

## مدل‌سازی زمان پالایش نیکل از خاک آلوده

جهانگیر عابدی کوپایی<sup>۱\*</sup>، سید سعید اسلامیان<sup>۲</sup>، سید یحیی هاشمی نژاد<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۷/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۱۷

### چکیده

موضوع پالایش فلزات سنگین به دلیل خطرات زیست‌محیطی آن‌ها، در دهه‌های اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در میان روش‌های مختلف پالایش، گیاه پالایی یا به عبارتی اندوزش فلزات در گیاهان، یکی از روش‌های قابل اطمینان و کم هزینه می‌باشد. لیکن می‌بایست کارایی این فناوری با مدل‌های ریاضی ارزیابی گردد. هدف از این پژوهش ارائه مدلی ساده برای برآورد زمان پالایش نیکل از خاک به وسیله گیاه ریحان بود. بدین منظور هم‌دماهای جذب سطحی خاک برای بررسی رفتار خاک در برابر آلاینده در نظر گرفته شده و با ترکیب آن با تغییرات نرخ پالایش آلاینده، مدلی برای برآورد زمان پالایش آلاینده به وسیله گیاه پیشنهاد شد. برای ارزیابی مدل، خاک با سطوح مختلفی از آلاینده نیکل آلوده شد. با توجه به غلظت مجاز نیکل در خاک (۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، غلظت‌های ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰ و ۱۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم نیکل در خاک برای آزمایش در نظر گرفته شد. جهت آلوده کردن خاک از نمک نیترات نیکل استفاده شد. سپس با پر کردن گلدان‌ها با خاک‌های آلوده بذر ریحان (*Ocimum tenuiflorum L*) در آن‌ها کشت گردید. گیاه در چهار نوبت (پس از دو هفته هر چهارده روز یک‌بار) برداشت شد. در هر مرحله از برداشت، غلظت کل نیکل در نمونه‌های خاک و گیاه و غلظت محلول خاک اندازه‌گیری شد. در پایان کارایی مدل‌ها با آماره‌های ریاضی آزموده شد. نتایج نشان داد که مدل‌های فروندلیچ ( $R^2=0/93$ ) و خطی ( $R^2=0/91$ ) برای پیش‌بینی هم‌دمای جذب سطحی نیکل در خاک دارای کارایی بالایی بودند. همچنین نتایج نشان داد که نرخ پالایش نیکل به وسیله گیاه ریحان تابع مرتبه صفر از غلظت آن در خاک بود. مقایسه زمان محاسباتی و اندازه‌گیری شده برای پالایش نیکل به وسیله گیاه، حاکی از کارایی بالای مدل‌های پیشنهادی ( $R^2=0/92$ ) برای برآورد زمان پالایش نیکل از خاک بود.

واژه‌های کلیدی: گیاه‌پالایی، نیکل، هم‌دماهای جذب سطحی خاک، نرخ پالایش، مدل‌سازی

می‌رسد (Glick, 2003).

### مقدمه

گیاه پالایی که طی آن از گیاهان برای جذب فلزات از خاک و انتقال آن‌ها به شاخساره قابل برداشت گیاه استفاده می‌شود، یکی از روش‌های کم‌هزینه، سازگار با محیط زیست و اطمینان بخش نسبت به سایر فناوری‌های پاک‌سازی است (Juang et al., 2011). برتری این فناوری در این است که هر گیاه زنده شبیه پمپی خورشیدی است که می‌تواند برخی عناصر را از محیط جذب کرده و در خود ذخیره کند اما این روش وقت‌گیر بوده و پالایش منطقه آلوده ممکن است بیش از چندین سال طول بکشد. بنابراین جهت ارزیابی اقتصادی این روش ارائه روش‌های محاسباتی که به طور دقیق، زمان لازم برای کاهش آلاینده به یک سطح قابل قبول را برآورد کند، مهم به نظر می‌رسد. بررسی منابع نشان می‌دهد که تاکنون چندین مدل تجربی و مکانستیک برای کمی کردن این فناوری توسط محققین ارائه شده است که بر اساس پارامترهای خاک و گیاه مثل ضریب پخشیدگی یون‌ها در محلول خاک، هندسه ریشه‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب یون به وسیله ریشه‌ها بنا نهاده شده‌اند، که اندازه‌گیری آنها سخت می‌باشد (Mathur, 2004, Mathur and Yadav., 2009, Verma

فرایندهای صنعتی شدن و شهرنشینی در طی چند دهه گذشته آلودگی محیط زیست را به وسیله گستره‌ای از مواد شیمیایی در پی داشته و سلامت انسان و موجودات زنده را با خطر مواجه ساخته است. در میان آلاینده‌های شیمیایی فلزات سنگین به لحاظ تأثیرات اکولوژیک، بیولوژیک و بهداشتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند (صلحی، ۱۳۸۴). لذا با توجه به خطرات زیست‌محیطی فلزات سنگین، موضوع پالایش آن‌ها در دهه‌های اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است.

از آنجا که روش‌های فیزیکی و شیمیایی پاک‌سازی خاک‌های آلوده بسیار پرهزینه و دشوار بوده و در پایان موجب آلودگی بخش دیگری از محیط زیست می‌گردند، ارائه راهکارهای قابل قبول از لحاظ سازگاری با محیط زیست، کم‌هزینه و پایدار ضروری به نظر

۱- استادن گروه مهندسی آب دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی دانشگاه صنعتی اصفهان

(Email: koupai@cc.iut.ac.ir

\* - نویسنده مسئول:

(et al., 2006)

تئودوریانو و فیلیپس مدلی برای جذب و اندوزش کادمیم به وسیله بافت‌های دو گیاه ذرت و چاودار به جز ریشه ارائه دادند. آن‌ها اظهار داشتند که هرچند در مدل‌های مکانستیک پاسخ گیاه به وجود کادمیم در خاک از تابع میچرلیخ پیروی می‌کند، لیکن تاکنون به دلیل کمبود داده‌های مناسب، بهترین برآوردها از مدل‌های تجربی به دست آمده است (Tudoreanu, L. and Phillips, 2004). کریسافوپولو و همکاران مدل مکانستیک جامعی برای برآورد میزان استخراج سرب به وسیله گیاه ذرت ارائه کردند. آن‌ها در این مدل برای به دست آوردن غلظت فلز در ۲ فاز جامد و محلول، گیاه را به ۲۶ حجم کنترل تقسیم کردند که به علت گستره وسیعی از داده‌های ورودی غیرکاربردی می‌باشد (Chrysafofopoulou et al., 2004). ژائو و همکاران مدل‌هایی رگرسیونی برای برآورد غلظت روی و کادمیم در شاخساره گیاه *Thlaspi caerulescens* پیشنهاد دادند. مدل ارائه شده میزان پالایش را تابع عملکرد گیاه، فاکتور بیش‌انباشتگی و مقدار خاکی که باید پالایش شود، در نظر می‌گیرد (Zhao et al., 2003). هاف و همکاران مدلی برای جذب کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی به وسیله گندم و ذرت علوفه‌ای از مزارع آبیاری شده با فاضلاب پیشنهاد دادند. محاسبه غلظت فلز در بافت‌های گیاهی در این مدل بر اساس غلظت فلز در خاک، درصد هوموس و pH خاک صورت گرفت. این مدل در مورد کادمیم و روی نتایجی قابل قبول داشت، اما برای سرب، مس و نیکل مناسب نبود (Hough et al., 2003). گونلی و همکاران با استفاده از معادله ریچاردز مدلی برای استخراج نیکل به وسیله گیاه *Alyssum bertolonii* در شرایط هیدروپونیک ارائه کردند. یکی از محدودیت‌های این مدل عدم کارایی آن در محیط خاک بود زیرا در محیط کشت هیدروپونیک اثر متقابل فلز در خاک در نظر گرفته نمی‌شود (Gonnelli et al., 2000). بورسما و همکاران همچنین لیندستروم و همکاران یک مدل ریاضی یک بعدی *CTSPAC* برای انتقال همزمان آب، گرما و املاح در محیط غیر اشباع پیشنهاد کردند (Lindstrom et al., 1990 Boersma et al., 1988). آیانگ در پژوهشی از این مدل برای پالایش ۱ و ۴- دی اکسین با قلمه‌های تبریزی استفاده کرد. نتایج او نشان داد که این مدل علیرغم پیچیدگی زیاد، به دلیل تک بعدی بودن برای حل مسائل مزرعه‌ای ناکارآمد می‌باشد (Ouyang, 2002). جرجنسن مدلی برای جذب سرب و کادمیم در زمین‌های کشاورزی دانمارک ارائه داد. مدل با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری شده طی سه سال واسنجی شد اما این مدل، تنها مدلی مفهومی بود و بر اساس معادلات دیفرانسیل جزئی حاکم بر انتقال املاح در خاک بنا نشده بود (Jorgensen, 1988). پیچیدگی محیط خاک - گیاه - اتمسفر از یک طرف و ناکارآمدی مدل‌های ارائه شده در عمل از طرف دیگر، ضرورت ایجاد مدل‌هایی ساده که تا حد امکان از پیچیدگی‌های موجود کاسته و بر

ورودی‌ها و خروجی‌ها استوار باشند را بیش‌تر کرده است. خداوردی‌لو (۱۳۸۴) با بهره‌گیری از توابع کلان چون تعرق نسبی و عملکرد نسبی، مدل‌هایی برای برآورد نرخ پالایش کادمیم و سرب با استفاده از گیاهان شاهی و اسفناج ارائه کرد که پارامترهای آن به سادگی قابل اندازه‌گیری است. نتایج وی نشان داد که امکان دستیابی به برآوردهایی نسبتاً دقیق از نرخ پالایش آلاینده با استفاده از این مدل‌ها وجود دارد. همچنین با ترکیب نرخ پالایش فلز با تابع همدمای جذب سطحی خطی خاک، مدل‌هایی برای برآورد زمان پالایش فلز از خاک پیشنهاد کرد. دلایان و همایی (۱۳۸۹) در پژوهشی با بهره‌گیری از این مدل‌ها، زمان لازم برای پالایش خاک‌های آلوده شده به کادمیم و مس به وسیله گیاه مریم گلی را شبیه‌سازی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مدل‌ها برای به دست آوردن برآوردی کلی از زمان پالایش مناسب می‌باشند. لذا در این پژوهش با بهره‌گیری از دیگر توابع همدمای جذب سطحی خاک، مدل پیشنهادی توسط خداوردی‌لو برای گیاه ریحان و خاک آلوده به نیکل مورد ارزیابی قرار گرفت.

### تئوری مدل

تئوری این مدل مفهومی اولین بار به وسیله خداوردی‌لو و همایی (۱۳۸۴) ارائه شد. وی برای مدل‌سازی، همدمای جذب سطحی خاک را بیانگر رفتار خاک در برابر آلاینده و تغییرات نرخ جذب آلاینده به وسیله گیاه بازتاب رفتار گیاه در برابر آلاینده در نظر گرفت. فلزات در محیط غیر اشباع خاک در ۲ فاز مختلف قرار می‌گیرند: ۱- به شکل یون‌های حل شده در محلول خاک ۲- فاز جذب شده بر روی سطح ذرات جامد خاک. بنابراین اگر کل جرم آلاینده فلزی موجود در واحد حجم خاک  $M$  ( $ML^{-3}$ ) در نظر گرفته شود، داریم:

$$M = M_s + M_l \quad (1)$$

که در آن،  $M_s$  جرم فلز در فاز جامد خاک،  $M_l$  جرم فلز در فاز محلول خاک می‌باشد. با بسط عبارت‌های  $M_s$  و  $M_l$  و جای‌گذاری در معادله (۱) خواهیم داشت.

$$M = S\rho_b + C\theta \quad (2)$$

که در آن،  $S$  جرم فلز جذب شده در واحد جرم بخش جامد خاک (بدون بعد)،  $\rho_b$ : جرم مخصوص ظاهری خاک ( $ML^{-3}$ )،  $C$  غلظت فلز در محلول خاک ( $ML^{-3}$ ) و  $\theta$  رطوبت حجمی خاک می‌باشد. اگر نرخ گیاه پالایی فلز را مقداری از آن در نظر بگیریم که گیاه در واحد زمان از واحد حجم خاک پالایش می‌کند، آنگاه می‌توان نوشت:

$$r_0 = \frac{dM}{dt} = \frac{d(S\rho_b + C\theta)}{dt} \quad (3)$$

که در آن  $r_0$  نرخ گیاه پالایی فلز ( $ML^{-3}T^{-1}$ ) و  $t$  زمان می‌باشد. اگر غلظت فلز در بخش جامد و محلول خاک در حال تعادل باشند،

دادن آن در معادله (۳) و در نظر گرفتن فرض‌های ذکر شده می‌توان از طرفین معادله در بازه‌های مربوطه انتگرال گرفت و زمان پالایش فلز از خاک را به دست آورد. از طرف دیگر مدت زمان اندازه‌گیری شده گیاه پالایی فلز از خاک از رابطه زیر به دست آمد:

$$t_r = \begin{cases} \frac{1}{365} \sum_{i=1}^n \frac{(C_S^{i+1} - C_S^i) \rho_b}{r_0^{i+1}} & \text{if } C_S^{i+1} > C_a \\ 0 & \text{if } C_S^{i+1} \leq C_a \end{cases} \quad (10)$$

که در آن  $t_r$ : مدت زمان لازم برای گیاه پالایی فلز از خاک بر حسب سال،  $i=1, 2, 3, \dots, n$ : سطوح اعمال شده آلودگی نیکل در خاک،  $C_S^i$ : غلظت کل نیکل در خاک ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در سطح آلودگی  $i$ ،  $(C_S^{i+1} - C_S^i) \rho_b$ : مقدار کل نیکل ( $\text{mg m}^{-3}$ ) در خاک که باید پالایش شود تا خاک از سطح آلودگی  $i+1$  به سطح آلودگی  $i$  برسد.  $r_0^{i+1}$ : میانگین نرخ اندازه‌گیری شده پالایش نیکل توسط گیاه ( $\text{mg}^{-3} \text{day}^{-1}$ ) برای سطح آلودگی  $i$  و  $i+1$ :  $C_a$ : غلظت کل مجاز آلودگی در خاک ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

برای ارزیابی مدل، پژوهشی در گلخانه دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. برای انجام آن از خاک موجود در مزرعه دانشگاه استفاده شد. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش در جدول (۱) آمده است. در این پژوهش، غلظت مجاز نیکل ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در نظر گرفته شد (Adriano, 2001). بنابراین، با توجه به حدود غلظت مجاز نیکل، غلظت‌های ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰ و ۱۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم انتخاب شدند. برای آلوده کردن خاک، ابتدا مقدار لازم از نمک حاوی نیکل (نیترات نیکل) برای آلوده کردن جرم مشخصی از خاک محاسبه شد. سپس جرم محاسبه شده نمک همراه با مقداری آب در داخل سمپاش ریخته و به وسیله یک مخلوط‌کن دستی به خاک اضافه شد. خاک آلوده شده با نیکل با تراکمی یکسان در ۳ تکرار برای هر غلظت در گلدان‌هایی با ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر ریخته شد.

پس از آن، جهت تکامل یافتن واکنش‌های آلاینده و خاک، به مدت یک ماه، خاک‌های آلوده در رطوبتی نزدیک به ظرفیت زراعی نگه داشته شدند. سپس بذر ریحان با تعدادی بیش از آنچه مورد نیاز بود در آن‌ها کشت گردید. پس از جوانه زدن بذرها، بوته‌های سالم‌تر و قوی‌تر به تعداد ۴ بوته در هر گلدان تنک گردیدند. برای دوری از تنش رطوبتی، گلدان‌ها با فواصل زمانی کوتاه (۴۸ ساعت) توزین و تا رسیدن به ظرفیت زراعی آبیاری شدند. گیاهان در چهار نوبت (پس از دو هفته هر چهارده روز یک‌بار) برداشت شدند.

آنگاه پارامترهای  $S$  و  $C$  از طریق هم‌دمای جذب سطحی خاک با هم ارتباط می‌یابند (Mathialagan and Viraraghavan, 2002). معروفترین مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی خاک، مدل‌های خطی، فروندلیچ و لانگمویر است که روابط آن‌ها به شرح زیر است:

### ایزوترم جذب خطی

$$S_i = K_d C_i \quad (4)$$

که در آن،  $S_i$  غلظت فلز در فاز تبادل خاک ( $\text{MM}^{-1}$ )،  $C_i$  غلظت فلز در محلول ( $\text{ML}^{-3}$ ) و  $K_d$  ضریب توزیع می‌باشد.

### ایزوترم فروندلیچ

$$S_i = K_F C_i^N \quad (5)$$

که در آن  $K_F$  و  $N$  مقادیر مثبت بوده،  $0 < N < 1$  و  $S_i$  و  $C_i$  تعاریف قبلی خود را دارند.

### ایزوترم لانگمویر

$$S_i = \frac{S_{\max} K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad (6)$$

که در آن  $S_{\max}$  و  $K_L$ : به ترتیب بیانگر مقدار ماده جذب شده و تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی هستند (Jian et al., 2004). از آنجایی که میزان فلز تجمع یافته در بافت‌های گیاهی تابعی از غلظت فلز در فاز محلول خاک می‌باشد، لذا برای حل معادله (۳) باید دید که  $r_0$  چه تابعی از  $C$  می‌باشد. به همین منظور،  $r_0$  تابع مرتبه صفر، یک و عکس غلظت فلز در خاک در نظر گرفته شد. اگر  $r_0$  تابع مرتبه صفر  $C$  (فرض صفر) در نظر گرفته شود، داریم:

$$r_0 = -K_0 \quad (7)$$

که در این صورت نرخ پالایش فلز از خاک به وسیله گیاه ثابت و مستقل از غلظت فلز در خاک می‌باشد. اگر  $r_0$  تابع مرتبه اول  $C$  (فرض یک) در نظر گرفته شود، آنگاه داریم:

$$r_0 = -K_1 C \quad (8)$$

که در این صورت نرخ پالایش گیاه تابع خطی از غلظت فلز در فاز محلول می‌باشد و اگر  $r_0$  را تابعی معکوس از  $C$  (فرض دو) در نظر گرفته شود، آنگاه داریم:

$$r_0 = -\frac{K_2}{C} \quad (9)$$

که در این حالت با افزایش غلظت فلز در خاک نرخ پالایش گیاه کاهش می‌یابد. ضرایب  $K_0$ ،  $K_1$  و  $K_2$  در روابط بالا را می‌توان با بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا برای هر گیاه و هر فلز به دست آورد. با مشخص شدن رابطه هم‌دمای جذب سطحی و قرار

جدول ۱- برخی ویژگی‌های خاک مورد استفاده در پژوهش

Sand%	Silt%	Clay%	بافت	$\rho_b$ (gcm <sup>-3</sup> )	$\theta_{FC}$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	OC%	CaCO <sub>3</sub> %	EC <sub>e</sub> (dsm <sup>-1</sup> )
۶۴	۱۶	۲۰	لومرسی‌شنی	۱/۴	۰/۲۲	۰/۲۸۶	۳۷/۵	۱/۹

انجام شد. در این پژوهش جهت مدل‌سازی و ارزیابی کمی آن‌ها، از نرم‌افزار SPSS استفاده شد.

### نتایج و بحث

هم‌دمای جذب سطحی نیکل در خاک با برآزش ایزوترم‌های خطی، فروندلیچ و لانگمویر بر مقادیر اندازه‌گیری شده جذب نیکل در غلظت‌های مختلف محلول تعادلی به دست آمد. شکل ۱ مقادیر اندازه‌گیری شده هم‌دمای جذب سطحی نیکل و نتایج برآزش روابط (۴) و (۵) و (۶) را بر آن‌ها نشان می‌دهد. مقدار ضرایب مدل-های هم‌دمای جذب سطحی نیکل با استفاده از روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا به دست آمد که در جدول ۲ نشان داده شده است. جدول ۳ نتایج ارزیابی کمی اعتبار مدل‌های برآزش داده شده بر هم‌دمای جذب سطحی نیکل را نشان می‌دهد. مقادیر بالا و نزدیک R<sup>۲</sup> برای دو مدل خطی و فروندلیچ نشان از همبستگی بالایی مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده و مقدار پایین R<sup>۲</sup> برای مدل لانگمویر نشان از عدم کارایی این مدل در برآورد مقادیر هم‌دمای جذب سطحی نیکل در خاک می‌باشد. مقدار بسیار بالای ME برای مدل لانگمویر نشان از بدترین حالت برآورد می‌باشد. در حالت کلی نتایج جدول نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ در پیش‌بینی هم‌دمای جذب سطحی نیکل در خاک از سایر مدل‌ها کارآمدتر است، ولی تفاوت چندانی با مدل خطی ندارد. لذا برای مدل‌سازی در ادامه از رابطه فروندلیچ که یک رابطه غیر خطی است، استفاده می‌شود.

نمونه‌های گیاهی پس از برداشت با آب مقطر شسته و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در آون خشک گردیدند. نمونه‌های خشک شده با استفاده از آسیاب برقی با محفظه استیل آسیاب شدند. غلظت نیکل در خاک و گیاه با روش اکسیداسیون تر نیکل محلول در خاک به نسبت ۱:۲ با آب مقطر عصاره‌گیری (خداوردی‌لو، ۱۳۸۴) و پس از به هم زدن نمونه‌ها، غلظت آن‌ها با دستگاه جذب اتمی پراکین المر ۳۰۳۰ اندازه‌گیری شد.

### تهیه هم‌دمای جذب سطحی خاک

برای تهیه هم‌دمای جذب سطحی خاک با استفاده از نیترات نیکل (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>۲</sub>) محلول‌هایی با غلظت صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیکل تهیه شد. برای اندازه‌گیری هم‌دمای جذب سطحی، معادل یک گرم خاک خشک توزین و در لوله‌های سانتریفوژ درب‌دار پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر کدام از نمونه‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت یاد شده از نیکل افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده تکان داده شدند. سپس، لوله‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و مایع رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید (Adhikari, and Singh, 2003). پس از به هم زدن نمونه‌ها غلظت نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی پراکین المر ۳۰۳۰ اندازه‌گیری شد.

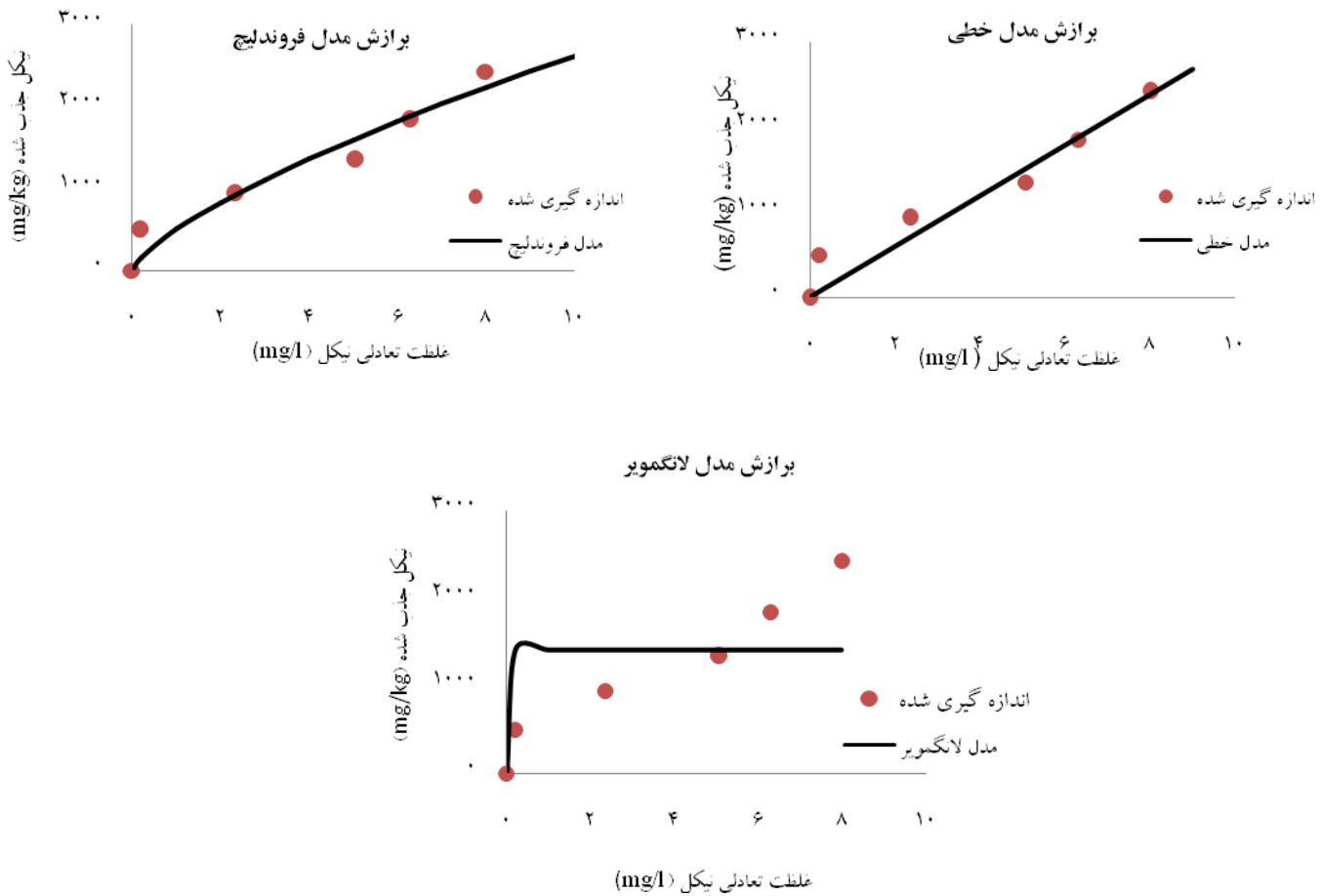
برای ارزیابی روابط، محاسبه آماره‌های خطای ماکزیمم (ME)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، ضریب تبیین (CD)، کارایی مدل (EF) و ضریب جرم باقی‌مانده (CRM) برای هر کدام از مدل‌ها

جدول ۲- ضرایب موجود در مدل‌های خطی، فروندلیچ و لانگمویر

مدل	K	N	S <sub>max</sub>
خطی	K <sub>d</sub> = ۲۹۷/۸۱	—	—
فروندلیچ	K <sub>F</sub> = ۳/۵۹	۰/۷۱۵	—
لانگمویر	K <sub>L</sub> = ۱۴۱۰/۹۹۵	—	۳۵۶۳۹/۱۷

جدول ۳- نتایج ارزیابی کمی اعتبار مدل‌های برآزش داده شده بر مقادیر اندازه‌شده هم‌دمای جذب سطحی نیکل در خاک

مدل	R <sup>۲</sup>	ME (mg kg <sup>-1</sup> )	RMSE	CD	EF	CRM
خطی	۰/۹۱	۴۳۵/۴۳۷	۱۶/۵۵	۰/۶۵۲	۰/۸۷۹	۰/۰۷۵
فروندلیچ	۰/۹۳	۳۳۵/۶۹۹	۱۴/۸۶۶	۰/۸۳۳	۰/۹۰۳	۰/۰۳۳۹
لانگمویر	۰/۲۷	۱۰۱۶/۵۱	۴۷/۸۸	۷/۹×۱۰ <sup>۷</sup>	۰/۰۰۰۱۶	۱/۴×۱۰ <sup>-۶</sup>



شکل ۱- برازش مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و خطی بر مقادیر اندازه‌گیری شده نیکل جذب شده در غلظت‌های مختلف محلول تعادلی

$$t = \frac{1}{K_1} \frac{N}{N-1} \rho_b K_F (C_0^{N-1} - C_f^{N-1}) + \theta \ln \frac{C_0}{C_f} \quad (14)$$

$$t = \frac{1}{K_2} \frac{N}{N+1} \rho_b K_F (C_0^{N+1} - C_f^{N+1}) + \theta (C_0^2 - C_f^2) \quad (15)$$

تمام پارامترهای این معادلات قبلاً معرفی شده‌اند. مقادیر  $\theta$ ،  $K_F$  و  $N$  در معادلات بالا به ترتیب برابر ۱۴۰۰ (kg m<sup>۳</sup>)، ۰/۲۲، ۳/۵۹ و ۰/۷۱۵ در نظر گرفته شد. مقدار ضرایب  $K_0$ ،  $K_1$  و  $K_2$  در روابط (۱۳)، (۱۴) و (۱۵) با استفاده از روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا به ترتیب  $۱۳۰/۳۸$  (mg l yr<sup>-۱</sup>)،  $۰/۴۰۶$  (yr<sup>-۱</sup>) و  $۴۶۸۲۵/۴۱$  (mg<sup>۲</sup>l) آمده در روابط (۱۳)، (۱۴) و (۱۵)، مدت زمان لازم برای پالایش نیکل از خاک محاسبه شد. شکل ۲ مقادیر برآورد شده مدت زمان لازم برای پالایش نیکل از خاک را در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آنها نشان می‌دهد. همچنین جدول ۴ نتایج ارزیابی کمی روابط (۱۳)، (۱۴) و

با ترکیب نرخ پالایش فلز از خاک با تابع هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ، معادله انتگرالی زیر برای برآورد زمان پالایش فلز از خاک به دست آمد.

$$r_0 = \frac{dM}{dt} = \frac{d(K_F C^N \rho_b + C\theta)}{dt} \quad (11)$$

$$r_0 = (\rho_b K_F N C^{N-1} + \theta) \frac{dC}{dt} \quad (12)$$

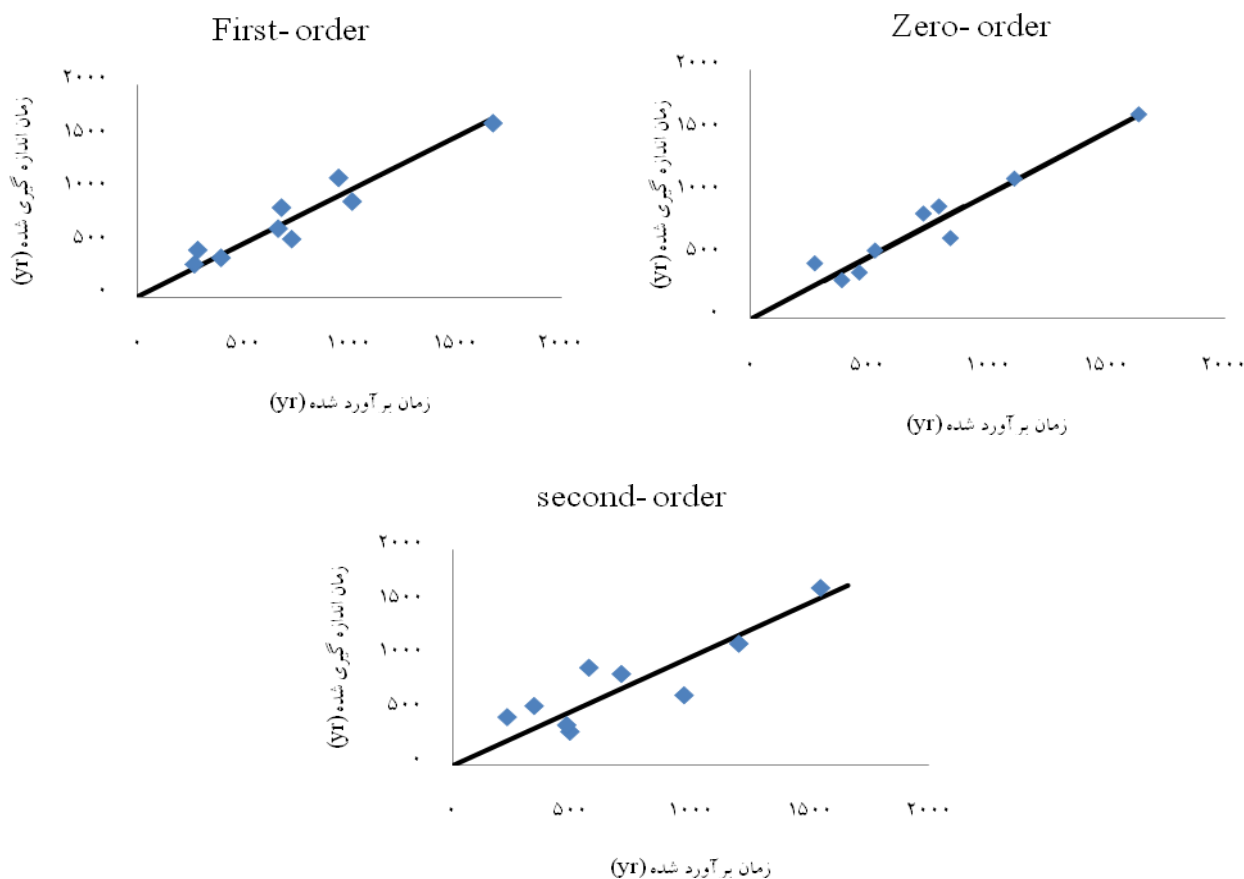
با در نظر گرفتن فرض‌های صفر، یک و دو و قرار دادن آن در رابطه (۱۲) و انتگرال‌گیری از آن در بازه‌های مربوطه معادلات زیر به ترتیب برای فرض‌های ذکر شده به دست آمد:

$$t = \frac{1}{K_0} \rho_b K_F (C_0^N - C_f^N) + \theta (C_0 - C_f) \quad (13)$$

جذب آلاینده شود و این هنگامی اتفاق می‌افتد که غلظت قابل دسترس آلاینده در خاک بیش‌تر از حد مجاز آن باشد. پایین بودن غلظت‌های اعمال شده در این پژوهش و نزدیک بودن دامنه تغییرات آن‌ها، مانع از به تصویر کشیدن رفتار گیاه در برابر آلاینده شده است و در محدوده غلظت‌های اعمالی، تنش زیادی به گیاه وارد نشده است که توانایی آنرا در جذب آلاینده تحت تأثیر قرار دهد. همین امر باعث بالابودن همزمان مقدار  $R^2$  برای هر دو فرض در جدول می‌باشد. نتایج خدوردی‌لو و همایی (۱۳۸۶) نشان دادند که هم‌دمای جذب سطحی خاک برای کادمیوم و سرب از مدل خطی پیروی می‌کند. همچنین با افزایش غلظت سرب در خاک توانایی گیاهان شاهی و اسفناج در زدودن آلودگی افزایش داشته و مبتنی بر فرض یک می‌باشد اما در آلودگی کادمیومی خاک این توانایی برای شاهی و اسفناج ثابت بود. ارزیابی وی حاکی از کارایی بالای مدل‌ها ( $R^2 \geq 0.98$ ) برای برآورد زمان پالایش آلاینده از خاک بود

(۱۵) را در برآورد زمان لازم برای پالایش نیکل از خاک نشان می‌دهد.

مقدار ضریب  $R^2$  نشان می‌دهد که در دامنه آلودگی نیکل اعمال شده در این پژوهش، رابطه (۱۳) که بیانگر ثابت بودن توانایی گیاه در زدودن سطوح مختلف آلودگی نیکل در خاک است، می‌تواند با دقت بیش‌تری مدت زمان پالایش را برآورد کند. همچنین نتایج جدول نشان می‌دهد که رابطه (۱۴) که بیانگر فرض افزایش توانایی گیاه در زدودن نیکل با افزایش غلظت آلاینده در خاک می‌باشد، نیز دارای مقدار ضریب تبیین بالا و نزدیک به رابطه (۱۳) می‌باشد. اما از آنجا که این دو فرض به طور همزمان نمی‌تواند اتفاق بیفتد می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش غلظت نیکل در خاک توانایی گیاه در جذب آلاینده تغییر آنچنانی نداشته است، به گونه‌ای که تقریباً ثابت است. البته باید به این نکته اشاره داشت که حضور فلزات سنگین در خاک به عنوان یک تنش غیر زیستی می‌تواند با اعمال محدودیت در رشد گیاه، بر عملکرد گیاه تأثیر گذاشته و باعث کاهش توانایی گیاه در



شکل ۲- زمان برآورد شده گیاه پالایی نیکل از خاک در برابر زمان اندازه‌گیری شده آن (خط قطری نشانگر خط ۱:۱ است)

جدول ۴- نتایج ارزیابی کمی اعتبار روابط در برآورد مدت لازم برای گیاه پالایی نیکل از خاک

CRM	CD	EF	RMSE	ME (yr)	R <sup>2</sup>	مدل
۰/۰۰۸۴	۱/۰۱۴	۰/۹۲۵	۱۲/۵۱	۲/۲۶	۰/۹۲	رابطه (۱۳)
۰/۰۲۲	۰/۹۳۳	۰/۹۰۹	۱۳/۸۲	۱۹/۰۸	۰/۹۱	رابطه (۱۴)
۰/۷۴	۰/۹۷	۰/۷۳۷	۲۳/۵۳	۷۶/۷۳	۰/۷۴	رابطه (۱۵)

همچنین، بر پایه نتایج ارزیابی کمی اعتبار روابط ۱۳، ۱۴ و ۱۵ در برآورد مدت لازم برای پالایش نیکل از خاک، رابطه (۱۳) که بیانگر ثابت بودن توانایی گیاه در زدودن سطوح مختلف آلودگی نیکل در خاک است، می‌تواند با دقت بیشتری مدت زمان پالایش را برآورد کند.

### منابع

خداوردی‌لو، ح. ۱۳۸۴. مدل‌سازی خاک‌های آلوده به کادمیم و سرب، رساله دوره دکتری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس تهران.

خداوردی‌لو، ح. و همایی، م. ۱۳۸۶. مدل‌سازی پالایش سبز خاک‌های آلوده به سرب و کادمیم. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، شماره ۴۲، صص ۴۲۶-۴۱۷

دلایان، م. ر. و همایی، م. ۱۳۸۹. شبیه‌سازی زمان لازم برای پالایش سبز خاک‌های آلوده شده به کادمیم و مس بوسیله گیاه مریم‌گلی. مجله دانش آب و خاک، شماره ۴، صص ۱۴۱-۱۲۹

صلحی، م. ۱۳۸۴. گیاه پالایی خاک‌های آلوده به عناصر سرب و روی و استفاده از رادیو ایزوتوپ روی جهت مطالعه رفتار روی در خاک و گیاه، رساله دوره دکتری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

Adhikari, T and Singh, M V. 2003. Sorption Characteristics of Lead and Cadmium in some Soils of India. *Geoderma*, 114(1-2):81-92.

Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer Verlag, New York.

Benton Jones, J.R and Case, V.W. 1990. Sampling, Handling and Analyzing Plant Tissue Sample. PP. 389-429. In: R. L. Westerman, Soil Testing and Plant Analysis. SSSA, No.3, Madison, WI.

Boersma, L., McFarlane, C and McCoy, E.L. 1988. Model of couple transport of water and solutes in plants. Spec. Report 818. *Agricul. Exp. Sta., Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA*, p. 109.

Carter, M.R. 1993. *Soil Sampling and Method of*

دلایان و همایی (۱۳۸۹) نیز در مطالعه‌ای دیگر توانایی این مدل‌ها را بررسی کردند و ضمن تأکید بر کارایی آن‌ها، نشان دادند که نرخ گیاه‌پالایی کادمیم و مس به وسیله گیاه مریم‌گلی تابع مرتبه صفر از غلظت آن‌ها در خاک است. نکته‌ای که باید به آن اشاره داشت این است که در هر دو مطالعه قبلی برای ساده‌سازی مدل‌ها از رابطه خطی هم‌دمای جذب سطحی خاک استفاده شده است، حال آنکه در این پژوهش از مدل غیر خطی فروندلیچ برای استخراج مدل‌ها استفاده شد که در نهایت مقادیر R<sup>2</sup> و دیگر آماره‌های ریاضی نشان دادند که این مدل‌ها می‌توانند زمان پالایش آلاینده از خاک را با دقت خوبی (R<sup>2</sup> ≥ ۰/۹) برآورد کنند.

مقادیر درج شده بر روی نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد که مدت زمان زیادی طول می‌کشد تا مقادیر غلظت نیکل به وسیله گیاه ریحان از خاک زدوده شود. به عبارتی دیگر ناتوانی این گیاه در جذب آلاینده از خاک و نرخ بسیار پایین آن حاکی از این مسئله است که این گیاه در شرایط ذکر شده در محیط آزمایش دارای قدرت جذب بالا نبوده و نمی‌توان از آن به عنوان گیاهی برای عمل پالایش استفاده کرد. هرچند هدف استفاده از گیاه ریحان در این پژوهش پالایش آلاینده نبوده، بلکه هدف اعتبار سنجی مدل پیشنهادی بوده است.

همچنین ممکن است که ریشه گیاه مقدار بیشتری از نیکل را جذب کرده باشد اما در انتقال آن به بافت‌های هوایی ناتوان بوده است که متأسفانه در این پژوهش آنالیز ریشه صورت نگرفته است. از طرف دیگر طولانی بودن زمان پالایش نیکل را می‌توان به قلیایی بودن خاک (pH=۷/۲) و زیست فراهم نبودن نیکل در خاک و رسوب کردن آن در محیط خاک ارتباط داد. لذا در حالت کلی می‌توان به این نتیجه رسید که جذب فلز از خاک تابع ویژگی‌های گیاه و نوع فلز و قابلیت زیستی آن می‌باشد و برای مطالعه بهتر، کامل و دقیق‌تر و ارائه مدل‌های جامع‌تر باید همه این خصوصیات را در نظر گرفت. هرچند پیچیدگی محیط خاک- گیاه مانع از به دست آوردن همه پارامترهای مورد نظر می‌شود.

### نتیجه‌گیری

بر پایه نتایج به دست آمده در این پژوهش، هم‌دمای جذب سطحی خاک برای نیکل از هر دو مدل فروندلیچ و خطی پیروی می‌کند که مدل غیر خطی فروندلیچ دارای دقت بالاتری می‌باشد.

- Transport of Water, Solutes and Heat in Soil-Plant-Atmosphere Continuum. Mathematical Theory and Transport Concepts. Agric. Exp. Sta., Oregon state University, Corvallis, Oregon, USA, Station Bulletin 676.
- Mathialagan,T and Viraraghavan,T. 2002. Adsorption of Cadmium from Aqueous Solution by Perlite. Journal of Hazardous Materials, 94(3) 291-303.
- Mathur,S. 2004. Modelling Phytoremediation of Soils. Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management. 8(4) 286-297.
- Mathur,S and Yadav,B.K. 2009. Phytoextraction Modeling of Heavy Metal (Lead) Contaminated Site Using Maize (Zea Mays). Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 13(4) 229-238.
- Ouyang,Y. 2002. Phytoremediation: modelling Plant Uptake and Contaminant Transport in the Soil-Plant-Atmosphere Continuum. Journal of Hydrology, 266, 66-82.
- Tudoreanu,L and Phillips,C.J.C. 2004. Modeling Cadmium Uptake and Accumulation in Plants, Journal of the Science of Food and Agriculture, 84,121-157.
- Verma,P., George,K.V., Singh,H.V., Singh,S.K., Juwarkar,A and Singh,R.N. 2006. Modelling Rhizofiltration: Heavy-Metal Uptake by Plant Roots. Environmental Modeling and Assessment, 11, 387-394
- Zhao,F.J., ombi,E.L and. McGeath,S.P. 2003. Assessing the Potential for Zinc and Cadmium Phytoremediation with the Hyperaccumulator *Thlaspi Caerulescens*, Plant and Soil 249,37-43.
- Analysis. Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers.
- Chrysafofopoulou,E., Kadukova,J and Kalogerakis,N. 2004. A whole-plant mathematical model for the phytoextraction of lead (Pb) by maize. Environment International, 31, 255-262.
- Glick,B.R. 2003. Phytoremediation: Synergistic use of Plants and Bacteria to Clean up the Environment. Biotechnol. Advances, 21(5) 383-393.
- Gonnelli,C., Marsili-Libelli,S., Baker,A.J.M and Gabbrielli,R. 2000. Assessing Plant Phytoextraction Potential Through Mathematical Modeling. International Journal of Phytoremediation, 2(4) 343-351.
- Hough,R.L., Young,S.D and Crout,N.M.J. 2003. Modelling of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn Uptake by Winter Wheat and Forage Maize from a Sewage Disposal Farm, Soil Use and Mangt, 19,19-27
- Jian,C.K., Singhal,D.C and Sharma,M.K. 2004. Adsorption of Zinc on bed Sediment of River Hindom: Adsorption Models and kinetics. Journal of Hazardous Materials. 114(1-3) 231-239.
- Jorgensen,S.E. 1988. Modeling the Contamination of Agricultural Products by Lead and Cadmium. PP. 343-350. In: A. Marani Advances in Environmental Modelling.
- Juang,K.W., Lai,H.Y and Chen,B.C. 2011. Coupling Bioaccumulation and Phytotoxicity to Predict Copper Removal by Switchgrass Grown Hydroponically. Ecotoxicology, 20, 827-835
- Lindstrom,F.T., Boersma,L and Yingjajaval,S. 1990. CTSPAC: Mathematical Model for Coupled



## Modeling of Phytoremediation Period of Nickel in Polluted soil

J. Abedi Kupae<sup>1\*</sup>, S. S. Eslamian<sup>2</sup>, S. Y. Hashemi Nejhadi<sup>3</sup>

Received: Oct.20, 2013

Accepted: May.7, 2014

### Abstract

In recent decades, heavy metal treatment due to environmental hazards is highly been considered. Among the various methods remediation, phytoremediation or in other words metal accumulation in plants is a new, reliable and economical method. But the efficiency of this method should be evaluated by mathematical models. The objective of this study, therefore, is to present a simple model for evaluating the period of remediation soil Nickel by the basil (*Ocimum tenuiflorum L*) plant. For this purpose, the soil adsorption isotherm were assumed to represent the soil behavior against the contaminant and were therefore combined with the plant uptake rates in order to develop simple models to predict the period needed for remediation of soil. The soil was contaminated with different levels of Nickel to permit the model evaluation. To verify model, The soil was contaminated with different amounts of nickel. Nickel Nitrate was used to contaminate the soil. The contaminated soils were then packed into the pots and. Basil basil (*Ocimum tenuiflorum L*) seeds were planted in the pots. . Crop samples were taken at four different time stages. In each step, The total concentrations of Ni in the soil and plant samples and water- soluble fraction of soil Ni were extracted. The models applicability was verified by mathematical statistic approaches. The results indicated the high performance of the Freundlich ( $R^2=0.93$ ) and the linear ( $R^2=0.91$ ) isotherm models to predict the Ni adsorption on soil. The result also showed that phytoremediation rate of Ni by Basil is a zero-order function of Ni concentration in soil solution. The comparison of the calculated and measured period of remediation soil Nickel by basil proofed the great performance of the proposed models.

**Keywords:** Phytoremediation, Nickel, Soil adsorption isotherms, Remediation rate, Modeling.

1,2- Professor, Department of Water Engineering Faculty of Agriculture, Isfahan University

3- Master Student Science in Irrigation and Drainage Department of Water Engineering Faculty of Agriculture, Isfahan University

(\* - Corresponding Author Email: koupai@iut.ac.ir)