افزایش غلظت نیکل در هر سطح ثابت کادمیم در خاک، جذب کادمیم توسط گیاه اندکی افزایش یافت. نتایج نشان داد مدل پیشنهادی که از ترکیب تابع ضرب‌پذیر بدون آستانه عملکرد نسبی و غلظت نسبی آلاینده-ها در گیاه اشتقاق یافته بود، در برآورد مقدار پالایش آلاینده‌ی نیکل از خاک کارآیی بالایی دارد. با این حال این مدل تنها توانست برآوردهایی کلی از مقدار گیاه‌پالایی کادمیم توسط کلم زیستی ارائه دهد. نتایج همچنین نشان داد که به رغم تحمل زیاد کلم زیستی به آلودگی‌های بالای نیکل و کادمیم در خاک و تولید زیست‌توده انبوه، از این گیاه تنها می‌توان برای پالایش آلودگی‌های کم تا نسبتاً متوسط توانمن این آلاینده‌ها استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** گیاه‌پالایی، کادمیم، کلم زیستی، نظریه ضرب‌پذیری، نیکل

برای تأثیر کادمیم در رشد زیستی گیاه هیچ گونه نقشی شناسایی نشده است. تجمع کادمیم در گیاهان سبب کاهش فتوسنتز، جذب آب و مواد غذایی (۲۱)، بروز علائم کلروز، ممانعت از رشد، قهقهه‌ای شدن نوک ریشه‌ها و نهایتاً مرگ گیاهان می‌شود (۱۳). وجود کادمیم برای انسان و حیوانات نیز بسیار سمی و کشنده است. جانوران در اثر مسمومیت کادمیم دچار فقر آهن خون، بیماری‌های کبدی، کلیوی و آسیب‌های مغزی- عصی می‌شوند (۱). عمدترين منابع رهاسازی اين آلایندهها به زیست‌بوم شامل پسماندهای صنایع ذوب فلزات و استخراج معادن، مصرف سوخت‌های فسیلی و تولید انرژی، تخلیه فاضلاب‌ها و زباله‌های شهری، کاربرد آفت‌کش‌ها، کودها و لجن فاضلاب مصرفی در بخش کشاورزی می‌باشند (۱۰). پالایش خاک‌های آلوده با این فلزات سنگین با روش‌های فیزیکی و شیمیایی مرسوم، مستلزم سرمایه‌گذاری-

### مقدمه

فلزات سنگین نیکل (Ni) و کادمیم (Cd) به دلیل غیرقابل تجزیه بودن از نظر بیولوژیکی و داشتن زیان‌های فیزیولوژیک بر جانداران اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند (۱۰). هر چند، وجود نیکل در غلظت‌های زیاد برای گیاهان، انسان و دیگر جانواران بسیار زیان‌آور است (۸ و ۱۰). لیکن، به مقدار خیلی کم در ساختار آنزیم اوره‌آز برای گیاهان مورد نیاز می‌باشد (۹ و ۱۶). این در حالی است که

۱- دانش آموخته دکتری خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس و استادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه کردستان

۲- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

(Email: mhomae@modares.ac.ir) - نویسنده مسئول:

صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Ni(50)}}} \right)^{P_1}} \times \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Cd}}}{C_{S_{Cd(50)}}} \right)^{P_2}} \quad (1)$$

که در آن،  $Y$ : عملکرد گیاه در هر یک از سطوح غلظتی آلاینده-های توانمن نیکل و کادمیم ( $C_{S_{Ni}}$ ) و کادمیم ( $C_{S_{Cd}}$ ) در خاک بوده ( $ML^{-2}$ ),  $Y_m$ : بیشینه‌ی عملکرد گیاه و  $C_{S_{Cd(50)}}$  غلظتی از آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک است که در آن عملکرد نسبی  $50$  درصد کاهش می‌یابد ( $MM^{-1}$ ),  $P_1$  و  $P_2$  نیز ضرایبی تجربی بوده که به خاک، گیاه و اقلیم وابسته می‌باشند. با فرض اینکه عملکرد نسبی گیاه تا رسیدن به غلظتی معین از نیکل و کادمیم در خاک ( $C_{S_{Ni}}^*$  و  $C_{S_{Cd}}^*$ ) کاهش نیافته، می‌توان معادله  $1$  را نسبت به  $C_{S_{Ni}}^*$  و  $C_{S_{Cd}}^*$  تعديل و به صورت زیر نوشت:

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni(50)}}} \right)^{P_1}} \times \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Cd}}^* - C_{S_{Cd}}}{C_{S_{Cd}}^* - C_{S_{Cd(50)}}} \right)^{P_2}} \quad (2)$$

بر مبنای این مدل تا پیش از آستانه‌ی کاهش غلظت آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک ( $C_{S_{Ni}}^*$  و  $C_{S_{Cd}}^*$ ) هیچ‌گونه کاهشی در عملکرد نسبی پدید نمی‌آید. لیکن با افزایش غلظت آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک ( $C_{S_{Ni}}$  و  $C_{S_{Cd}}$ ), مقدار عملکرد نسبی به طور خطی کاهش می‌یابد. افزون بر این، با الگوبرداری از مدل همایی و همکاران  $(1)$  می‌توان تابعی چند آستانه‌ای برای پیش‌بینی عملکرد نسبی گیاه در حضور آلاینده‌های توانمن نیکل و کادمیم در خاک ارائه کرد. در این حالت، مقدار  $C_{S_{Cd(50)}}$  و  $C_{S_{Ni(50)}}$  به ترتیب با  $C_{S_{Cd(Max)}}$  و  $C_{S_{Ni(Max)}}$  جایگزین و معادله‌ای پیشنهاد شد که دارای آستانه‌های کاهش ( $\alpha_1$ ,  $C_{S_{Cd}}^*$ ,  $C_{S_{Ni}}^*$  و  $\alpha_2$ ) بود.

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} \left( \frac{c_{S_{Ni}}^* - c_{S_{Ni}}}{c_{S_{Ni}}^* - c_{S_{Ni(Max)}}} \right)^{P_1} \right)} \times \frac{1}{1 + \left( \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2} \left( \frac{c_{S_{Cd}}^* - c_{S_{Cd}}}{c_{S_{Cd}}^* - c_{S_{Cd(Max)}}} \right)^{P_2} \right)} \quad (3)$$

که در آن،  $C_{S_{Cd(Max)}}$  و  $C_{S_{Ni(Max)}}$  به ترتیب غلظتی از آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک است که در پیشتر از آن گیاه همچنان زنده بوده و در سطحی بسیار اندک به فعالیت حیاتی خود ادامه می‌دهد ( $MM^{-1}$ ).  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  به ترتیب عملکرد نسبی در غلظت آستانه‌های کاهش ( $C_{S_{Cd(Max)}}$  و  $C_{S_{Ni(Max)}}$ ) بوده،  $P_1$  و  $P_2$  نیز ضرایبی تجربی اند که به گیاه، خاک و اقلیم وابسته بوده و می‌توان آنها را به صورت زیر تعریف کرد:

$$P_1 = \frac{C_{S_{Ni(Max)}}}{C_{S_{Ni(Max)}} - C_{S_{Ni}}} \quad (4)$$

های فنی و اقتصادی زیادی است؛ با این توضیح که ممکن است بیشتر این مناطق همچنان آلوده بمانند  $(24)$ . در نتیجه، طی چند دهه اخیر برخی پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که برای پالایش خاک‌های آلوده به فلات سنگین از گیاهان استفاده شود. این فناوری که در آن برای رفع آلودگی زیست بوم از گیاهان استفاده می‌شود در ایران به گیاه‌پالایی معروف است  $(14, 17)$ .

آلودگی خاک ناشی از فعالیت‌های انسان صرفاً به یک آلاینده محدود نبوده و ممکن است همزمان چند آلاینده در غلظت‌های بالا در خاک وجود داشته باشند. با این وجود، تاکنون بیشتر پژوهش‌های گیاه‌پالایی تنها یک فلز سنگین را در خاک مورد بررسی قرار داده‌اند. در شرایط چند آلاینده‌ای نیز تعدادی محدود پژوهش انجام شده که بیشتر آنها به توصیف رفتار گیاهان بیش‌اندوز و اصلاح خاک‌های آلوده اختصاص یافته است  $(15)$ . شایان ذکر است که راجع به مدل-سازی گیاه‌پالایی آلاینده‌ها از خاک نیز پژوهش‌هایی بسیار اندک انجام گرفته است. این در حالی است که بدون توجه به تجربی و یا مکانیستیکی بودن آنها، بیشتر این مدل‌ها در شرایطی اشتقاقی یافته‌اند که یک آلاینده به تنها در خاک وجود داشته باشد  $(20, 19, 5)$  و  $(22)$ . بنابراین، وجود داده‌هایی واقعی و استخراج مدل‌هایی ارزان، ساده و کارآمد به هنگام وجود چند آلاینده در خاک می‌تواند به اثبات کارایی گیاه‌پالایی در این شرایط کمک نماید. به همین دلیل، در این پژوهش تلاش شد با اندازه‌گیری پارامترهایی همچون عملکرد نسبی و غلظت Brassica olerace var. Viridis، مقدار گیاه‌پالایی توانمن این آلاینده‌ها از خاک کمی شود. افزون بر این، میزان توانایی کلم زیستی در گیاه‌پالایی آلاینده‌های توانمن نیکل و کادمیم از خاک‌های آلوده نیز ارزیابی شد.

## نتوری اشتقاق مدل‌ها

با افزایش غلظت یک آلاینده معین در خاک، جذب آب توسط ریشه گیاه ممکن است کاهش یافته و این نیز به نوبه خود عملکرد گیاه را کاهش دهد. هر چند، مقدار گیاه‌پالایی یک آلاینده در خاک با ترکیب توابع کاهش عملکرد نسبی گیاه و غلظت فلز در بافت‌های گیاهی از پیش کمی شده است  $(2)$ ; لیکن، مسئله بسط توابع کاهش عملکرد به هنگام وجود دو آلاینده در خاک، و استفاده از چنین توابعی برای برآورد مقدار گیاه‌پالایی آلاینده‌ها از خاک هنوز مطالعه نشده است. بنابراین، تلاش شد با الگوبرداری از نظریه ضرب پذیری  $(23)$  توابعی کلان<sup>۱</sup> برای برآورد عملکرد نسبی گیاه به هنگام وجود دو آلاینده در خاک پیشنهاد شود. بدین ترتیب می‌توان رابطه زیر را به هنگام حضور توانمن آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک معرفی نمود. این رابطه، رابطه‌ای است دو بخشی و سیگموئیدی که به

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیابی خاک مورد آزمایش

FC (درصد وزنی)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	گروه بافتی	$\rho_b$ (gr cm <sup>-3</sup> )	CEC (meq 100g <sup>-1</sup> )	OC (%)	TNV (%)	EC (dS m <sup>-1</sup> )	pH
۲۴	۴۳	۲۹	۲۸	CL	۱/۵	۱۳/۶۶۷	۰/۱۸	۱۳	۰/۲	۷/۶

و کادمیم ترکیبی از ۳۶ سطح غلظتی Ni-Cd در پنج تکرار در گلدان ریخته شد. سپس، این خاک‌های آلوده به مدت ده هفته تا رطوبت معادل ظرفیت زراعی آبیاری شدند که بر هم‌کش آلاینده‌ها و خاک تکوین یافته و شرایط آلودگی طبیعی تر شود. بر اساس نتایج پژوهش-های پیشین خاک‌های براسیکاسه در جذب و اندوزش آلاینده‌های نیکل و کادمیم توانا هستند (۳ و ۴). لذا، برای گیاه‌پالابی همزمان این آلاینده‌ها از خاک گیاه کلم زیستی (*Brassica oleracea var. Viridis*) از این خاک‌های گریش و در گلدان‌ها کاشته شدند. با جوانه زدن بذرها، تعداد یک بوته قوی و سالم کلم زیستی در هر گلدان نگهداری و بقیه بوته‌ها حذف شدند. برای کاهش مقدار تبخیر از سطح خاک گلدان، رویه خاک با سنگریزه پوشانده شد. همچنین، برای جلوگیری از هرگونه تنفس رطوبتی، گلدان‌ها هر روز توزین و با آب غیر شور و غیر آلوده تا رسیدن به رطوبت ظرفیت زراعی آبیاری آلوده با گذشت شش ماه از زمان جوانه‌زنی، گیاهان کلم زیستی در سه تکرار برداشت و عملکرد آنها با استفاده از ترازوی دیجیتالی برای هر گلدان اندازه‌گیری شد. نمونه‌های گیاهی برداشت شده سه بار با آب معمولی و دو بار با آب مقطر شسته و در دمای C ۸۵ به مدت ۴۸ ساعت در آون خشک گردیدند. نمونه‌های خشک شده با استفاده از آسیاب برقی با محافظه استیل آسیاب شدند. نیکل و کادمیم موجود در این نمونه-های گیاهی با روش اکسیداسیون تر عصاره‌گیری و با دستگاه‌های جذب اتمی (Shimadzu AA-670G) و پرتوسنجی نشری پلاسمایی جفت القایی (Varian Vista-PRO) اندازه‌گیری شد. سپس، مدل-های پیشنهادی بر داده‌های جمع‌آوری شده از کارهای آزمایشگاهی و گلخانه‌ای برآش داده شدند. مدل‌سازی با بهره‌گیری از نرم افزار CurveExpert نسخه ۱/۳۸ انجام شد. برای ارزیابی اعتبار این مدل-های پیشنهادی از آماره‌های خطای پیشنهادی (ME)، ریشه میانگین مربعات خطأ (RMSE) و ضریب کارایی مدل<sup>۳</sup> (EF) استفاده شد:

$$ME = \max |P_i - O_i|_{i=1}^n \quad (7)$$

- 1- Maximum Error  
2- Root Mean Square Error  
3- Modeling Efficiency

$$P_2 = \frac{C_{S_{Cd(Max)}}}{C_{S_{Cd(Max)}} - C_{S_{Cd}}^*} \quad (5)$$

چون با افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک میزان تجمع آنها در گیاه بیش اندوز به صورت نمایی افزایش می‌باشد. لذا، برای مدل-سازی غلظت نسبی فلزات سنگین جذب شده توسط گیاه بیش اندوز مدل نمایی زیر که دارای سه ثابت تجربی است پیشنهاد شد:

$$C_{P_r} = \frac{C_p}{C_p^m} = b - a \cdot e^{-c \cdot C_s} \quad (6)$$

که در آن،  $C_{P_r}$  غلظت نسبی فلز سنگین در گیاه بوده که با مقدار تجمع فلز سنگین در گیاه ( $C_p$ ) بر پیشنهاده تجمع آن در گیاه ( $C_p^m$ ) معادل است ( $MM^{-1}$ )، نیز برابر غلظت کل فلز سنگین در خاک بوده ( $C_s MM^{-1}$ ). a، b و c نیز ضرایب تجربی اند که به نوع گیاه و فلز سنگین وابسته می‌باشند.

در صورتی که توابع کاهش عملکرد پیشنهادی بتوانند روند تغییرات عملکرد نسبی گیاه را در حضور توأم آلاینده‌های نیکل و کادمیم در خاک به خوبی پیش‌بینی کنند؛ با ترکیب مناسب‌ترین این مدل‌ها و مدل تغییرات غلظت نسبی فلزات سنگین در گیاه، می‌توان مدل‌هایی برای کمی کردن مقدار گیاه‌پالابی آلاینده‌های توأم نیکل و کادمیم از خاک پیشنهاد کرد.

## مواد و روش‌ها

آزمایش در خاکی با بافت لوم رسی، غیرآلوده به نیکل، کادمیم و یا هر آلاینده دیگر در گلدان‌هایی به ارتفاع ۳۰ و قطر ۲۲ سانتی‌متر در گلخانه انجام شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیابی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

با توجه به غلظت مجاز نیکل و کادمیم در خاک (به ترتیب ۵۰ و  $3 mg kg^{-1}$ ) سطح آلودگی به‌گونه‌ای انتخاب شد، که دامنه‌ای از صفر تا چند برابر غلظت مجاز را شامل شود. بنابراین، دامنه غلظت‌ها برای نیکل صفر، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و برای کادمیم صفر، ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک انتخاب شدند. از آنجایی که در این پژوهش کمی کردن مقدار گیاه‌پالابی دو آلاینده توأم نیکل و کادمیم در خاک مدنظر بود؛ لذا، با استفاده از نمک‌های کلرید نیکل

نتیجه گرفت که برآوردهای هر سه مدل پیشنهادی از عملکرد نسبی کلم زینتی در سطوح مختلف آلودگی تؤمنان نیکل و کادمیم خاک بر هم منطبق و سازگاری با بالا با مقادیر اندازه‌گیری شده دارند. از آنجایی که هر سه مدل پیشنهادی دارای اساس تجربی یکسان و کارآبی بالا در برآورد عملکرد نسبی کلم زینتی می‌باشد؛ لذا در این حالت، کمتر بودن پارامترهای مورد نیاز و آسانی دستیابی به آنها از نکات مهمی است که در انتخاب یک مدل باید متنظر باشد. بنابراین بر پایه بحث اخیر، می‌توان تابع عملکرد نسبی بدون آستانه‌ای (رابطه ۱) را که بر مبنای نظریه ضرب‌پذیری پیشنهاد شده بود برای برآورد عملکرد نسبی کلم زینتی در سطوح مختلف آلودگی تؤمنان نیکل و کادمیم خاک توصیه کرد.

پیشتر بیان شد افزایش هر یک از آلاینده‌های نیکل و کادمیم به تنها ی در خاک عملکرد گیاه را کاهش می‌دهد و وجود تؤمنان این آلاینده‌ها نیز میزان کاهش عملکرد بیشتری را به همراه دارد. اما اینکه نرخ کاهش چه مقدار بوده و با بهره‌گیری از چه نظریه‌ای می‌توان آن را کمی کرد قابل تأمل است. نتایج حاصل از مدل‌سازی عملکرد نسبی کلم زینتی با وجود تؤمنان دو آلاینده نیکل و کادمیم در خاک نشان داد در صورتی که پاسخ گیاه به افزایش غلظت یک آلاینده در خاک مشابه پاسخ آن به افزایش آلاینده دیگر باشد، می‌توان ضرایب کاهش عملکرد مربوط به افزایش هر دو آلاینده را در یکدیگر ضرب کرده و ضریب کاهش عملکرد گیاه را به هنگام وجود تؤمنان آلاینده‌ها در خاک تبیین کرد. به عبارت دیگر، با بهره‌گیری از نظریه ضرب‌پذیری می‌توان رفتار گیاه را در این شرایط بهخوبی تبیین کرد.

نتایج برآش مدل ۱ بر داده‌های اندازه‌گیری شده عملکرد نسبی کلم زینتی در حضور تؤمنان آلاینده‌های نیکل و کادمیم در شکل ۲ ارائه شده است.

در شکل ۳ غلظت نسبی نیکل در ماده خشک کلم زینتی (اندازه‌گیری و برآورد شده توسط رابطه پیشنهادی (۶) به عنوان تابعی از نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم ارائه شده است. شکل ۳ نشان می‌دهد در هر سطح ثابت کادمیم، با افزایش غلظت نیکل کل خاک مقدار بیشتری نیکل توسط کلم زینتی جذب می‌شود. همچنین، این شکل نشان می‌دهد با افزایش غلظت کادمیم (از ۳ تا ۵۰ mg/kg) در سطوح بالای نیکل کل در خاک، جذب نیکل توسط کلم زینتی کاهش می‌یابد (هر چند از روند منظم تبعیت نمی‌کند). این موضوع شاید به این دلیل باشد که با افزایش کادمیم در سطوح بالای آلودگی نیکل در خاک، رقابت بین این دو فلز برای پر کردن مکان‌های جذب سطحی خاک بیشتر می‌شود؛ هر چند به نظر می‌رسد که در این رقابت، عنصر کادمیم بر نیکل برتری دارد. بنابراین، این موضوع سبب می‌گردد با افزایش غلظت کادمیم در سطوح بالای غلظتی نیکل در خاک، قابلیت دسترسی نیکل کمتر شده و به تبع آن

$$RMSE = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n} \right]^{1/2} \frac{100}{\bar{O}} \quad (8)$$

$$EF = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{O})^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (9)$$

که در آنها  $P_i$  مقادیر برآورده شده،  $O_i$  مقادیر اندازه‌گیری شده و  $n$  تعداد نمونه است. اگر تمامی داده‌های برآورده شده و اندازه‌گیری شده یکسان باشند، نتایج آماره‌ها به صورت  $ME=0$  و  $RMSE=0$  و  $EF=1$  خواهد بود (۱۱ و ۱۸).

## نتایج و بحث

در شکل ۱، رابطه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده گیاه کلم زینتی و غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم ارائه شده است. این شکل نشان می‌دهد در سطوح ثابت غلظت کادمیم، با افزایش غلظت نیکل از صفر تا ۱۰۰۰ mg/kg در خاک عملکرد نسبی کلم زینتی کاهش یافته است. همچنین، شکل ۱ نشان می‌دهد در سطوح ثابت آلودگی نیکل در خاک، با افزایش سطح آلودگی کادمیم از صفر تا ۵۰ mg/kg روند کاهش عملکرد نسبی بیشتر می‌شود. برای برآش تابع کاهش پیشنهاد شده (روابط ۱، ۲ و ۳)، ابتدا پارامترهای لحاظ شده در این مدل‌ها در شرایطی که هر یک از آلاینده‌های نیکل و کادمیم به تنها ی در خاک وجود داشتند با روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطای محاسبه شدند (جدول ۲). سپس با جایگزینی این پارامترها در توابع مذکور، این مدل‌ها بر داده‌های اندازه‌گیری شده عملکرد نسبی کلم زینتی در حضور تؤمنان آلاینده‌های نیکل و کادمیم در شکل ۲ ارائه شده است.

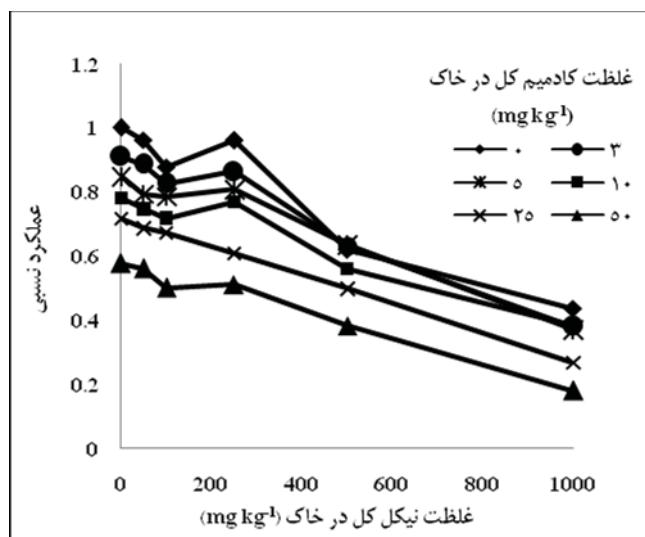
نتایج حاصل از جدول ۳ نشان می‌دهد، گرچه در سطوح مختلف آلودگی نیکل + کادمیم ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک مدل ۱، و در سطوح مختلف آلودگی نیکل + کادمیم ۳ mg/kg در خاک مدل ۳ بهتر از سایر مدل‌های پیشنهادی می‌توانند عملکرد نسبی کلم زینتی را برآورد کنند (دارای  $R^2$  و EF بیشتر، ME و RSME کمتر). لیکن، مقایسه مجموع آماره‌های ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد برآوردهای دیگر مدل‌ها از عملکرد نسبی کلم زینتی نیز اختلافی بسیار اندک با مدل‌های برتر ذکر شده در بالا دارند. بنابراین، می‌توان

۵۰ در خاک به ترتیب دارای  $R^2$  برابر با  $0.931, 0.936, 0.956, 0.977, 0.999$  و  $1.00$ .

در شکل ۴، غلظت نسبی کادمیم در ماده خشک کلم زینتی (اندازه‌گیری و برآورد شده توسط رابطه ۶) به عنوان تابعی از غلظت آلاینده نیکل کل خاک آورده شده است.

جذب این آلاینده توسط کلم زینتی کاهش یابد.

افزون بر این، شکل ۳ نشان می‌دهد که در سطوح مختلف آلودگی کادمیم، مدل ۶ تعییرات غلظت نسبی نیکل در گیاه کلم زینتی را به عنوان تابعی از نیکل کل خاک با سازگاری بالا تبیین می‌کند (در سطوح مختلف غلظتی نیکل  $3, 5, 10, 25$  و  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ )



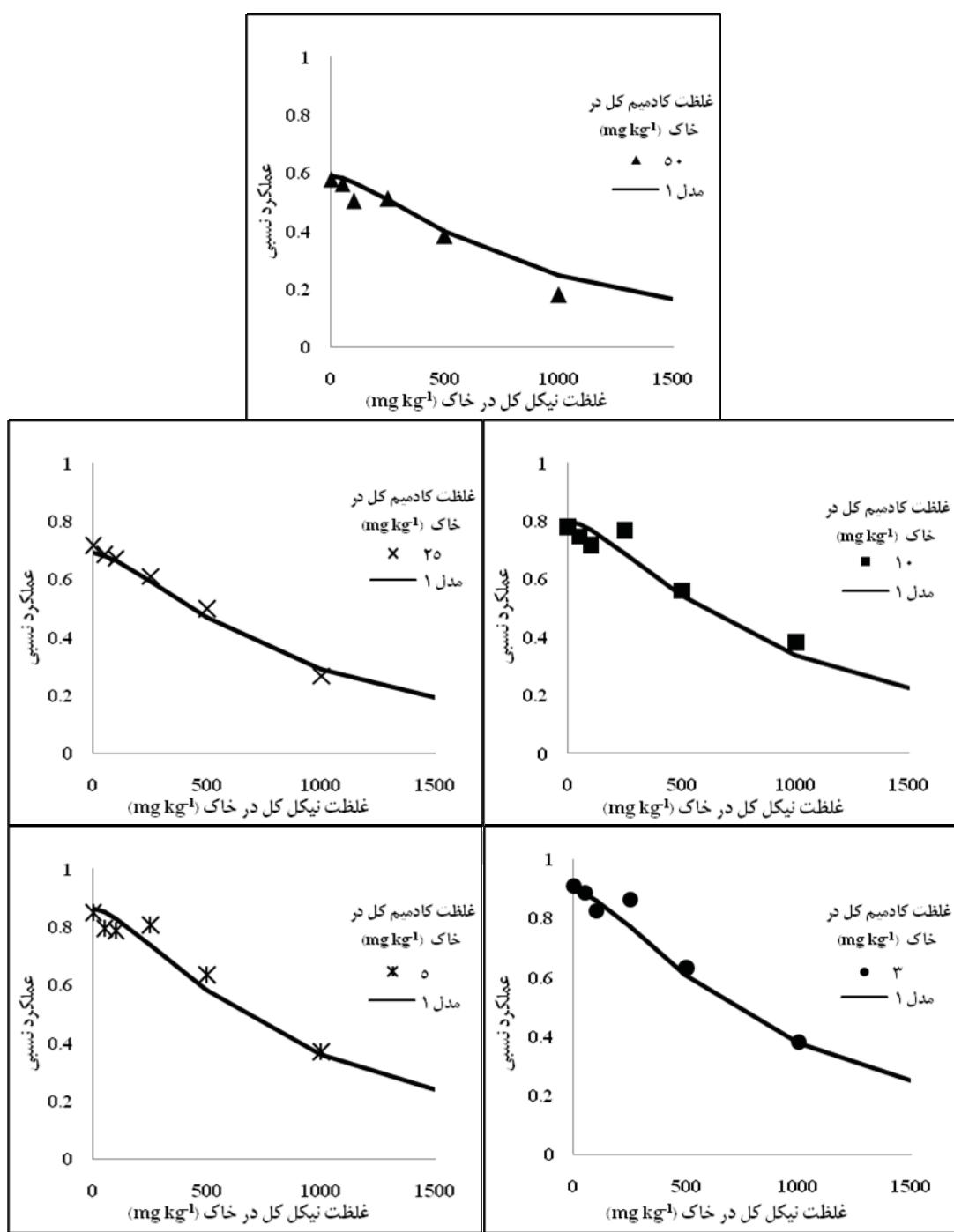
شکل ۱- رابطه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده گیاه کلم زینتی و غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم

جدول ۲- مقادیر پارامترهای استفاده شده در توابع کاهش پیشنهادی ۱، ۲ و ۳

رابطه	$C_{S_{Ni}}^*$	$C_{S_{Ni(50)}}^*$	$C_{S_{Ni(Max)}}^*$	$P_1$	$\alpha_1$	$C_{S_{Cd}}^*$	$C_{S_{Cd(50)}}^*$	$C_{S_{Cd(Max)}}^*$	$P_2$	$\alpha_2$
۱	-	۸۱۰/۲	-	۱/۵۳۸	-	-	۸۸/۲	-	۰/۶۳۵	-
۲	۲۰	۸۰۷/۹	-	۱/۴۹۱	-	۱	۹۵/۰۴	-	۰/۵۷۶	-
۳	۲۰	-	۲۱۳۶/۲	۱/۴۹۱	۰/۱۹	۱	-	۱۴۰	۰/۵۷۶	۰/۴۴

جدول ۳- آماره‌های محاسبه شده برای ارزیابی مدل‌های پیشنهادی ۱، ۲ و ۳ برآورده شده بر داده‌های اندازه‌گیری شده عملکرد نسبی کلم زینتی

سطح غلظتی	رابطه	RMSE	EF	ME	$R^2$			
						۱	۲	۳
کادمیم ( $3 \text{ mg kg}^{-1}$ )								
کادمیم ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ )	۱	۵/۷۲	۰/۹۴۸	۰/۰۹۴	۰/۹۵۷			
	۲	۵/۵۲	۰/۹۰۲	۰/۰۸۶	۰/۹۵۶			
	۳	۵/۵۲	۰/۹۰۲	۰/۰۸۶	۰/۹۵۶			
کادمیم ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ )	۱	۶/۳۹	۰/۹۲۴	۰/۰۶۸	۰/۹۴۰			
	۲	۶/۶۰	۰/۹۲۰	۰/۰۶۶	۰/۹۳۸			
	۳	۶/۶۱	۰/۹۲۰	۰/۰۶۶	۰/۹۳۸			
کادمیم ( $25 \text{ mg kg}^{-1}$ )	۱	۷/۲۷	۰/۸۸۹	۰/۰۸۲	۰/۹۲۹			
	۲	۷/۳۴	۰/۸۸۹	۰/۰۸۴	۰/۹۲۸			
	۳	۷/۴۳	۰/۸۸۴	۰/۰۸۴	۰/۹۲۸			
کادمیم ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ )	۱	۳/۶۵	۰/۹۸۲	۰/۰۳۱	۰/۹۹۲			
	۲	۳/۸۱	۰/۹۸۰	۰/۰۳۴	۰/۹۹۰			
	۳	۴/۰۶	۰/۹۷۷	۰/۰۳۶	۰/۹۸۹			



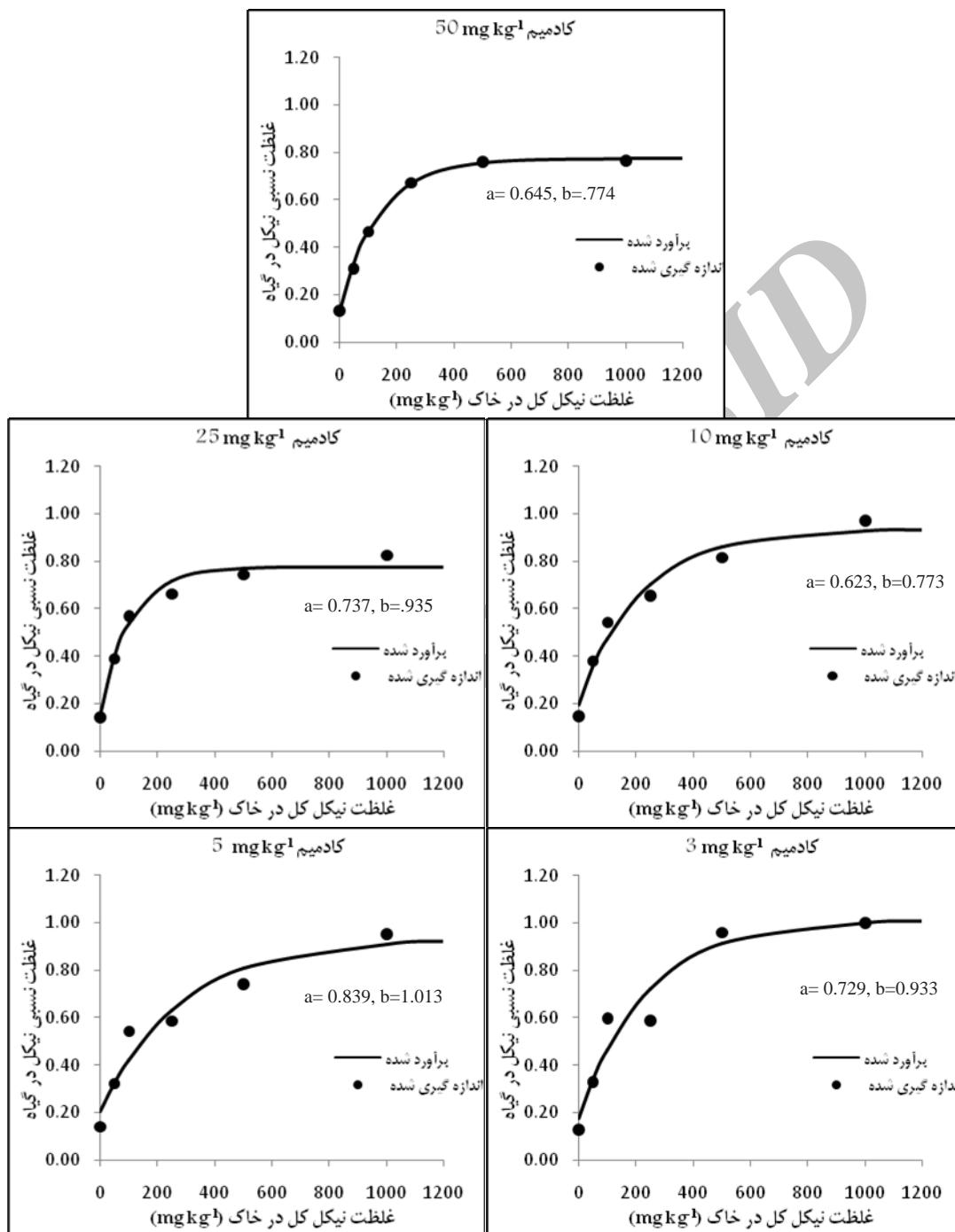
شکل ۲- رابطه عملکرد نسبی گیاه کلم زینتی (اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل پیشنهادی (۱) با غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم

این موضوع به این دلیل باشد که با افزایش غلظت نیکل در سطوح ثابت کادمیم در خاک مقدار رهاسازی کادمیم به فاز محلول بیشتر شود. این موضوع سبب می‌گردد دسترسی زیستی کادمیم افزایش یافته و به تبع آن مقدار بیشتری از این فلز توسط کلم زینتی جذب شود. افزون بر این، شکل ۴ نشان می‌دهد مدل پیشنهادی ۶ می‌تواند

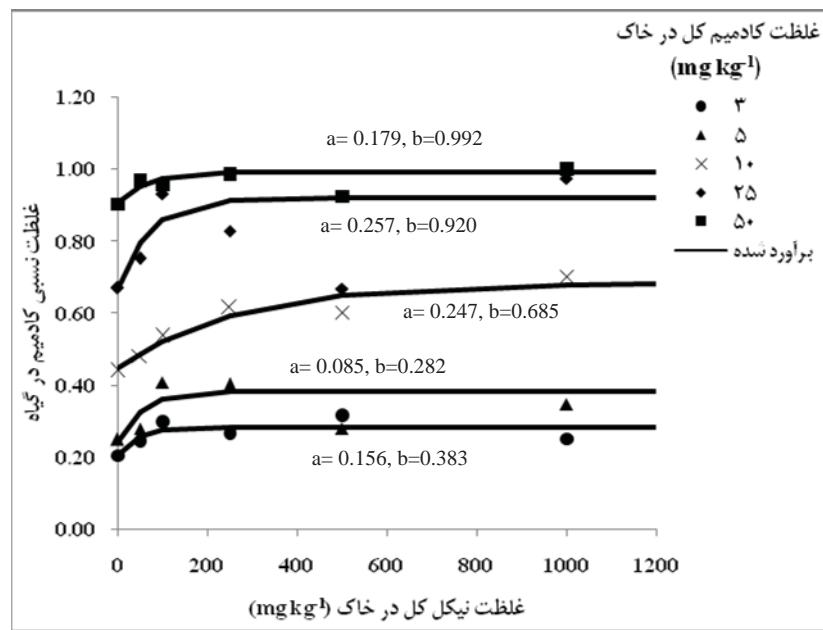
شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش غلظت کادمیم (از ۳ تا ۵۰ mg/kg در سطوح مختلف آلودگی نیکل در خاک، میزان جذب کادمیم توسط کلم زینتی افزایش می‌یابد. همچنین، این شکل نشان می‌دهد با افزایش غلظت نیکل در هر سطح ثابت کادمیم در خاک، مقدار جذب کادمیم توسط کلم زینتی اندکی افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد

است در برآورد این مدل پیشنهادی بر داده‌های اندازه‌گیری شده در هر یک از سطوح مختلف آلودگی نیکل + کادمیم ۵، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک، ناگزیر یکی از داده‌های اندازه‌گیری شده که با واقعیت موجود سازگار نبودند در محاسبات لحاظ نشدند.

برآوردهایی کلی از غلظت نسبی کادمیم در ماده خشک کلم زینتی در سطوح ثابت کادمیم خاک به ما ارائه دهد (در سطوح مختلف غلظتی نیکل + کادمیم ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک به ترتیب دارای  $R^2$  برابر با ۰/۶۰۵، ۰/۷۲۳، ۰/۹۲۳ و ۰/۸۷۴). شایان ذکر



شکل ۳- غلظت نسبی نیکل در ماده خشک کلم زینتی به عنوان تابعی از غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم (اندازه‌گیری شده و برآورده شده توسط رابطه پیشنهادی ۶)



شکل ۴- مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورده شده غلظت نسبی کادمیم در ماده خشک کلم زیستی به عنوان تابعی از غلظت آلاینده نیکل کل در خاک

افزایش غلظت فلزهای نیکل و کادمیم در خاک، جذب این آلاینده‌ها توسط کلم زیستی بیشتر می‌شود. لیکن، سمتی ناشی از این فلزها در غلظت‌های بالا سبب می‌گردد مقدار زیست‌توده آن کاهش یافته و به تبع آن مقدار نیکل و کادمیم پالوده شده از خاک توسط کلم زیستی کاهش یابد. بنابراین، در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که گیاه کلم زیست‌توده‌ی فراوان و توانایی تحمل سرمای تا  $10^{\circ}\text{C}$ ، می‌تواند برای پالایش سطوح کم تا نسبتاً متوسط آلاینده‌های توانمند نیکل و کادمیم در خاک‌های آلوده پیشنهاد گردد.

شکل ۵ و ارزیابی آماره‌های ارائه شده در این شکل نیز نشان می‌دهد در سطوح مختلف آلودگی نیکل + کادمیم ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک، مقادیر برآورده نیکل پالوده شده از خاک توسط کلم زیستی با بهره‌گیری از مدل ۱۰ با مقادیر اندازه‌گیری شده سازگاری بالا دارد.

شکل ۶ و ارزیابی آماره‌های ارائه شده در این شکل نیز نشان می‌دهد در سطوح مختلف آلودگی توانمند نیکل و کادمیم در خاک، می‌توان از رابطه ۱۰ برای دستیابی به برآوردهایی کلی از مقدار گیاه‌پالایی کادمیم توسط کلم زیستی استفاده نمود. در مجموع بنا بر آنچه گفته شد، در سطوح مختلف غلظتی نیکل + کادمیم ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک، مدل ۱۰ برای برآورده نیکل پالوده شده از خاک توسط کلم زیستی گرینهای مناسب می‌باشد؛ لیکن، با بهره‌گیری از این رابطه تنها می‌توان به برآوردهایی کلی از مقدار گیاه‌پالایی کادمیم توسط کلم زیستی در سطوح غلظتی مذکور دست یافت.

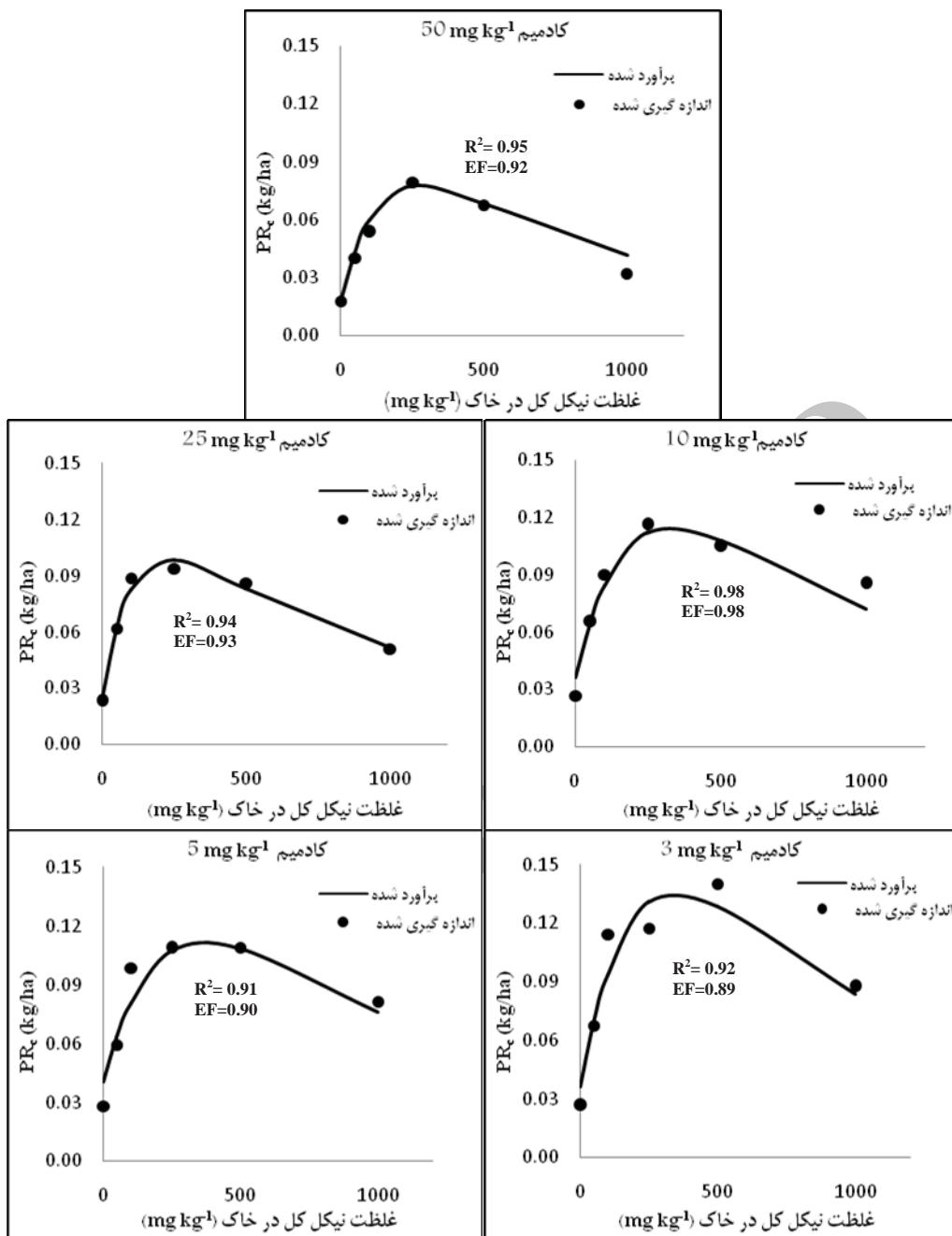
از آنجایی که رابطه ۱ عملکرد نسبی کلم زیستی را در سطوح مختلف آلودگی توانمند نیکل و کادمیم خاک با دقت بالایی برآورد نمود ( $R^2 > 0.93$ ). همچنین، با توجه به اینکه رابطه‌ی ۶ توانایی آن را داشت که غلظت نسبی نیکل را در ماده خشک این گیاه به خوبی پیش‌بینی کند. لذا، انتظار بر این است مدل پیشنهادی زیرکه از ترکیب این روابط بدست آمده بتواند مقدار گیاه‌پالایی آلاینده‌های توانمند نیکل و کادمیم خاک را توسط گیاه کلم زیستی به طور مناسبی پیش‌بینی کند.

$$PR_{c_{Ni}} = (b - a \cdot e^{-c_{S_{Ni}}}) \cdot \frac{C_{P_{Ni}}^m Y_m}{\left( 1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Cd(50)}}} \right)^{P_1} \right) \left( 1 + \left( \frac{C_{S_{Cd}}}{C_{S_{Cd(50)}}} \right)^{P_2} \right)} \quad (10)$$

که در آن،  $PR_{c_{Ni}}$  : مقدار گیاه‌پالایی آلاینده نیکل از خاک (ML<sup>-2</sup>) بوده، سایر عوامل و پارامترهای لحاظ شده در این مدل همان تعاریف پیشین خود را دارند. شایان ذکر است که با جایگزینی  $C_{S_{Cd}}$  و  $C_{P_{Cd}}$  به ترتیب با  $C_{S_{Ni}}$  و  $C_{P_{Ni}}$  می‌توان معادله بالا را بازنویسی کرده و مقدار پالایش آلاینده کادمیم ( $PR_{c_{Cd}}$ ) را نیز برآورد کرد.

مقادیر اندازه‌گیری شده، و برآورده شده گیاه‌پالایی نیکل و کادمیم توسط کلم زیستی - به هنگام وجود هر دوی این آلاینده‌ها در خاک- به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه شده است.

با بررسی شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان دریافت در شرایطی که فلزهای Ni و Cd با هم در خاک وجود داشته باشند کلم زیستی در پالایش غلظت‌های کم تا نسبتاً متوسط این آلاینده‌ها از خاک توانمندی بیشتری دارد. این موضوع شاید به این دلیل باشد گرچه با

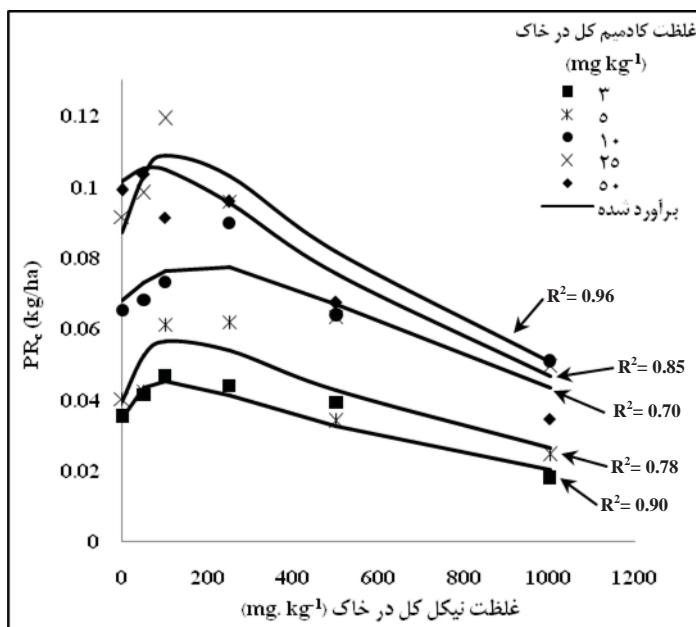


شکل ۵- مقدار گیاهپالایی نیکل از خاک تابعی از نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم (اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط رابطه پیشنهادی ۱۰)

ضرب‌پذیری و انگتوختن الگوبرداری شده، می‌تواند عملکرد نسبی کلم زیستی را در حضور هر دو آلاینده نیکل و کادمیم در خاک با دقت بالایی پیش‌بینی نماید؛ همچنین، نتایج نشان داد مدل پیشنهادی ۶ در حضور هر دو فلز نیکل و کادمیم در خاک این توانایی را دارد که غلظت نسبی آلاینده نیکل را در بافت‌های گیاه کلم زیستی با سازگاری بالایی تبیین کند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از ترکیب توابع ضرب‌پذیر کاهش عملکرد و غلظت نسبی فلزات در بافت‌های گیاهی مدلی پیشنهاد شده که توانایی کمی نمودن مقدار گیاهپالایی آلاینده‌های توامان نیکل و کادمیم خاک را به وسیله کلم زیستی دارا می‌باشد. نتایج نشان داد تابع عملکرد نسبی پیشنهادی ۱ که از نظریه



شکل ۶- مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده گیاه‌پالایی کادمیم توسط کلم زیستی به عنوان تابعی از غلظت نیکل کل خاک

لیکن، این مدل تنها قابلیت آن را داشت که از مقدار گیاه‌پالایی کادمیم توسط این گیاه، برآوردهایی کلی از غلظت نسبی کادمیم جذب شده توسط کلم زیستی همچنین نشان داد، استفاده از کلم زیستی در پالایش خاک‌های آلوده با آلاینده‌های توامان نیکل و کادمیم وقتی با موقوفیت همراه است که سطوح آلودگی در دامنه غلظتی کم تا نسبتاً متوسط باشد.

هر چند، این مدل می‌تواند در غلظت‌های ثابت کادمیم در خاک برآوردهایی کلی از غلظت نسبی کادمیم جذب شده توسط کلم زیستی به ما ارائه دهد. در مجموع نتایج نشان داد به هنگام حضور هر دو فلز نیکل و کادمیم در خاک، مدل ترکیبی پیشنهادی در برآورد مقدار پالایش آلاینده‌ی نیکل از خاک توسط کلم زیستی کارآبی بالای دارد.

## منابع

- ۱- اسماعیلی ساری ع. ۱۳۸۱. آلاینده‌ها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست. انتشارات نقش مهر، تهران.
- ۲- خداوردی لو پ.ح، همایی م، لیاقت ع.م، و میرنیا س.خ. ۱۳۸۶. ارزیابی کمی امکان گیاه‌پالایی خاک‌های آلوده به سرب به وسیله شاهی *Barbarea verna*. علوم کشاورزی، ۱۳۲: ۳۷۰-۳۵۷.
- 3- Alkorta I., Allica J.H., Becerril J.M., Ameszaga I., Albizu I., Onaindia M., and Garbisu C. 2004. Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 3: 55-70.
- 4- Brooks R.R. 1998. Plants That Hyperaccumulate Heavy Metals. CAB International, Wallingford, UK.
- 5- Bushy J.T., Ebbsm S.D., and Dzombak D.A. 2006. Development of a plant uptake model for Cyanide. International Journal of Phytoremediation, 8: 25-43.
- 6- Chaney R.L., Malik M., Li Y.M., Brown S.L., Angle J.S., and Baker A.J.M. 1997. Phytoremediation of soil metals. Current Opinion in Biotechnology, 8: 279-284.
- 7- Chehregani A., Noori M., and Lari Yazdi H. 2009. Phytoremediation of heavy-metal-polluted soils: Screening for new accumulator plants in Angouran mine Iran and evaluation of removal ability. Ecotoxicology and Environmental Safety, 72: 1349-1353.
- 8- Freeman J.L., Persans M.W., Nieman K., Albrecht C., Peer W., Pickering I.J., and Salt D.E. 2004. Increased glutathione biosynthesis plays a role in nickel tolerance in *Thlaspi* nickel hyperaccumulators Plant Cell. 16: 2176-2191.
- 9- Gerendás J., Polacco J.C., Freyermuth S.K., and Sattelmacher B. 1999. Significance of nickel for plant growth and metabolism. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 162: 241-256.
- 10- Hassan Z., and Aarts M.G.M. 2010. Opportunities and feasibilities for biotechnological improvement of Zn, Cd or Ni tolerance and accumulation in plants. Environmental and Experimental Botany, xxx, xxx-xxx.

- 11- Homaei M., Dirksen C., and Feddes R.A. 2002a. Simulation of root water uptake. I. Non-uniform transient salinity stress. *Agril. Water Mangt.* 57: 89-109.
- 12- Homaei M., Feddes R.A., and Dirksen C. 2002b. Simulation of root water uptake. III. Non-uniform transient combined salinity and water stress. *Agril. Water Mangt.* 57: 127-144.
- 13- Kahle H. 1993. Response of roots of trees to heavy metals. *Environmental and Experimental Botany* 33: 99–119.
- 14- Kumar P.B.A.N., Dushenkov V.M.H., and Raskin I. 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1232-1238.
- 15- Marchiol L., Assolari S., Sacco P., and Zerbi G. 2004. Phytoextraction of heavy metals by canola *Brassica napus* and radish *Raphanus sativus* grown on multicontaminated soil. *Environmental Pollution*, 132: 21-27.
- 16- Marschner H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*, 2nd ed. Academic Press, London.
- 17- McGrath S.P., and Zhao F.J. 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Curr Opin Biotechnol.* 14:277-282.
- 18- Nash J.E., and Sutcliffe J.V. 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles, *Journal of Hydrology*, 10 3: 282–290.
- 19- Ouyang Y. 2008. Modeling the mechanisms for uptake and translocation of dioxane in a soil-plant ecosystem with STELLA. *Journal of Contaminant Hydrology*, 95: 17–29.
- 20- Ouyang Y., Shinde D., and Ma L.Q. 2005. Simulation of phytoremediation of a TNT-Contaminated soil using the CTSPAC model. *Journal of Environmental Quality*, 34: 1490-1496.
- 21- Sanità di Toppi L., and Gabbielli R. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*, 41: 105–130.
- 22- Tudreanu L., and Phillips C.J. 2004. Modeling Cadmium uptake and accumulation in plants. *Adv. Agron.* 84: 121-157.
- 23- Van Genochten M.Th. 1987. A numerical model for water and solute movement in and below the root zone. Research Report, U. S. Salinity Lab. Reverside. C.A.
- 24- Wu G., Kang H., Zhang X., Shao H., Chu L., and Ruan C. 2010. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 1–8.



## A New Yield Multiplicative Model for Simultaneous Phytoextraction of Ni and Cd from Contaminated Soils

M. Davari<sup>1</sup>- M. Homae<sup>2\*</sup>

Received: 28-12-2010

Accepted: 23-7-2011

### Abstract

Soil Contamination by heavy metals is yet one of the most important environmental concerns. Among heavy metals, Nickel and Cadmium have dangerous influences on human, animals and plants. The objective of this study was to derive a new model for simultaneous phytoextraction of Ni and Cd from contaminated soils. Consequently, a macroscopic model was derived by combining yield reduction functions and relative concentrations of Ni and Cd in plant tissues. To verify the derived model, a clay loam soil was simultaneously contaminated with different concentrations of Ni and Cd. The Ornamental Kale seeds were then seeded in these packed contaminated soils in three replicates. Plants were harvested after full development. The Ni and Cd contents of soil samples and plant materials were extracted by 4M HNO<sub>3</sub> oxidation and wet oxidation methods, respectively. The Ni and Cd concentrations were measured by Atomic Absorption Spectrometer (*Shimadzu, AA 670-G*) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (*Varian Vista-PRO*). The results indicated that relative yield of Ornamental Kale in the contaminated soils with both Ni and Cd was reduced more than the soil polluted with separate Cd or Ni. The results also indicated that at any given soil Cd concentration, the Ni content of Ornamental Kale increases with increasing soil Ni concentration. Meanwhile, with increasing soil Cd, the Ni content in Ornamental Kale was decreased. Further, at any given Cd content, the amount of Cd in Ornamental Kale was increased by increasing Ni concentration in soil. The results further indicated that the proposed model can well predict Ni phytoextraction from soils contaminated with both Ni and Cd. However, this model could only provide an overall estimate for Cd phytoextraction. It was further concluded that Ornamental Kale due to its high biomass production and high tolerance to Ni and Cd concentrations can be used to remediate low to moderate combined Ni -Cd contaminated soils.

**Keywords:** Cadmium, Multiplicative theory, Nickel, Ornamental kale, Phytoextraction

1- Former PhD Student of Soil Science, Tarbiat Modares University and Assistant Professor of Soil Science, University of Kurdistan, Sanandaj

2- Professor of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran

(\*- Corresponding Author Email: mhomae@ modares.ac.ir )