

# ارائه مدلی کلان برای پالایش سبز خاک‌های آلوده به نیکل بر مبنای توابع کاهش

## خطی و غیر خطی

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

<sup>۱</sup> دانش آموخته دکتری خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۲</sup> استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

\*نویسنده مسئول: mhomaee@modares.ac.ir

داوری، م. و همایی. ۱۳۹۰. ارائه مدلی کلان برای پالایش سبز خاک‌های آلوده به نیکل بر مبنای توابع کاهش خطی و غیر خطی. مجله کشاورزی بوم‌شناختی. ۱(۱): ۱۵-۱.

### چکیده

پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با روشهای فیزیکی و شیمیایی مرسوم، مستلزم داشتن دانش فنی پیچیده و صرف هزینه‌های زیاد است. پالایش سبز از روش‌های نوینی است که در آن، از گیاهان برای زدودن آلودگی‌ها از خاک، آب، رسوبات و نیوار استفاده می‌شود. این روش در مقایسه با دیگر روشها، کم هزینه، ساده و دوستدار زیست‌بوم بوده و انجام آن نسبتاً آسان است. مدل‌سازی پالایش سبز برای شناخت فرآیندهای حاکم بر آن و مدیریت خاک‌های آلوده اهمیت فراوان دارد. هدف از این پژوهش، مدل‌سازی پالایش سبز خاک‌های آلوده به نیکل بود. بدین منظور، با استفاده از توابع کاهش عملکرد نسبی و غلظت نسبی نیکل در گیاه به عنوان تابعی از غلظت این آلاینده در خاک، مدلی برای کمی کردن مقدار پالایش سبز این آلاینده از خاک اشتقاق یافت. سپس به منظور آزمون مدل پیشنهادی، خاک با سطوح مختلفی از نیکل آلوده شد. پس از پر کردن گلدانها با خاک آلوده و ایجاد تعادل شیمیایی بین آلاینده و خاک، بذر شاهی (*Lepidum sativum*) در آنها کشت شد. گیاهان در سه بازه زمانی برداشت شدند. نیکل نمونه‌های خاک و گیاه به ترتیب با روش اکسیداسیون تر و اکسیداسیون با اسید نیتریک ۴ مولار عصاره‌گیری و با دستگاه‌های جذب اتمی و پرتوسنجی نشری پلاسمایی جفت شده القایی اندازه‌گیری شد. سپس، کارایی مدل پیشنهادی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی آزمون شد. نتایج نشان داد عملکرد نسبی به عنوان تابعی از غلظت نیکل کل در خاک، از مدل غیر خطی پیروی می‌کند. با افزایش غلظت نیکل کل در خاک، مقدار جذب این آلاینده توسط شاهی به طور نمایی افزایش یافت. از این رو، مدل نمایی که برای کمی کردن مقدار جذب آلاینده نیکل توسط شاهی پیشنهاد شده بود سازگاری بالایی ( $R^2 > 0/93$ ) بر داده‌های اندازه‌گیری شده داشت. همچنین نتایج بدست آمده، کارایی بالایی مدل کلان پیشنهادی حاصل از ترکیب تابع غیرخطی عملکرد نسبی و مدل نمایی مقدار جذب نیکل به وسیله شاهی را در برآورد مقدار پالایش سبز نیکل از خاک ( $R^2 > 0/93$ ) نشان داد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، مدل‌سازی، زیست‌بوم

## مقدمه

آلودگی خاک با فلزات سنگین، از عوامل مهمی است که سلامتی انسان و جانداران را به خطر انداخته، باعث مسمومیت گیاهان شده، و اثرهای دراز مدتی بر کاهش حاصلخیزی خاک و ارزش اراضی می‌گذارد (Kaysar *et al.*, 2000). بنابراین عدم استفاده از روشهای پالایش در اراضی آلوده، افزون بر آسیب به سلامتی جانداران و گیاهان، دسترسی انسان به اراضی قابل کشت را نیز کاهش می‌دهد؛ این مسأله به نوبه خود باعث محدودیت تولید غذا در این اراضی و ایجاد مشکلات اجتماعی- اقتصادی می‌گردد (Gracman *et al.*, 2003).

روشهای شیمیایی و فیزیکی مختلفی همچون اسیدشویی و شستشوی خاک، تثبیت خاک، شیشه‌ای کردن<sup>۱</sup>، انعقاد<sup>۲</sup>، خاک‌برداری و خاک‌ریزی، دفن خاک و استفاده از صافی‌های نفوذپذیر<sup>۳</sup> برای کاستن آلودگی‌ها از خاکهای آلوده به فلزات سنگین پیشنهاد شده است. لیکن معمولاً این فناوریها بسیار پرهزینه بوده و اغلب به محیط زیست و خاک آسیب می‌رسانند. از این‌رو از مقبولیتی عمومی برخوردار نیستند. در سالهای اخیر برخی پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که برای پالایش خاکهای آلوده به فلزات سنگین، از گیاهان پالایشگر استفاده شود. به فناوری استفاده از گیاهان برای زدودن و یا کاهش آلودگی از زیست‌بوم، پالایش سبز<sup>۴</sup> گویند (McGrath and Zhao., 2003; Cunningham *et al.*, 1995; ) (Kumar *et al.*, 1995; Chaney *et al.*, 1997).

مدل‌های پالایش سبز آلاینده‌ها، به عنوان ابزاری برای شناخت فرآیندهای حاکم بر آلودگی‌زدایی، در برنامه‌ریزی و مدیریت مکان‌های آلوده بسیار با ارزش هستند. همچنین، این مدل‌ها در تعیین ویژگی‌های خاک و ارزیابی نقش گیاه در زدودن آلاینده‌ها از زیست‌بوم و مدیریت کاهش آنها از زنجیره غذایی اهمیت فراوان دارند (Khodaverdiloo and Homaei, 2008). این مدل‌ها، به دو دسته خرد و کلان تقسیم می‌شوند. مدل‌های خرد، در خصوص فرآیندهای جذب آب و آلاینده‌ها اطلاعات بیشتری در اختیار ما می‌گذارند. لیکن، چون هندسه ریشه در این مدل‌ها پیچیده است، فرآیند مدل‌سازی آنها دشوار است. در مدل‌های کلان، سیستم ریشه یک واحد منفرد در نظر گرفته می‌شود؛ بنابراین، به راحتی می‌توان میزان جذب آب، املاح و آلاینده‌ها را در یک تابع مصرف<sup>۵</sup> تعریف کرد (Dushenkov *et al.*, 2002; ) (Baker *et al.*, 2000; Verma *et al.*, 2006).

درباره مدل‌سازی پالایش سبز آلاینده‌ها از خاک پژوهش‌هایی بسیار اندک انجام گرفته است. Silberbush (1996) و Rengel (1993) مدل‌های جذب آلاینده‌ها را به وسیله گیاه به دو دسته تجربی و مکانستیک تقسیم می‌کنند. در حوزه مدل‌سازی تجربی جذب و اندوزش آلاینده‌ها از خاک، پژوهش‌هایی چند انجام گرفته است، که از آن جمله می‌توان به پژوهش‌های Bramley و Barrow (1994)، Logan *et al.*, 1997، Chiy and Phillips (1999) و Tudreau and Phillips (2004) اشاره کرد. لیکن بیشتر این مدل‌ها بدلیل استفاده از داده‌های اندک اندازه‌گیری شده و اشتقاق آنها در شرایطی ویژه، عملاً مورد استفاده قرار نمی‌گیرند.

در مدل‌های مکانیستیک، سازوکار جذب آلاینده‌ها از خاک، آب و نیوار و سوخت و ساز و اندوزش آنها در ریشه، شاخساره، برگ و میوه گیاهان نیز لحاظ می‌شود. بنابراین، این مدل‌ها عموماً بسیار پیچیده بوده و به پارامترهای ورودی زیادی نیاز دارند. لیکن در مدل‌های تجربی، جذب یک آلاینده معین توسط گیاه بدون در نظر گرفتن فرآیندهای درون سیستم شبیه‌سازی می‌شود. در این مدل‌ها، بین اندوزش آلاینده‌ها در گیاه و غلظت آنها در خاک روابطی خطی و یا غیرخطی برقرار می‌شود.

- 1- Vitrification
- 2- Solidification
- 3- Permeable barriers
- 4- Phytoremediation
- 5- Sink term

در چند دهه اخیر، مدل‌هایی مکانیستیک برای انتقال املاح و آلاینده‌ها در بافت‌های گیاهی، انتقال آب در سیستم خاک گیاه و جذب عناصر غذایی پیشنهاد شده‌اند؛ که از آن جمله می‌توان به پژوهش‌های *Boersma et al., 1998*، *Jorgensen (1988)*، *Lindstrom et al., 1990*، *Trapp et al., 1994*، *Brennan and Shelly (1999)*، *Ouyang et al., 2005* و *Bushey et al., 2006* اشاره کرد. در این مدل‌ها، سازوکارهای گوناگون جذب آب، املاح و آلاینده‌ها از خاک، آب و نیوار و سوخت و ساز و اندوزش آنها در ریشه، شاخساره، برگ و میوه گیاهان نیز لحاظ می‌شود (*Tudreau and Phillips, 2004*). لیکن، بیشتر این مدل‌ها برای عناصر سنگین و یا آلودگی‌زدایی آنها از خاک توسعه نیافته و در برگ‌زنده فرآیند پالایش گیاهی نیست.

هرچند نتایج برخی از مدل‌های مکانیستیک برای بررسی انتقال املاح غیر آلاینده با داده‌های تجربی همخوانی دارد، لیکن بهره‌گیری از این مدل‌ها چندان نمی‌تواند رضایت‌بخش باشد. زیرا با وجود تطبیق آنها برای کمی‌کردن پالایش سبز آلاینده‌ها، این مدل‌ها پیچیده بوده و تعداد پارامترهای آنها زیاد و اندازه‌گیری آنها دشوار و پرهزینه است. افزون بر این، به دلیل گنجانده نشدن پالایش سبز در این مدل‌ها، سازگار کردن آنها برای سیستم‌هایی با گیاه پالنده پیچیده بوده و تعریف پارامترهای آنها نیز دشوار است. از اینرو، تاکنون ایجاد مدلی ساده، ارزان و کارآمد برای مدل‌سازی و مدیریت پالایش سبز بی‌نتیجه مانده است. بنابراین، در این پژوهش تلاش شد تا با لحاظ کردن شاخص‌هایی همچون عملکرد نسبی، تعرق نسبی و غلظت آلاینده‌ها در خاک و گیاه، مدلی کلان برای پالایش سبز آلاینده نیکل از خاک ارائه شود.

### اشتقاق مدل‌ها

برای بسط مدل پیشنهادی، افزایش آلاینده‌ها در خاک، به عنوان یک تنش در نظر گرفته شده، سپس جذب آلاینده بوسیله گیاه همانند مدل‌های کلان تنش شوری به پارامترهایی کلان همچون تعرق نسبی و عملکرد نسبی ارتباط داده شد. با الگوبرداری از مدل‌های کلان خطی و غیرخطی جذب آب در شرایط شور، مدل‌هایی برای بررسی پاسخ گیاهان به افزایش غلظت آلاینده‌ها در خاک ارائه شد. بدین ترتیب می‌توان مدل دو تکه‌ای شبیه مدل ماس و هافمن (*Maas and Hoffman, 1997*) را برای نیکل به صورت زیر نوشت:

$$\frac{Y}{Y_m} = 1 - a(C_{S_{Ni}} - C_{S_{Ni}}^*)$$

(۱)

که در آن،  $Y$  عملکرد  $(ML^{-2})$ ،  $Y_m$  بیشینه عملکرد  $(ML^{-2})$ ،  $a$  شیب خط یا مقدار کاهش عملکرد نسبی به ازای یک واحد افزایش غلظت نیکل پس از آستانه کاهش  $(MM^{-1})$ ،  $C_{S_{Ni}}$  غلظت آلاینده نیکل در خاک  $(MM^{-1})$  و  $C_{S_{Ni}}^*$  آستانه کاهش غلظت نیکل در خاک است  $(MM^{-1})$ . بر مبنای این مدل تا پیش از آستانه کاهش غلظت آلاینده نیکل در خاک  $(C_{S_{Ni}}^*)$  هیچ‌گونه کاهشی در عملکرد نسبی پدید نمی‌آید. لیکن با افزایش غلظت نیکل در خاک  $(C_{S_{Ni}})$ ، مقدار عملکرد نسبی به طور خطی کاهش می‌یابد.

چنانچه تابع کاهش را غیرخطی و از نوع سیگموئیدی در نظر بگیریم، تابع زیر را می‌توان بعنوان یک مدل غیرخطی پیشنهاد کرد (*van Genuchten and Hoffman, 1984*):

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Ni}(50)}} \right)^p}$$

(۲)

که در آن،  $C_{S_{Ni}(50)}$  غلظتی از آلاینده نیکل در خاک است که در آن عملکرد نسبی ۵۰ درصد کاهش می‌یابد ( $MM^{-1}$ ) و  $p$  ضریبی تجربی است که به خاک، گیاه و اقلیم وابسته است. انتظار بر این است که این ضریب برای گیاهان مختلف، متفاوت باشد.

اگر فرض شود که عملکرد نسبی گیاه تا رسیدن به غلظتی معین ( $C_{S_{Ni}}^*$ ) کاهش نیابد، آنگاه می‌توان با لحاظ کردن یک آستانه کاهش، مدل غیرخطی زیر را برای افزایش غلظت آلاینده نیکل در خاک پیشنهاد کرد:

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni}(50)}}{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni}(50)}} \right)^p}$$

(۳)

با الگوبرداری از مدل همایی و همکاران (Homaei *et al.*, 2002) می‌توان مدلی غیرخطی و دو آستانه‌ای برای کمی کردن واکنش گیاه به افزایش غلظت آلاینده نیکل در خاک ارائه کرد. مقدار  $C_{S_{Ni}(50)}$  با  $C_{S_{Ni}Max}$  جایگزین و معادله‌ای پیشنهاد شد که دارای دو آستانه ( $C_{S_{Ni}}^*$  و  $\alpha$ ) بود.

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{1}{1 + \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \left( \frac{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Ni}}^* - C_{S_{Ni}Max}} \right)^p}$$

(۴)

که در آن،  $C_{S_{Ni}Max}$  غلظتی از آلاینده نیکل است که در بیشتر از آن گیاه همچنان زنده است و در سطحی بسیار اندک به فعالیت حیاتی خود ادامه می‌دهد ( $MM^{-1}$ ).  $\alpha$  عملکرد نسبی در غلظت آستانه دوم  $C_{S_{Ni}Max}$  و  $p$  ضریبی تجربی است که به گیاه، خاک و اقلیم وابسته بوده و می‌توان آن را به صورت زیر تعریف کرد:

$$p = \frac{C_{S_{Ni}Max}}{C_{S_{Ni}Max} - C_{S_{Ni}}^*}$$

(۵)

از آنجایی که پاسخ گیاهان به افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک به صورت نمایی است. به همین دلیل، برای مدل‌سازی غلظت نسبی نیکل جذب شده توسط گیاه شاهی، مدل زیر که تابعی نمایی است، پیشنهاد شد:

$$\frac{C_{NiP}}{C_{NiP}^m} = a(1 - e^{-bC_{S_{Ni}}})$$

(۶)

که در آن،  $C_{NiP}$  غلظت نیکل در گیاه ( $MM^{-1}$ )،  $C_{NiP}^m$  بیشینه غلظت نیکل در گیاه ( $MM^{-1}$ )،  $C_{S_{Ni}}$  غلظت کل آلاینده نیکل در خاک و  $a$  و  $b$  دو ضریب تجربی هستند.

با ترکیب مناسب‌ترین مدل تغییرات عملکرد نسبی گیاه در سطوح مختلف غلظت آلودگی نیکل در خاک (به عنوان مثال رابطه ۲) و مدل تغییرات غلظت نسبی نیکل در ماده خشک گیاه (رابطه ۶)، مقدار پالایش سبز آلاینده نیکل از خاک به دست می‌آید.

$$PRC_{Ni} = C_{NiP}^m a(1 - e^{bC_{S_{Ni}}}) \frac{Y_m}{1 + \left( \frac{C_{S_{Ni}}}{C_{S_{Ni}(50)}} \right)^p}$$

(۷)

که در آن، بعد  $PRC_{Ni}$  از حاصل ضرب ابعاد  $C_{NiP}^m$  و  $Y_m$  بدست می‌آید.

### مواد و روش‌ها

به منظور آزمون مدل‌های پیشنهادی برای پالایش سبز آلاینده نیکل از خاک، آزمایشی گلخانه‌ای در خاکی با بافت لوم رسی، غیرآلوده به نیکل در گلدانهایی به ارتفاع ۳۰ و قطر ۲۲ سانتی‌متر اجراء شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش در جدول (۱) ارائه شده‌اند.

جدول ۱- برخی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش

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

سطح آلودگی نیکل با توجه به حد غلظت مجاز آن در خاک انتخاب شد، به گونه‌ای که دامنه صفر تا چند برابر غلظت مجاز را شامل شود. غلظت مجاز نیکل در این پژوهش ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در نظر گرفته شد (Cariny, 1995). بنابراین، سطوح غلظتی صفر، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک انتخاب شدند. سپس، با بهره‌گیری از نمک کلرید نیکل، خاک با غلظت‌های یاد شده آلوده و برای هر غلظت در پنج تکرار در گلدان ریخته شد. خاک‌های آلوده شده تا رطوبت ظرفیت زراعی آبیاری و ده هفته رها شدند تا بر هم‌کنش آلاینده‌ها و خاک تکوین یافته و شرایط آلودگی طبیعی‌تر شود. سپس بذرهای شاهی در گلدان‌ها کاشته شدند. بر اساس نتایج گزارش شده خانواده براسیکاسه در جذب و اندوزش کادمیم بسیار توانا هستند. از این رو، برای کمی‌کردن پالایش سبز این آلاینده، گیاه شاهی (*Lepidum sativum*) از خانواده براسیکاسه انتخاب شد.

با جوانه زدن بذرها، تعداد ۱۰ بوته قوی و سالم شاهی در هر گلدان نگهداری و بقیه بوته‌ها حذف شدند. همچنین رویه خاک با سنگریزه پوشانده شد تا مقدار تبخیر از سطح خاک گلدان کاهش یابد. برای جلوگیری از هرگونه تنش رطوبتی، گلدان‌ها هر روز توزین و با آب غیر شور و غیر آلوده تا رسیدن به رطوبت ظرفیت زراعی آبیاری شدند. در طول دوره آزمایش مراقبت‌های لازم (کنترل دمای گلخانه، سم پاشی بر علیه آفات، کوددهی بر اساس نتایج آزمون خاک و آبیاری به موقع) به عمل آمد.

گیاهان در سه تکرار برداشت و عملکرد آنها با استفاده از ترازوی دیجیتالی برای هر گلدان اندازه‌گیری شد. نمونه‌های گیاهی پس از برداشت سه بار با آب معمولی و دو بار با آب مقطر شسته و در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در آون خشک گردیدند. نمونه‌های خشک شده با استفاده از آسیاب برقی با محفظه استیل آسیاب شدند. سپس نمونه‌های آسیاب شده تا زمان نگهداری در پاکت کاغذی نگهداری شدند. نیکل گیاه با روش اکسیداسیون تر عصاره‌گیری شده و با دستگاه‌های جذب اتمی<sup>۱</sup> و پرتوسنجی نشری پلاسمایی جفت شده القایی<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شد. سپس مدل‌های پیشنهادی بر داده‌های جمع‌آوری شده از کارهای آزمایشگاهی و گلخانه‌ای برآزش داده شدند. پارامترهای لحاظ شده در این مدل‌ها با استفاده از روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا تعیین گردید.

1- Atomic Absorption Spectrometer, Shimadzu AA-670G

2- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Varian Vista-PRO

برای سنجش اعتبار مدل‌های پیشنهادی آماره‌های خطای بیشینه<sup>۱</sup> ME، ریشه میانگین مربعات خطا<sup>۲</sup> RMSE، ضریب تبیین<sup>۳</sup> CD، ضریب کارآیی مدل<sup>۴</sup> EF و ضریب مقادیر باقیمانده<sup>۵</sup> CRM محاسبه و مدل‌ها ارزیابی شدند:

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

(۸)

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

(۹)

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

(۱۰)

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

(۱۱)

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n P_i}{\sum_{i=1}^n O_i}$$

(۱۲)

که در آنها  $P_i$  مقادیر برآورد شده،  $O_i$  مقادیر اندازه‌گیری شده و  $n$  تعداد نمونه است. کمینه ME، RMSE و CD صفر است. مقدار ME نشان دهنده ناکارآمدی مدل است در حالی که مقدار RMSE نشان‌دهنده مقدار بیش برآوردی یا کم برآوردی مدل نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده است. آماره CD نسبت بین پراکنش مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار برای EF و  $R^2$  یک است. مقادیر<sup>۲</sup> EF و CRM می‌توانند منفی باشند. مقدار EF مقادیر برآورد شده را نسبت به مقدار میانگین اندازه‌گیری‌ها مقایسه می‌کند. مقدار منفی EF دلالت بر آن دارد که میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده تخمین بهتری را نسبت به مقادیر برآورد شده

1- Maximum Error

2- Root Mean Square Error

3- Coefficient of Determination

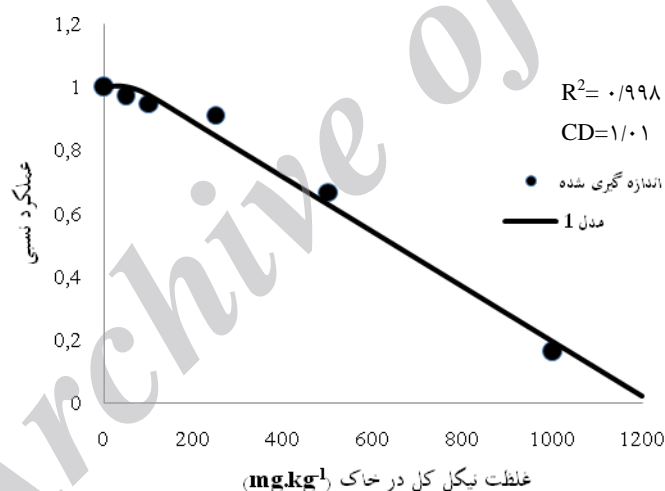
4 Modeling Efficiency

5 Coefficient of Residual Mass

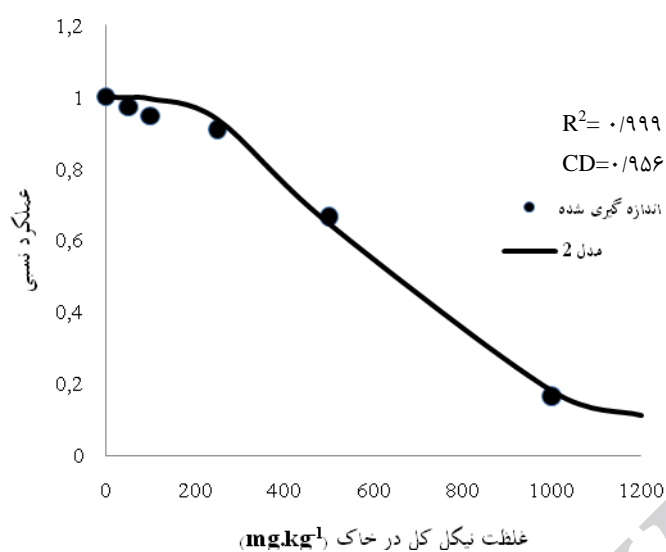
ارائه می‌دهند. CRM شاخصی برای سنجش تمایل مدل به تخمین بیشتر و یا کمتر از واقعیت است. CRM منفی بیانگر برآوردی بیشتر از واقعیت است. اگر تمامی داده‌های برآورد شده و اندازه‌گیری شده یکسان باشند، نتایج آماره‌ها به صورت  $R^2 = 1$ ،  $ME = 0$ ،  $RMSE = 0$ ،  $CD = 1$  و  $EF = 1$  و  $CRM = 0$  خواهد بود (Homaei et al., 2002).

### نتایج و بحث

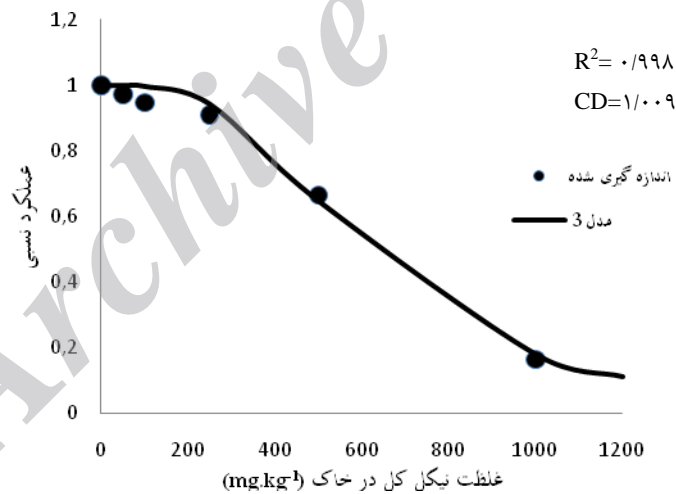
در شکل (۱) تغییرات عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده به عنوان تابعی از غلظت نیکل کل در خاک بر مبنای مدل خطی پیشنهادی (معادله ۱) نشان داده شده است. همچنین، مقایسه بین تغییرات عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده در سطوح مختلف غلظت نیکل کل در خاک بر مبنای مدل‌های کاهش غیرخطی (روابط ۲، ۳ و ۴) به ترتیب در شکل‌های (۲)، (۳) و (۴) نمایش داده شده است. همان گونه که این شکل‌ها به خوبی نشان می‌دهند مدل‌های پیشنهادی شده در تبیین تغییرات عملکرد نسبی شاهی در سطوح مختلف آلودگی نیکل کل کارایی بالایی دارند. از اینرو برای ارزیابی این مدل‌ها و انتخاب مناسب‌ترین آنها، از آماره‌های کمی  $ME$ ،  $CD$ ،  $RMSE$ ،  $EF$  و  $CRM$  استفاده شد. نتایج مربوط به مقادیر پارامترهای مختلف این مدل‌ها که با روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا برآورد شده در جدول (۲) ارائه شده است. همچنین نتایج ارزیابی کمی اعتبار مدل‌های کلان خطی و غیرخطی پیشنهادی برای برآورد عملکرد نسبی شاهی در سطوح مختلف آلودگی نیکل کل در جدول (۳) نشان داده شده است.



شکل ۱- مقایسه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده و برآورد شده بوسیله مدل خطی پیشنهادی

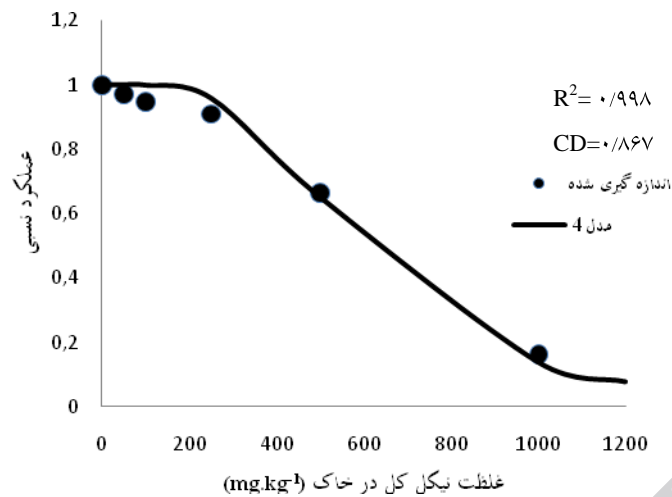


شکل ۲- مقایسه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده و برآورد شده بوسیله مدل پیشنهادی (۲)



شکل ۳- مقایسه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده و برآورد شده بوسیله مدل پیشنهادی (۳)





شکل ۴- مقایسه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده و برآورد شده بوسیله مدل پیشنهادی (۴)

جدول ۲- پارامترهای برآورد شده مدل‌های خطی (۱) و غیر خطی (۲، ۳ و ۴)

$R^2$	$\square$ (-)	p (-)	a (kg/mg)	$C_{S_{Ni}Max}$ (mg/kg)	$C_{S_{Ni}(50)}$ (mg/kg)	$C_{S_{Ni}}^*$ (mg/kg)	رابطه	آلاینده
۰/۹۹۸	-	-	۰/۰۰۰۸۷	-	-	۶۹/۸۰	۱	نیکل
۰/۹۹۹	-	۳/۰۷۴	-	-	۶۰۹/۳۷	-	۲	
۰/۹۹۸	-	۲/۹۸	-	-	۶۰۸/۳۷	۲۰	۳	
۰/۹۹۸	۰/۰۷۶	۳/۴۱	-	۱۲۱۹/۹	-	۲۰	۴	

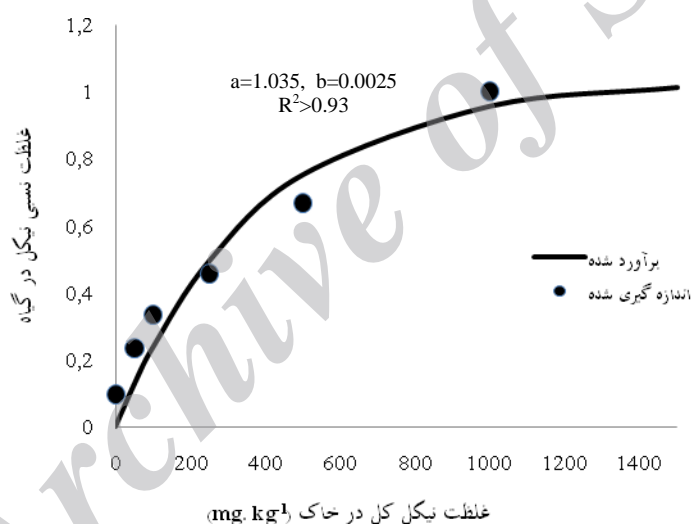
جدول ۳- آماره‌های محاسبه شده برای مقایسه مدل‌های خطی و غیر خطی پیشنهادی

$R^2$	CRM	ME	EF	CD	RMSE	رابطه	آلاینده
۰/۹۹۸	۰/۰۳۷	۰/۰۶۵	۰/۹۹۷	۱/۰۱	۴/۷۶	۱	نیکل
۰/۹۹۹	-۰/۰۲۲۵	۰/۰۴۹	۰/۹۹۹	۰/۹۵۶	۳/۶۱	۲	
۰/۹۹۸	-۰/۰۲۳۶	۰/۰۵۱	۰/۹۹۹	۱/۰۰۹	۳/۷۵	۳	
۰/۹۹۸	-۰/۰۲۰۰	۰/۰۵۲	۰/۹۸۷	۰/۸۶۷	۴/۳۱	۴	

مقایسه آماره‌های ارائه شده در جدول (۳) نشان می‌دهد که کارایی مدل غیرخطی (۲) در تبیین تغییرات عملکرد نسبی شاهی در سطوح مختلف آلودگی نیکل خاک بهتر از مدل‌های خطی (۱) و غیرخطی (۳) و (۴) است. زیرا علاوه بر اینکه کارایی مدل (۲) از دیگر مدل‌ها بالاتر است (هر چند ضریب کارایی مدل‌های (۲) و (۳) با هم برابر می‌باشد)، مقادیر ME و RMSE نیز برای این مدل کمتر است، در ضمن مقدار  $R^2$  آن نیز بالاتر است (گرچه این مقدار برای مدل (۲) اندکی از مدل (۳) بالاتر است). مقدار CRM منفی یا مثبت برای یک مدل، تمایل مدل را به بیش برآوردی و یا کم‌برآوردی اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد. مقدار CRM منفی برای مدل‌های (۲)، (۳) و (۴) و مقدار مثبت برای مدل (۱) نشان می‌دهد مقدار برآورد شده عملکرد نسبی شاهی به ترتیب بیشتر و کمتر از مقدار واقعی تخمین زده می‌شود.

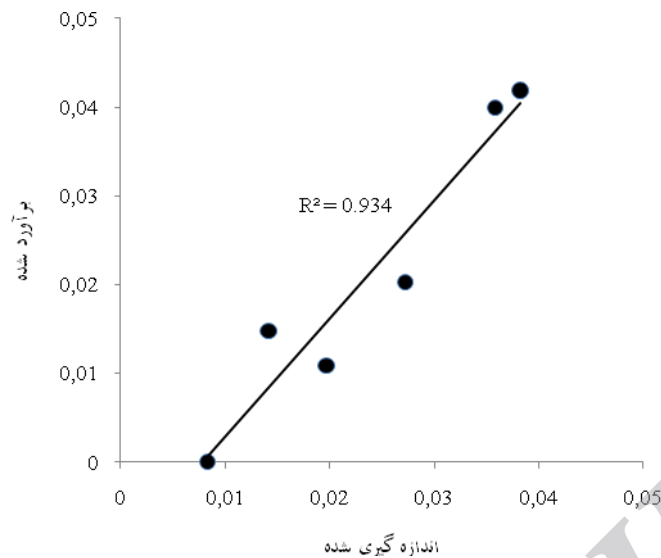
مقدار RMSE نشان می‌دهد که برآوردها نسبت به مقادیر اندازه‌گیری شده چه مقدار بیش برآوردی یا کم برآوردی دارند. بنابراین، از آنجایی که مقدار RMSE مدل (۲) کمتر از مدل‌های دیگر است، تخمین عملکرد نسبی برای شاهی در سطوح مختلف آلودگی خاک به وسیله مدل (۲) به مقادیر واقعی نزدیک‌تر است. مقدار کمتر ME کارایی بالای مدل را نشان می‌دهد. بنابراین، مقدار کمتر ME مدل (۲) نسبت به سایر مدل‌ها، مناسب‌تر بودن این مدل را نشان می‌دهد. بهترین مقدار CD برای مدل برابر یک می‌باشد. نزدیک بودن مقدار CD مدل (۲) به مقدار یک، کارایی بالای این مدل را نشان می‌دهد. بنابراین، آماره‌های ذکر شده در جدول (۳) بیانگر برتری مدل (۲) نسبت به دیگر مدل‌ها است. همچنین، افزون بر مشخصه‌های آماری ذکر شده در فوق، کمتر بودن پارامترهای مورد نیاز و آسانی دستیابی به آنها از نکات مهمی است که در انتخاب یک مدل باید مدنظر باشد. در این حالت، مدل (۲) نسبت به سایر مدل‌ها دارای پارامترهای کمتری است. بنابراین، بر پایه این نتایج، برای کمی کردن تغییرات عملکرد نسبی شاهی در سطوح مختلف آلودگی نیکیلی خاک معادله (۲) توصیه می‌شود.

سپس، مدل نمایی (۶) بر داده‌های اندازه‌گیری شده غلظت نسبی نیکل در ماده خشک گیاه شاهی برازش داده شد. با بهره‌گیری از روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا، مقدار ضرایب لحاظ شده در این معادله محاسبه شد. مقدار عددی a و b این مدل برای شاهی به ترتیب برابر با  $1/0.35$  و  $10^{-3} * 2/5$  بدست آمد. در شکل (۵)، مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر برآورد شده نیکل در ماده خشک گیاه شاهی با استفاده از معادله (۶) نشان داده شده است.



شکل ۵ غلظت نسبی نیکل در ماده خشک گیاه شاهی به عنوان تابعی از آلودگی نیکیلی خاک

شکل (۵) نشان می‌دهد، در سطوح مختلف آلودگی نیکیلی خاک، برآوردهای غلظت نسبی نیکل در ماده خشک گیاه شاهی با استفاده از مدل پیشنهادی (۶) همبستگی معنی‌داری با مقادیر اندازه‌گیری شده دارد ( $R^2 > 0/93$ ). بنابراین، از آنجا که رابطه (۲) عملکرد نسبی گیاه شاهی را در سطوح مختلف آلودگی نیکیلی خاک با همبستگی بالایی برآورد نمود ( $R^2 > 0/99$ )، و همچنین با عنایت به اینکه رابطه (۶)، غلظت نسبی نیکل را در ماده خشک این گیاه بخوبی پیش‌بینی کرد ( $R^2 > 0/93$ ). برای مدل‌سازی مقدار پالایش سبز آلاینده نیکل می‌توان از مدل پیشنهادی (۷) که خود از ترکیب این روابط بدست آمده بود، استفاده کرد. شکل (۶) مقادیر برآورد شده پالایش سبز آلاینده نیکل از خاک ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) توسط شاهی که از رابطه (۷) به دست آمده‌اند را در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن نشان می‌دهد.



شکل ۶ مقادیر برآورد شده پالایش سبز آلاینده نیکل از خاک ( $\text{kg. ha}^{-1}$ ) در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن

این شکل نشان می‌دهد برآورد مقدار نیکل پالوده شده از خاک توسط گیاه شاهی با استفاده از رابطه (۷)، سازگاری بالایی با مقادیر اندازه‌گیری شده دارد ( $R^2 > 0.93$ ). از اینرو، با استفاده از مدل ماکروسکوپیک پیشنهادی (رابطه ۷) می‌توان مقدار پالایش سبز نیکل را در خاک توسط گیاه شاهی بصورت قابل قبولی کمی کرد. در پایان، بر پایه نتایج حاصل از این پژوهش، امکان ارائه برآوردی نسبتاً دقیق از مقدار پالایش سبز نیکل توسط شاهی با بهره‌گیری از مدل پیشنهادی تغییرات عملکرد نسبی گیاه وجود دارد. این نتایج، با نتایج پژوهش خداوردی‌لو و همایی (۲۰۰۸) که مقدار پالایش سبز یک گونه شاهی (*Barbarea verna*) را با استفاده از مدل تغییرات عملکرد نسبی برآورد نمودند سازگاری دارد. این محققین، در پژوهش خود گزارش کردند مقدار پالایش سبز کادمیم توسط گونه‌ای شاهی (*Barbarea verna*) با استفاده از مدل تغییرات عملکرد نسبی، همبستگی معنی‌داری با مقادیر اندازه‌گیری شده دارد ( $R^2 = 0.93$ ).

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تلاش شد با بهره‌گیری از تابع کاهش عملکرد، پالایش سبز آلاینده نیکل توسط گیاه شاهی بصورت یک مدل ارائه شود. نتایج نشان داد با آنکه هر دو مدل پیشنهادی (۲) و (۳) می‌توانند عملکرد نسبی شاهی را در سطوح مختلف آلودگی نیکل خاک در سطح قابل قبولی پیش‌بینی نمایند؛ لیکن تخمین مدل (۲) به عملکرد واقعی نزدیک‌تر بوده و بدلیل برخورداری از تعداد پارامترهای کمتر، مدلی مناسب‌تر است. همچنین، نتایج نشان داد مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت نسبی آلاینده نیکل در ماده خشک شاهی، همبستگی بالایی با مقادیر برآورد شده به وسیله مدل (۶) دارد. افزون بر این، نتایج نشان داد که مدل ترکیبی پیشنهادی برای برآورد مقدار پالایش آلاینده نیکل از خاک کارآیی بالایی دارد.

## منابع

- Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Reeves, R. D. and Smith, J. A. C., 2000. Metal hyperaccumulator plants: A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted soils. In: They, N., Ban'uelos, G. and Vangronsveld, J. (Ed.) *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. pp. 87-105. Lewis Publisher, Boca Raton, FL.
- Boersma, L., McFarlane, C. and McCoy, E. L., 1988. Uptake of organic chemicals by plants: A theoretical model. *Soil Science*. 146, 403-417.
- Bramley, R. G. V. and Barrow, N. J., 1994. Differences in the cadmium content of some common Western-Australian pasture plants grown in a soil amended with cadmium - Describing the effects of level of cadmium supply. *Fertilizer Research*. 39, 113-122.
- Brennan, M. A. and Shelley, M. L., 1999. A model of the uptake, translocation, and accumulation of lead (Pb) by maize for the purpose of phytoextraction. *Ecological Engineering*. 12, 271-297.
- 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.
- Cariny, T., 1995. *The Re-use of Contaminated Land*. John Wiley and Sons Ltd. Publisher.
- 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.
- Chiy, P. C. and Phillips, C. J. C., 1999. Effects of sodium fertilizer on the distribution of trace elements, toxic metals and water-soluble carbohydrates in grass and clover fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 79, 2017-2024.
- Cunningham, S. D., Berti W. R. and Huang J. W., 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*. 13, 393-397.
- Dushenkov, V., Kumar, P. B. A. N., Motto H. and Raskin, I., 2002. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous stream. *Environmental Science and Technology*. 29, 123-138.
- Gracman, H., Vodnik, D., Velikinja-Bolta, S., Lestan, D., 2003. Ethylenediaminedissuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *Journal of Environmental Quality*. 32, 500-506.
- Homaee, M., Dirksen, C. and Feddes, R. A., 2002. Simulation of root water uptake. I. Non-uniform transient salinity stress. *Agricultural Water Management*. 57, 89-109.
- Jorgensen, S. E., 1988. Modeling the contamination of agriculture products by lead and cadmium. In: Marani, A. (Ed.) pp. 343-350. *Advances in Environmental Modeling*. Elsevier, Amsterdam.
- Kayser, A., Wenger, K., Keller, A., Attinger, W., Felix, H. R., Gupta, S.K. and Schulin, R., 2000. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd and Cu from calcareous soil: the use of NTA and sulfur amendments. *Environmental Science and Technology*. 34, 1778-1783.
- Khodaverdiloo, H. and Homaee, M., 2008. Modeling of cadmium and lead phytoextraction from contaminated soils. *Polish Journal of Soil Science*. 41, 149-162.
- Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V. M. H. and Raskin, I., 1995. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals. *Environmental Science and Technology*. 29, 1232-1238.
- Lindstrom, F. T., Boersma, L. and Yingjajaval, S., 1990. CTSPAC: Mathematical model for coupled transport of water, solutes and heat in soil-plant-atmosphere continuum: Mathematical theory and transport concepts. Oregon state University, Station bulletin, USA.
- Logan, T. J., Lindsay, B. J., Goins, L. E. and Ryan, J. A., 1997. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: Sludge rate response. *Journal of Environmental Quality*. 26, 534-550.

- Mass, E. V. and Hoffman, G. J., 1977. Crop salt tolerance-current assessment. *Journal of the Irrigation and Drainage Division*. 103, 115-134.
- McGrath, S. P. and Zhao, F. J., 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*. 14, 277-282.
- 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.
- Rengel, Z., 1993. Mechanistic simulation models of nutrient uptake: A review. *Plant and Soil*. 152, 161-173.
- Silberbush, M., 1996. Simulation of ion uptake from the soil. In: Waisel, Y., Eshel, A. and Kafkafi, U. (Ed.) *Plant Roots, The Hidden Half* (2nd ed.) pp. 643-658. Marcel Dekker, New York.
- Trapp, S., McFarlane, C. and Matthies, M., 1994. Model for uptake of xenobiotics into plants: validation with Bromacil experiments. *Environmental Toxicity and Chemistry*. 3, 413-422.
- Tudreau, L. and Phillips, C. J., 2004. Modeling Cadmium uptake and accumulation in plants. *Advances in Agronomy*. 84, 121-157.
- van Genuchten, M. Th. and Hoffman, G. J., 1984. Analysis of crop salt tolerance date. In: Shainberg, I. and Shalhevet J. (Ed.) *Soil Salinity under Irrigation: Process and Management*. *Ecological Studies*. 51. pp. 255-271. Springer-Verlag, New York.
- Verma, O., George, K. V., Singh, H. V., Singh, S. K., Juwarkar, A. and Singh, R. N., 2006. Modeling rhizofiltration: heavy-metal uptake by plant roots. *Environmental Modeling and Assessment*. 11, 387-394

Archive of SID

## Phytoremediation macroscopic modeling of Ni-polluted soil based on linear and non-linear reduction function

Masoud Davari and Mehdi Homaee

Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

### Abstract

Remediation of heavy metals polluted soils by physical and chemical methods requires large investments and complicated technologies. Phytoremediation is a relatively new technology that employs plants to decontaminate soils, water, sediments and atmosphere. This technology, compared to other technological approaches, is an environmental-friendly, easy to use and inexpensive method. Modeling Phytoremediation process is needed for further understanding the governing process and also to manage the contaminated soils. The objective of this study was to present a macroscopic phytoremediation model for of Ni-Polluted Soil. For this purpose, a new formulation was derived based on soil and plant responses to Ni pollutants. This approach assumes that relative yield reduction function can resemble the total Ni concentration in the soil. Combining the related functions of soil and plant responses to soil Ni concentrations, the phytoremediated amounts of Ni were predicted. In order to verify the proposed models, large quantities of soil was thoroughly polluted with Ni. After achieving soil and pollutants equilibrium, the contaminated soils were then carefully packed into pots. Upland Cress (*Lepidium sativum*) seeds were germinated in these pots. The Ni of soil samples and plant materials were extracted by 4M HNO<sub>3</sub> oxidation and wet oxidation methods, respectively. Ni concentrations in the soil extracts and plant digestion 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 reduction function followed a non-linear reduction trend. The results indicated that the proposed model for quantifying Ni concentration in plant can simulate the experimental data well ( $R^2 > 0.93$ ). The results also indicated that combining the non-linear relative yield reduction function and the proposed power model for Ni concentration in plant, provides a reasonable performance to predict Ni phytoremediation ( $R^2 > 0.93$ ).

**Keywords:** Environmental, Modelling, Nickel, Phytoremediation, Soil pollution.