

بررسی مدل‌های سینتیک حذف بیولوژیکی آلودگی نفتی خاک اطراف لوله‌های انتقال نفت توسط ری‌گراس

جهانگیر عابدی کوبایی^۱ الهام قاهری^۲ سید سعید اسلامیان^۳ هدی حسینی^۴

(دریافت ۹۱/۲/۳۰ پذیرش ۹۱/۱۰/۲۸)

چکیده

توسعه صنعتی قرن بیستم منجر به نابودی منابع موجود در محیط زیست از جمله هوا، آب و خاک شده است. در این راستا آلودگی خاک به مواد نفتی در کشورهایی که تولید کننده نفت هستند، توجه ویژه‌ای را می‌طلبد. پاک‌سازی محیط از آلاینده‌های نفتی بسیار پرهزینه و وقت‌گیر است. گیاه‌پالایی یا به عبارتی حذف بیولوژیکی آلاینده‌ها، یکی از روش‌های مؤثر و ارزان‌قیمت ولی زمان‌بر نسبت به سایر فناوری‌های پاک‌سازی است. در این پژوهش روند منحنی سینتیک زوال هیدروکربن‌های نفتی خاک‌های آلوده خوزستان مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور گیاه لولیم انتخاب و به منظور بررسی روند زوال درصد ترکیبات نفتی، پس از مرحله رشد رویشی با نمونه‌گیری از خاک محیط ریزوسفر هر ۱۰ روز یک‌بار، آنالیز درصد ترکیبات نفتی نمونه‌های خاک صورت گرفت. نتایج حاصل با سه مدل سینتیک درجه صفر، سینتیک درجه اول و مدل هیگوچی مورد برازش قرار گرفت. نتایج حاصل از برازش داده‌های آزمایش با مدل‌های یاد شده و مقادیر ضریب تعیین، نشان داد که بهترین برازش با مدل سینتیک درجه اول با ثابت سرعت واکنش و نیمه عمر ماده آلاینده به ترتیب ۰/۰۰۹۸ بر روز و ۷۱ روز صورت گرفته است. همچنین نتایج آزمایش‌های گیاه‌پالایی با استفاده از گیاه لولیم ۶۵ درصد کاهش ترکیبات نفتی خاک را طی مدت ۱۷ هفته نشان داد.

واژه‌های کلیدی: گیاه‌پالایی، آلودگی نفتی خاک، مدل سینتیک، ری‌گراس

Investigation the Kinetic Models of Biological Removal of Petroleum Contaminated Soil Around Oil Pipeline Using Ryegrass

J. Abedi Koupai¹ E. Ghaeheri²
S. S. Eslamian³ H. Hosseini⁴

(Received May 19, 2012 Accepted Jan. 17, 2013)

Abstract

The industrial revolution of the past century has resulted in significant damage to environmental resources such as air, water and soil. Petroleum contamination of soil is a serious problem throughout the oil producer countries. Remediation of petroleum contamination of soils is generally a slow and expensive process. Phytoremediation is a potentially less-damaging, cost-effective, but needs longer-term for remediation of contaminated land compared to the alternative methods. In this study the kinetics of petroleum hydrocarbon contaminated soils in Khuzestan were investigated. For this paper Ryegrass (*Lolium perenne*) plant selected and the decline of total petroleum hydrocarbon (TPH) was analyzed after growth stage, every 10 days up to 90 days. The results of TPH concentration was fitted with zero-order kinetic, first-order kinetic and Higuchi model. The result indicated that degradation of TPH with presence of plants as a function of time was well fitted with the first-order kinetic model. The first-order rate constants (K) and half-lives ($T_{1/2}$) for TPH degradation were 0.0098 1/day and 71 day; respectively. The results of phytoremediation showed that there were 65% decreases in TPH concentration with Ryegrass during the 17 weeks.

Keywords: Phytoremediation, Petroleum Contaminated Soil, Kinetic Models, Ryegrass.

1- Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Isfahan University. of Tech., Isfahan, (Corresponding Author) (+98 311) 3913433 koupai@cc.iut.ir
2- Grad. M.Sc. Student of Irrigation and Drainage, College of Agriculture, Isfahan University of Tech., Isfahan
3- Assoc. Prof. of Water Eng., College of Agriculture, Isfahan University. of Tech., Isfahan
4- Grad. M.Sc. Student of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Tech., Isfahan

۱- استاد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان (نویسنده مسئول) ۳۹۱۳۴۳۳ (+۳۱۱) koupai@cc.iut.ir
۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
۳- دانشیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
۴- دانشجوی کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

نموده است که کاشت گیاه می‌تواند نقش مهمی در پالایش زیستی ترکیبات شیمیایی آلی ایفا نماید [۱۵-۱۱]. گیاه پالایی یک فناوری نوظهور و سبز است که از گیاهان برای پالایش خاک، رسوبات و آبهای سطحی و زیرزمینی آلوده به فلزات سنگین، مواد آلی و ذرات رادیواکتیو استفاده می‌نماید [۱۶]. همچنین یک ابزار مؤثر، بدون اثرات جانبی و ارزان قیمت برای پالایش خاک است [۱۷]. این فن برای محلهایی که در عمق سطحی آلوده شده‌اند، زمین‌هایی که در وسعت زیاد آلوده شده‌اند، به طوری که استفاده از روشهای دیگر رفع آلودگی اقتصادی نیست، قابل کاربرد است و همچنین در مکان‌هایی که دارای سطح آلودگی کم با مواد نفتی هستند، مناسب است [۲]. گیاه پالایی همچنین می‌تواند برای پالایش برخی از عناصر از آب یا حتی هوا به کار رود [۹].

۲- مدل های ریاضی در پدیده گیاه پالایی

خاک به عنوان محیط مؤثری که می‌تواند با بهره‌گیری از فرایند جذب سطحی برخی از مواد آلی را در خود جذب نماید، در کاهش غلظت آلاینده‌های نفتی مؤثر است. مدل‌های مختلفی برای بررسی نرخ جذب خاک توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است که می‌توان از آن جمله به مدل‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ و ایزوترم جذب خطی اشاره نمود. لیکن، شایان ذکر است که پدیده جذب سطحی، به خودی خود قادر به کاهش غلظت آلاینده‌های آلی نخواهد بود و صرفاً در حرکت و نقل و انتقال جرم آلاینده تأخیر ایجاد می‌نماید [۱۸].

ترکیبات شیمیایی که به میزان زیادی در آب محلول‌اند، به عنوان مثال ترکیبات آبدوست ($\text{LogK}_{ow} < 0/5$)، به اندازه کافی توسط ریشه گیاهان جذب نشده و یا به صورت فعال از غشاء گیاه عبور نمی‌کنند. ترکیبات شیمیایی آبگریز ($\text{LogK}_{ow} > 3$) به سهولت درون گیاه منتقل نمی‌شوند، زیرا آنها به بافت غنی از چربی سطح ریشه می‌توانند متصل شوند؛ ترکیبات شیمیایی آلی نسبتاً هیدروفیلیک ($\text{LogK}_{ow} = 0/5 - 3$) به نحو مؤثری توسط گیاهان جذب می‌شوند. این ترکیبات شیمیایی شامل BTEX^4 ، حلالهای آلی کلره و ترکیبات شیمیایی زنجیری با زنجیره کوتاه هستند [۱۹].

۱-۲- مدل سینتیک درجه اول

مطابق روابط ۱ تا ۳ با استفاده از معادله سینتیک درجه اول می‌توان سرعت تجزیه آلاینده‌های خاک و زمان مورد نیاز برای واکنش را تخمین زد [۲۰]

$$k=U/y_0 \quad (1)$$

انقلاب صنعتی قرن گذشته، نتایج زیانباری را برای منابع طبیعی مانند هوا، آب و خاک به همراه داشته است. حفظ سلامتی نوع بشر به کیفیت محیط فیزیکی وابسته است [۱]. تغییر محیط زیست در حالت طبیعی به گونه‌ای است که تعادل آن برقرار می‌ماند و این تعادل را فقط تلاشهای غیر اصولی بشر در بهره‌برداری از منابع طبیعی برهم می‌زند و برهم‌زدن این تعادل باعث تغییرات نامطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هوا، آب و یا خاک می‌شود و در نتیجه سلامت و فعالیت انسان‌ها و دیگر موجودات زنده را به خطر می‌اندازد و باعث آلودگی آنها می‌شود. محیط آلوده، محیطی است که ظرفیت جذب آلودگی آن پشت سر گذاشته شده و در نتیجه دستخوش تغییرات اکولوژیکی نامطلوب شده است [۲].

هیدروکربن‌های نفتی یکی از رایج‌ترین آلاینده‌های آلی موجود در محیط و مضر برای اکثر موجودات است. آلاینده‌های متداول شامل هیدروکربن‌های نفتی^۱، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای^۲، آفت‌کش‌ها، حلال‌ها، فلزات و غیره هستند که تهدید ناشی از آنها بر روی سلامت انسان و اکوسیستم به خوبی به ثبت رسیده است [۳-۵]. آلودگی‌های نفتی یک پیامد اجتناب ناپذیر از افزایش سریع جمعیت و فرایند صنعتی شدن است [۶]. منابع مختلفی برای آلودگی TPH در خاکها وجود دارد که شامل استخراج پالایشگاهها، نقل و انتقال، عملیات خالص سازی و مصرف مواد نفتی است. به طور کلی پالایش TPH موجود از خاک، فرایند گران قیمت و کندی را طی می‌کند. این موضوع به ویژه در مورد اجزایی از ترکیبات نفتی که در مقابل تجزیه مقاومت می‌کنند، کاملاً صحیح است. برای مثال، اجزاء با وزن مولکولی بالا که از لجن پالایشگاه نفت باقی می‌ماند به سختی تجزیه می‌شوند [۷ و ۸].

یکی از کاربردهای جدید و رو به رشد بیوتکنولوژی محیط‌زیستی، پالایش زیستی است. فرم جدید و با سرعت رشد زیاد پالایش زیستی، گیاه پالایی^۳ است که در آن از گیاهان سبز و پوشش گیاهی مرتبط با آنها برای حذف، محدود کردن و یا سمیت‌زدایی آلاینده‌های محیط‌زیستی استفاده می‌شود [۹]. در اصل، گیاه پالایی به ابتکار انسان برای کمتر کردن آلودگی مکان‌های آلوده باز می‌گردد. در این روش به فنون پیشرفته مهندسی یا حفاری نیازی نیست؛ هر چند که ممکن است نیازمند استقرار یک جمعیت میکرب گیاه مناسب در مکان مورد نظر یا فناوریهای کشاورزی مانند کشت یا حاصلخیز کردن برای بهبود تجزیه طبیعی آلودگی باشد [۱۰]. گزارش‌هایی که در سالهای اخیر منتشر شده، مشخص

¹ Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)

² Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

³ Phytoremediation

⁴ Benzene Toluene Ethylbenzene Xylene

که در این رابطه

k ثابت واکنش درجه اول بر حسب یک بر روز، U سرعت تجزیه آلاینده بر حسب $g/kgday/k$ و y_0 میزان اولیه آلاینده بر حسب کیلوگرم بر کیلوگرم است.

$$y = y_0 \times e^{-kt} \quad (2)$$

که در این رابطه

y غلظت آلاینده باقیمانده بر حسب کیلوگرم بر کیلوگرم، y_0 غلظت آلاینده در زمان صفر بر حسب کیلوگرم بر کیلوگرم، k ثابت سرعت واکنش تجزیه بیولوژیکی درجه اول بر حسب یک بر روز و t زمان بر حسب روز است.

با توجه به رابطه ۲، اگر جرم آلاینده باقیمانده در هر زمان خاص در نظر گرفته شود، زمان مورد نیاز برای تجزیه آلاینده از رابطه زیر به دست می آید

$$t = -(\ln(y/y_0))/k \quad (3)$$

ژو و همکاران، اثر برخی کودهای با رهش کند شونده را بر تجزیه بیولوژیکی ترکیبات آروماتیکی حلقوی در رسوبات آلوده به مواد نفتی مورد بررسی قرار داده اند. نتایج آزمایش نشان داده است که روند سینتیکی تجزیه ترکیبات TPH، تابع معادله درجه اول است و ثابت سرعت این معادله، برابر $0.18/0$ بر روز به دست آمد که در مقایسه با تیمار بدون کود سرعت تجزیه به میزان $2/5$ برابر افزایش یافته بود [۲۱].

در ادامه به برخی مطالعات انجام شده در زمینه بررسی سینتیکی تجزیه بیولوژیکی هیدروکربن های نفتی در محل های آلوده با پوشش گیاهی در مقایسه با محل های بدون پوشش گیاهی اشاره شده است (جدول ۱). در تمامی این تحقیقات سرعت تجزیه ترکیبات TPH در محل های با پوشش گیاهی (K_{phyto}) در مقایسه با بدون پوشش گیاهی (K) افزایش داشته است. این موضوع، تاییدی بر روش گیاه پالایی به عنوان یک روش مناسب در تجزیه هیدروکربن های نفتی است.

۲-۲- مدل سینتیکی درجه صفر

در مدل سینتیکی درجه صفر، مقدار آلاینده تجزیه شده در مقابل زمان رسم می شود

$$y = kt \quad (4)$$

که در این رابطه

y مقدار آلاینده تجزیه شده بر حسب کیلوگرم بر گرم، k ثابت واکنش بر حسب یک بر روز و t زمان بر حسب روز است.

۲-۳- مدل هیگوچی

در مدل هیگوچی مقدار آلاینده تجزیه شده در مقابل ریشه دوم زمان رسم می شود

$$y = kt^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

که در این رابطه

y مقدار آلاینده تجزیه شده بر حسب کیلوگرم بر کیلوگرم، k ثابت واکنش بر حسب یک بر روز و t زمان بر حسب روز است.

۳- مواد و روشها

در این پژوهش، از خاک آلوده به مواد نفتی منطقه اهواز و از عمق صفر تا ۳۰ سانتی متری در زیر لوله های انتقال نفت استفاده شد. خاک مورد نظر بعد از انتقال به دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان، در مجاورت هوا خشک شد و برای آماده سازی تیمارها از الک ۴ میلی متری عبور داده شد. سپس برای اطمینان از همگن بودن آلودگی، خاک مورد نظر به مدت سه هفته نگهداری شد و در این مدت، هر سه روز یکبار در حد ظرفیت زراعی آبیاری و به وسیله بیلچه دستی کاملاً زیر و رو و مخلوط شد.

۳-۱- تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

پس از عبور خاک از الک ۲ میلی متری، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن به صورت زیر اندازه گیری شد (جدول ۲):

بافت خاک به روش هیدرومتری؛ قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع به وسیله دستگاه هدایت سنج مدل ۶۴۴؛ واکنش خاک در گل اشباع با pH متر مدل ۶۲۰؛ فسفر قابل جذب به روش السن؛ پتاسیم قابل جذب به روش عصاره گیری با استات آمونیوم و قرائت با دستگاه فلاسیم فتومتر و روش فلاسیم فتومتری؛ کلسیم و منیزیم به روش تیترومتری؛ نیتروژن کل به روش کلدال؛ مواد آلی به روش والکلی و بلاک و آهک به روش تیتراسیون با سود [۲۵-۱۲].

به منظور تعیین غلظت کل هیدروکربن های نفتی در خاک، عصاره گیری به روش سوکسله با نسبت مساوی ان - هگزان و دی کلرومتان انجام شد [۲۶]. این روش نسبت به سایر روش های عصاره گیری مانند اولتراسونیک و سوپر کرایتیکال هزینه کمتری داشته و دقت آن نیز قابل قبول است.

۳-۲- بررسی روند سینتیکی گیاه پالایی

به منظور بررسی روند سینتیکی گیاه پالایی، حدود ۳ کیلوگرم از خاک آلوده در هر گلدان ریخته شد، بذر گیاه ری گراس دائمی (لولیم) در سطح گلدان ها کشت شد و پس از دو هفته به منظور یکسان سازی تعداد گیاهچه در هر گلدان تنک شد. آبیاری در طول

جدول ۱- تجزیه سینتیکی هیدروکربن های نفتی محاسبه شده در مطالعات مختلف

نوع آلاینده	میزان آلاینده	K (1/day)	K _{phyto} (1/day)	مرجع
نفت خام نامشخص	۸۵۹۱ mg/kg	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۹	[۱۷]
لجن نفتی کهنه	۱۰۸۰۰ mg/kg	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۱۵	[۱۸]
سوخت دیزل	۶۴۰۰ mg TPH/kg	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۰۹	[۳]
لجن نفتی کهنه	۴۸۸۰۰ mg TPH/kg	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۲۱	[۲۷]

جدول ۲- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

TPH (درصد)	رس (درصد)	سیلت (درصد)	شن (درصد)	بافت خاک	ECe (dS/m)	pH	مواد آلی (درصد)
۲/۵۳	۳۴	۲۹	۳۷	CL	۱۵/۵	۷/۶	۰/۷۹
نیترژن (درصد)	CEC (meq/100gr)	SAR	فسفر (mg/kg)	پتاسیم (mg/kg)	آهک (درصد)	گچ (درصد)	
۰/۰۵	۳۷/۶	۵۵/۱۶	۷/۸	۳۸۵	۴۱	۱/۳۵	

از نرم افزار Curve Expert 1.3 رسم شد. سپس نمودار حاصل با سه مدل سینتیک درجه صفر، سینتیک درجه اول و مدل هیگچی مورد برازش قرار گرفت (شکل ۱).

نتایج آزمایش های گیاه پالایی، ۶۵ درصد کاهش TPH را در خاکهای آلوده منطقه اهواز طی مدت ۱۷ هفته، با استفاده از گیاه لولیم نشان می دهد. گانتر و همکاران نیز تعداد و فعالیت میکربی بیشتری را با افزایش تجزیه آلودگی هیدروکربنی در خاک کشت شده با ری گراس دایمی، در مقایسه با خاک بدون کشت، پیدا کرده اند. آنها اعلام نموده اند که ریشه های گیاه رشد میکربی را تحریک کرده و باعث افزایش حذف ترکیبات هیدروکربنی می شود [۲۷]. گیاهان از طریق ترشحات ریشه به عنوان منبع کربن و انرژی، مواد غذایی و آنزیم ها و گاهی اوقات اکسیژن را برای جامعه میکربی در ناحیه ریزوسفر تهیه می کنند [۱۳ و ۲۸].

نتایج حاصل از برازش داده های آزمایش با مدل های یاد شده و مقادیر ضریب تعیین نشان می دهد که بهترین برازش با مدل سینتیک درجه اول صورت گرفته است (جدول ۴). همانگونه که مدینسکی و ولنتاین، نیز اشاره کرده اند فرایندهای پالایش در سیستم های بیولوژیکی می تواند به وسیله این مدل توضیح داده شود [۲۹]. براساس مطالعات ونوسا نیز سینتیک تجزیه ترکیبات نفتی تابع معادله درجه اول می باشد [۳۰].

مدت کشت که ۱۷ هفته به طول انجامید، در حد ظرفیت زراعی انجام شد. به منظور بررسی روند سینتیکی کاهش TPH خاک پس از مرحله رشد رویشی گیاه (۴۰ روز)، با نمونه گیری از خاک محیط اطراف ریشه به صورت هر ۱۰ روز یکبار، آنالیز TPH نمونه های خاک صورت گرفت. به این صورت که نمونه های خاک به میزان تقریبی ۱۰ گرم در روزهای ۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ از محیط اطراف ریشه گیاه برداشت شد.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی روند تجزیه آلاینده های نفتی خاک با استفاده از مدل های سینتیک

با توجه به طولانی بودن فرایند گیاه پالایی که یکی از مهم ترین معایب این روش محسوب می شود، استفاده از مدل های مناسب برای شبیه سازی فرایند و همچنین محاسبه زمان لازم به منظور پالایش خاک و رسیدن به حد مطلوب ضروری است. به همین منظور سه مدل سینتیک درجه صفر (تابع خطی)، سینتیک درجه اول (تابع نمایی) و مدل هیگچی (تابع توانی) انتخاب و با داده های جمع آوری شده، برازش داده شد.

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز TPH در دوره های زمانی مشخص (جدول ۳)، نمودار سینتیکی کاهش TPH خاک با استفاده

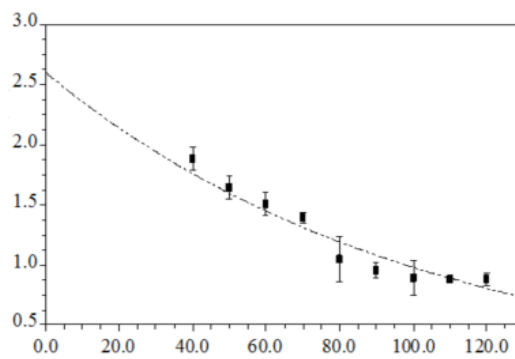
جدول ۳- داده های جمع آوری شده از محیط اطراف ریشه گیاه لولیم

زمان	۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
درصد نفت باقیمانده	۲/۵۳ ± ۰/۱۱۶	۱/۸۹ ± ۰/۱۰۲	۱/۶۴ ± ۰/۱۰۱	۱/۵۰ ± ۰/۰۹۷	۱/۳۹ ± ۰/۰۵۱
زمان	۸۰	۹۰	۱۰	۱۱۰	۱۲۰
درصد نفت باقیمانده	۱/۰۵ ± ۰/۱۹۲	۰/۹۵ ± ۰/۰۶۵	۰/۹۰ ± ۰/۱۵	۰/۸۹ ± ۰/۰۱۹	۰/۸۸ ± ۰/۰۵۳

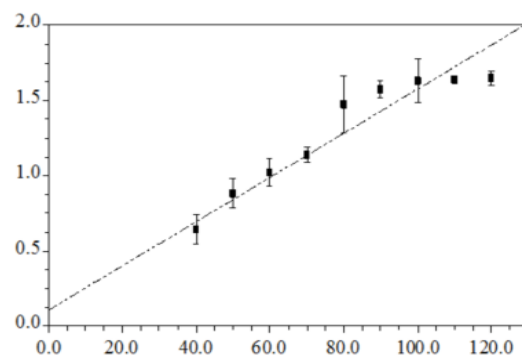
* ± انحراف معیار

مقادیر k ، ثابت سرعت واکنش و $t_{1/2}$ ، نیمه عمر ماده آلاینده در مدل سینتیک درجه اول به ترتیب $0/0098$ بر روز و 71 روز به دست آمد. با استفاده از مدل سینتیک درجه اول که بهترین انتخاب از میان سه مدل انتخابی به منظور شبیه سازی فرایند پالایش خاکهای مورد آزمایش است، اگر طول مدت پروژه های گیاه پالایی به طور متوسط دو سال در نظر گرفته شود، در پایان این مدت درصد TPH باقیمانده در خاک، به مقدار $0/02$ درصد می رسد. احتمالاً زمان پالایش به طور عملی، کمتر از این مدت به طول می انجامد و این در صورتی است که زیر و رو کردن خاک به وسیله شخم زدن به منظور هوادهی قبل از کاشت و کوددهی و مبارزه با آفات طی مدت اجرای طرحهای گیاه پالایی به خوبی انجام گیرد. تحقیقات نشان می دهد که سیستم های گیاه پالایی ترکیب شده با روشهای مختلف مانند لند فارمینگ و تصفیه میکروبی، محدودیت های کاربرد این روش را برطرف کرده است [31].

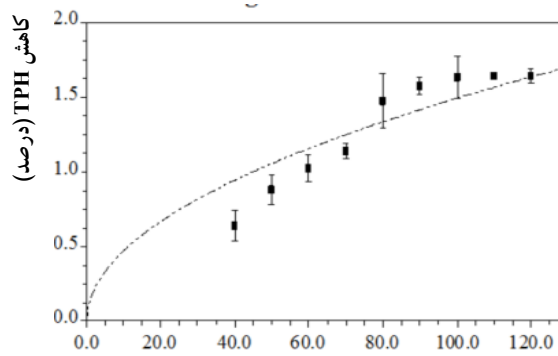
ها تکنیسون و همکاران نیز، در مطالعاتی مشابه نشان داده اند که زمان کافی برای استقرار و رشد گیاه در خاک آلوده به عنوان فاکتوری مهم در فرایند گیاه پالایی محسوب می شود. در آزمایش ها آنها که در شرایط گلخانه ای انجام شد، با کاشت گیاهان برموداگراس و فستوکا در خاک آلوده به لجن نفتی، بررسی اثر پوشش گیاهی و مقادیر مختلف کودهای از ته و فسفره در تجزیه لجن های نفتی، دریافتند که گیاه برموداگراس در شش ماه اول آزمایش، به میزان 49 درصد، مقدار کل هیدروکربن های نفتی را کاهش داده و در شش ماه دوم آزمایش، این میزان به 65 درصد برای برموداگراس، 62 درصد برای فسکیو رسید. آنها گیاه پالایی را به عنوان یک روش مفید برای حذف هیدروکربن های نفتی در خاک معرفی کرده اند، به شرط آنکه زمان لازم و کافی برای استقرار و رشد گیاه در خاک و تجزیه بیولوژیک فراهم شود [32]. رضایی نیز در بررسی تجزیه TPH در ریزوسفر گیاه شمعدانی به این نتیجه رسید که این روند از یک مدل سینتیک درجه اول با ضریب همبستگی $0/934$ پیروی می کند و مقدار ثابت واکنش را نیز $0/007$ بر روز به دست آورد. کراتز و همکاران، با کاشت گیاه برموداگراس در خاک آلوده به



کاهش TPH (درصد)



زمان (روز) (ب)



زمان (روز) (ج)

شکل ۱- داده های آزمایش همراه با منحنی های برازش داده شده. الف) منحنی سینتیک درجه اول، ب) منحنی سینتیک درجه صفر و ج) منحنی هیگوشی

جدول ۴ - توابع و مقادیر k در مدل های مختلف

مدل	سینتیک درجه اول	سینتیک درجه صفر	هیگوشی
تابع	$y = 2.602 \times e^{-0.0098t}$	$y = 0.015t \times 0.109$	$y = 0.1492 t^{\frac{1}{2}}$
ضریب تعیین	$0/97$	$0/949$	$0/918$
خطای استاندارد	$0/101$	$0/131$	$0/157$

گزارش داده‌اند، سینتیک تجزیه TPH از یک الگوی دوفازی پیروی می‌کند. آنها با انجام یک آزمایش ۲۰۰ روزه فرایند تخریب زیستی خاک‌های آلوده به نفت سفید را مورد بررسی قرار دادند [۳۵].

۵- نتیجه گیری

داده‌های آزمایشی، حاکی از بیان این مطلب بود که سینتیک کاهش TPH، تابع معادله درجه اول است، به طوری که در ۴۵ روز اول آزمایش، سرعت تجزیه TPH افزایش یافته، ولی پس از ۹۰ روز از آزمایش، شتاب تجزیه ترکیبات آلاینده کاهش یافت. چندین فاکتور از جمله کاهش قابلیت دسترسی زیستی ترکیبات PAH، افزایش سمیت متابولیت‌های ناشی از تجزیه PAH، افزایش ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه زیستی در این امر دخیل است. روند تجزیه آلاینده‌های هیدروکربنی با مدل سینتیک درجه اول بیشترین مطابقت را داشت و مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) و نیمه عمر ماده آلاینده ($t_{1/2}$) در مدل به ترتیب ۰/۰۰۹۸ بر روز و ۷۱ روز به دست آمد. همچنین، نتایج ۶۵ درصد کاهش TPH را در خاکهای آلوده منطقه اهواز طی مدت ۱۷ هفته، با استفاده از گیاه لولیم نشان داد.

پایرن، در دو غلظت صفر و ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، به این نتیجه رسیده‌اند که تجزیه پایرن از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند. تجزیه پایرن در خاک ریزوسفر برموداگراس، به طور معنی‌داری بیشتر از خاک خارج از محیط ریزوسفری و شاهد بدون کشت به دست آمد و ثابت سرعت واکنش در این سه محیط به ترتیب ۰/۰۸۲، ۰/۰۵ و ۰/۰۵۲ بر روز محاسبه شد که اختلاف آماری معنی‌داری بین دو عدد آخر مشاهده نشد [۳۳].

گائو و همکاران نیز، مشاهده کرده‌اند که پالایش فناترن و پایرن از آب، به خوبی با مدل سینتیک درجه اول، هماهنگی دارد. مقادیر k (ثابت سرعت واکنش) فناترن و پایرن در حضور لولیم به ترتیب ۱۶/۷ تا ۵۰ درصد و ۴۷/۱ تا ۱۰۸ درصد بیشتر از تیمار بدون گیاه بود. همین طور مقادیر $t_{1/2}$ (نیمه عمر ماده آلاینده) ۱۴/۳ تا ۳۳/۴ و ۳۲ تا ۵۲ درصد کمتر از شاهد بود [۳۴].

بررسی روند تجزیه آلاینده در طی زمان، در بررسی روند سینتیکی در این طرح، نشان می‌دهد که سرعت تجزیه در ۷۰ روز اول سریع است ولی پس از گذشت ۸۰ روز سرعت تجزیه کاهش می‌یابد به طوری که در انتهای دوره، سرعت تجزیه به مقدار ثابتی می‌رسد. همانطور که ویناس و همکاران، نیز در مطالعاتی مشابه

۶- مراجع

- Riaz, A., Batool, Z., Younas, A., and Abid, L. (2002). "Green areas source of healthy environmental for people and value addition to property." *Int. J. Agric. Biol.*, 4, 478-481.
- Abedi-Koupai, J., Vossoughi-Shavari, M., Yaghmaei, S., Borghei, M., and Ezzatian, R. (2007). "The effects of microbial population on phytoremediation of petroleum contaminated soils using tall fescue." *Int. J. Agric. Biol.*, 9, 242-246.
- Anonymous. (2001). "Salt contamination assessment and remediation guidelines." <<http://environment.gov.ab.ca/info/library/6144.pdf>> (May 2011).
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (2001). "Canada-wide standards for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil." <http://www.ccme.ca/assets/pdf/phc_standard_1.0_e.pdf> (May 2011).
- Meagher, R. B. (2000). "Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants." *Curr. Opin. Plant Biol.*, 3, 153-162.
- Zakia, D. P., Kathrin M., and Schwab, A. (2005). "Assessment of contaminant lability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impact soil." *Environ. Pollut.*, 137, 187-197.
- McNicol, D. M., and Baweja, A. S. (1995). *Bioremediation of petroleum-contaminated soils: An innovative, environmentally friendly technology*, Ottawa, Ont: Environment Canada.
- U.S. EPA. (2000). *Introduction to Phytoremediation*, EPA/600/R-99/107, Office of Research and Development, Washington, DC.
- Abedi-Koupai, J., and Asadkazemi, J. (2006). "Effects of a hydrophilic polymer on the field performance of an ornamental plant (*Cupressus arizonica*) under reduced irrigation regimes." *J. Iran. Poly.*, 15, 715-725.
- Frcik, C. M., Farrell, R. E., and Germida, J. J., (1999). "Assessment of *phytoremediation as an in-situ* technique for cleaning oil-contaminated site." Calgary, Canada, Petroleum Technology Alliance of Canada.
- Baldwin, I. L. (1992). "Modifications of the soil flora induced by application of crude petroleum." *Soil Sci.*, 14, 465-477.
- Ferro, A. M., Sims, R. C., and Bugbee, B. (1994). "Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil." *J. Environ. Qual.*, 23, 272-279.
- Reilley, K., Banks, M. K., and Schwab, A. P. (1996). "Organic chemicals in the environment: Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere." *J. Environ. Qual.*, 25, 212-219.

- 14- Kasraian, A., Karimian, N., and Pazira, E. (2012). "Effect of sulfur application on spinach phytoremediation process of cadmium in contaminated calcareous soils." *J. of Water and Wastewater*, 82, 52-58. (In Persian)
- 15- Fallahi, F., Ayati, B., and Ganjidoust, H. (2012). "Lab scale study of nitrate removal by phytoremediation." *J. of Water and Wastewater*, 81, 57-65. (In Persian)
- 16- Pradhan, S. P., Conrad, J. R., Paterek, J. R., and Srivastava, V. J. (1998). "Potential of phytoremediation for treatment of PAHs in soil at MGP sites." *J. Soil Contam.*, 7, 467-480.
- 17- Wiltse, C. C., Rooney, W. L., Chon, Z., Schwab, A. P., and Banks, M. K. (1998). "Greenhouse evaluation of agronomic and crude oil phytoremediation potential among alfalfa genotypes." *J. Environ. Qual.*, 27, 167-173.
- 18- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C. J., and Wilson, J. T. (1999). *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*, John Wiley and Sons, New York, USA.
- 19- Schnoor, J. L., Licht, L. A., McCutcheon, S. C., Wolf, N. L., and Carrier, L. H. (1995). "Phytoremediation of organic and nutrient contaminants." *Environ. Sci. Technol.*, 29, 318-323.
- 20- Schnoor, J. L. (1997). "Phytoremediation." The University of Iowa, Department of Civil and Environmental Engineering and Center for Global and Regional Environmental Research. <<http://www.gwrtac.org>. (May, 2011)
- 21- Xu, R., Lau, N. L. A., Ng, K. L., and Obbard, J. P. (2004). "Application of slow-release fertilizer for oil bioremediation in beach sediment." *J. Environ. Qual.*, 33, 1210-1216.
- 22- Klute, A. (1986). *Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods*, American Society of Agronomy, USA.
- 23- Rhoades, J. D. (1996). "Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids." Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of soil analysis*. Part 3, Chemical Methods, SSSA, Madison, WI.
- 24- Thomas, G. W. (1996). "Soil pH and soil acidity." Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of soil analysis*, Chemical Methods, SSSA, Madison, WI.
- 25- Emami, A. (1996). *The methods of plant analysis*, Soil and Water Research Institute, Publication No. 982, Vol. 1.
- 26- Christopher, S. H., Marsden, P. J., and Sharleff, A. S. (1988). *Evaluation of methods 3540 (Soxhlet) and 3550 (Sonication) for evaluation of appendix IX analyses from solid samples*, S-CUBED, Report for EPA Contract 68-03-33-75, Work Assignment No.03, Document No. SSS-R-88-9436.
- 27- Cunningham, S. D., Anderson, T. A., Schwab, A. P., and Hsu, F. C. (1996). "Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants." *Adv. Agron*, 56, 55-114.
- 28- Gunther, T., Dornberger, U., and Frische, W. (1996). "Effect of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil." *Chemosphere*, 33, 203-215.
- 29- Medinsky, M. A., and Valentine, J. L. (2003). "Toxico-kinetics." Klassen, C.D., and Watkins, J.B. III (Eds.), *Essentials of Toxicology*, McGraw-Hill, New York.
- 30- Venosa, A. D., Suidan, M. T., King, D., and Wrenn, B. A. (1997). "Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach." *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 18,131-139.
- 31- Huang, X. D., El-Alawi, Y., Penrose, D., Glick, B. R., and Greenberg, B. M. (2004). "A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils." *Environ. Pollut.*, 130, 465-476.
- 32- Hutchinson, S. L., Banks, M. K., and Schwab, A. P. (2001). "Phytoremediation of aged petroleum sludge: Effect of inorganic fertilizer." *J. Environ. Qual.*, 30, 395-403.
- 33- Krutz, L. J., Beyrouthy, C. A., Gentry, T. J., Wolf, D. C., and Reynolds, C. M. (2005). "Selective enrichment of a pyrene degrader population and enhanced pyrene degradation in Bermuda grass rhizosphere." *Biol. Fertil. Soils.*, 41, 359-364.
- 34- Gao, Y., Ling, W., and Wong, M. H. (2006). "Plant-accelerated dissipation of phenanthrene and pyrene from water in the presence of a nonionic-surfactant." *Chemosphere*, 63, 1560-1567.
- 35- Vinas, M., Sabate, J., Espuny, M. J., and Solanas, A. M. (2005). "Bacterial community dynamics and polycyclic aromatics hydrocarbon degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 7008-7018.