

مدل‌سازی پالایش سبز خاک‌های آلوده به سرب و کادمیم

حبیب خداوردی^{۱*} و مهدی همایی^۲

(تاریخ دریافت: ۸۵/۴/۴؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/۱۱/۲۴)

چکیده

پالایش سبز روش نوینی است که از گیاهان برای زدودن آلودگی‌ها از خاک آلوده بهره می‌برد. این روش در مقایسه با سایر روش‌های پالایش، بسیار کم‌هزینه و ساده است. مدل‌های پالایش سبز برای شناخت بیشتر فرایندهای حاکم بر پدیده پالایش و مدیریت خاک‌های آلوده اهمیت ویژه‌ای دارند. بررسی منابع نشان می‌دهد که تاکنون به دلیل پیچیدگی پیوستار خاک-گیاه-نیوار، مدل‌های انگشت‌شماری برای پالایش سبز تکوین یافته‌اند. هدف از این پژوهش، مدل‌سازی پالایش سبز خاک‌های آلوده به سرب و کادمیم بود. بدین منظور، نظریه نوینی بر مبنای رفتار خاک (هم‌دمای برون‌جذبی خاک) و گیاه (نرخ جذب آلاینده به وسیله گیاه) در برابر آلاینده‌ها ارایه شد. بدین منظور، خاکی با بافت لوم شنی با غلظت‌های مختلف سرب و کادمیم آلوده شد. پس از پر کردن گلدان‌ها، بذر شاهی (*Barbarea verna*) و اسفناج (*Spinacia oleracea* L.) در آنها کشت گردید. گیاهان در پنج بازه زمانی برداشت شدند. غلظت کل سرب و کادمیم در گیاه و خاک به ترتیب با روش اکسیداسیون تر و اکسیداسیون با اسید نیتریک ۴ مولار عصاره‌گیری و با دستگاه‌های جذب اتمی و کوره گرافیتی اندازه‌گیری شد. مدل‌های ارایه شده با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی واسنجی گردید و کارایی آنها با ملاک‌های کمی آزموده شد. نتایج نشان داد که هم‌دمای برون‌جذبی خاک برای سرب و کادمیم از مدل خطی پیروی می‌کند. با افزایش غلظت سرب در خاک، توانایی شاهی و اسفناج در زدودن آلودگی افزایش داشت. لیکن در آلودگی کادمیمی خاک این توانایی برای شاهی و اسفناج ثابت بود. در پایان با ترکیب واکنش خاک (هم‌دمای برون‌جذبی خاک) و واکنش گیاه (نرخ جذب فلز از خاک به وسیله گیاه) به آلودگی سربی و کادمیمی خاک، مدل‌هایی با کارایی بالا ($R^2 > 0.98$) برای برآورد زمان لازم برای پالایش سبز سرب از خاک به دست آمد. با وجود این، مدل‌های ایجاد شده تنها برای به دست آوردن برآوردی کلی از زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم از خاک توانا نشان دادند ($R^2 \cong 0.70$).

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، پالایش سبز، سرب، کادمیم، مدل‌سازی

مقدمه

فناوری‌های پالایش مانند انعقاد (Solidification)، شستشوی خاک، خاک‌برداری و خاک‌ریزی، خاک‌پوشانی و استفاده از صافی‌های نفوذپذیر (Permeable barriers) برای پاک‌سازی مناطق یا مواد آلوده به کار می‌رفته‌اند. لیکن، اجرای بیشتر این

آلودگی زیست‌بوم از مشکلات اساسی عصر حاضر به شمار می‌رود. برای رویارویی با این مسأله لازم است روشی کم‌هزینه برای پاک‌سازی مناطق آلوده یافت. تاکنون شماری از

۱. دانشجوی سابق دکتری خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران و در حال حاضر استادیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲. دانشیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir

فناوری‌ها بسیار پرهزینه و خسارت‌زا است. در سال‌های اخیر، پژوهش‌گران روشی نوین با استفاده از گیاهان برای زدودن آلودگی‌ها از خاک بنیان نهاده‌اند (۹). فناوری استفاده از گیاهان در پالودن زیست‌بوم، "پالایش سبز" (Phytoremediation) نام گرفته است (۹).

مدل‌های جذب و اندوزش آلاینده‌ها از خاک توسط گیاه، ارزشی عمده در شناخت بیشتر فرایندهای پالایش سبز و مدیریت مناطق آلوده دارند. این مدل‌ها را می‌توان به دو گروه خرد (Microscopic) و کلان (Macroscopic) تقسیم کرد. شرح کاملی از مبانی روش‌های خرد و کلان در مدل‌سازی جذب آب به وسیله گیاهان در وجود تنش شوری، به عنوان رایج‌ترین آلودگی خاک در کشاورزی، توسط همایی (۲) و همایی و همکاران (۱۱) ارائه شده است. از این بین، مدل‌های خرد (که بیشتر به فرایندهای موثر بر پدیده جذب می‌پردازند) بیشتر در شناخت و مطالعه دقیق پدیده جذب آب و یا عناصر توسط گیاه کاربرد دارند. حال آن که در مدیریت و برنامه‌ریزی‌های کلان و طراحی پالایش سبز، مدل‌های کلان - که بیشتر به نتیجه فرایند می‌نگرند - ارزش بیشتری دارند. تاکنون پژوهش‌هایی چند در مورد جذب املاح توسط گیاهان، چه در حوزه مدل‌های خرد و چه در حوزه مدل‌های کلان، انجام گرفته است (۱۷). بسیاری از این پژوهش‌ها به منظور پالایش سبز نبوده‌اند و برای تعیین جذب عناصر غذایی توسط گیاهان ایجاد شده‌اند (۱۷).

یورگنسن (۱۴) مدلی برای جذب سرب و کادمیم در زمین‌های کشاورزی بنا نهاد. این مدل، تنها مدلی مفهومی (Conceptual model) بود و بر اساس معادلات دیفرانسیل جزئی حاکم بر انتقال املاح در خاک بنا نشده بود. هاگ و همکاران (۱۲) مدلی برای جذب کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی به وسیله گندم و ذرت علوفه‌ای از مزارع آبیاری شده با پساب ایجاد کردند. این مدل، غلظت فلز در بافت‌های گیاهی را از غلظت فلز در خاک، درصد هوموس و pH خاک برآورد می‌کند. این مدل در مورد کادمیم و روی برآوردهایی رضایت‌بخش داشت، لیکن برای

سرب، مس و نیکل مناسب نبود. این مدل‌ها برای پالایش سبز سرب و کادمیم نبودند، بلکه برای برآورد آلودگی محصولات زراعی در خاک‌های آلوده ایجاد شده بودند.

تاکنون به دلایل مختلف، از جمله نبود داده‌هایی مناسب برای یافتن الگوی نظری، توابع و سینتیک جذب، پیچیده بودن راه‌کارهای جذب آلاینده‌ها از خاک و اندوزش آنها در گیاه، پیچیدگی پیوستار خاک-گیاه-نیوار و غیره، مدل‌های ریاضی و یا مکانستیک (Mechanistic) ساده و کارآمدی در مورد پالایش سبز تکوین نیافته‌اند. تراپ و مک‌فارلین (۲۳) مدل PLANTX را برای شبیه‌سازی جذب آلاینده‌ها به درون گیاهان بنا نهادند. این مدل، دینامیک جذب مواد از خاک، آب و نیوار و سوخت و ساز و اندوزش آنها را در ریشه، شاخساره، برگ و میوه گیاهان شرح می‌دهد. این مدل، مکانیسم‌های گوناگونی را از آغاز جذب آلاینده از محیط تا اندوزش آن در گیاه در نظر می‌گیرد. لذا علی‌رغم کارآمدی، بسیار پیچیده است و داده‌های گوناگونی نیاز دارد.

بورسما و همکاران (۶) و لیندستروم و همکاران (۱۶) یک مدل ریاضی یک‌بعدی به نام CTSPAC (Coupled Transport of water, heat and solutes in Soil-Plant-Atmosphere Continuum)

برای انتقال توأم آب، گرما و املاح در پیوستار خاک-گیاه-نیوار در بخش غیراشباع خاک بنیان نهادند. مدل CTSPAC دو زیر مدل دارد: زیر مدل خاک و زیر مدل گیاه. زیرمدل خاک، انتقال توأم آب، گرما و مواد شیمیایی را در بخش غیراشباع خاک بیان می‌کند. زیر مدل خاک با توجه به پیچیدگی‌های تغییرپذیر بخش غیراشباع خاک، سه معادله وابسته به زمان (Time-dependent) برای جریان و انتقال هم‌زمان آب، املاح و گرما در بخش غیراشباع خاک دارد. زیر مدل گیاه، جذب ریشه‌ای، انتقال در آوند چوبی و آبکش و اندوزش مواد شیمیایی به وسیله گیاه را شرح می‌دهد. از آنجا که گیاهان از نظر هندسی، فیزیولوژیک و بیولوژیک بسیار پیچیده‌تر از بخش غیراشباع خاک هستند، این زیر مدل بسیار پیچیده‌تر از زیر مدل خاک است. در زیر مدل گیاه، گیاه به بخش‌هایی با ساختمان

مدل‌های تجربی مناسبی را نیز نمی‌دهد. بنابراین، ایجاد مدل‌هایی ساده و کارآمد برای مدیریت و طراحی پالایش‌سبز تاکنون بی‌نتیجه مانده و پژوهش‌هایی مبنایی می‌طلبند. هدف از این پژوهش مدل‌سازی پالایش‌سبز خاک‌های آلوده به کادمیم و سرب بود. بدین منظور، نظریه نوینی بر مبنای رفتار خاک و گیاه در برابر آلاینده پرداخته شد. در این نظریه، هم‌دمای برون‌جذبی (Adsorption isotherm) خاک بیانگر رفتار خاک در برابر آلاینده و تغییرات نرخ جذب آلاینده به وسیله گیاه، بازتاب رفتار گیاه در برابر آلاینده در نظر گرفته شد و مدل‌های ساده‌ای برای برآورد زمان لازم برای پالایش آلاینده به دست آمد.

مواد و روش‌ها

هم‌دمای برون‌جذبی کادمیم و سرب در خاک

یک سری محلول کادمیم و سرب به گونه‌ای تهیه گردید که ۲۵۰۰ میلی‌لیتر از آنها غلظت‌هایی معادل صفر، ۱۵۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از سرب و صفر، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از کادمیم فراهم آورد. بدین منظور، محلول‌هایی با غلظت صفر، ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر از سرب و صفر، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۶، ۲/۴ و ۴ از کادمیم در محلول زمینه (Background electrolyte) کلرید کلسیم (CaCl_2) با غلظت ۰/۱ مولار تهیه شد. برای به‌دست آوردن هم‌دمای برون‌جذبی، 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 کادمیم و سرب اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده تکان داده شدند (۲۵). سپس، لوله‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و مایع رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید (۳، ۲۰ و ۲۳). در پایان، غلظت سرب و کادمیم در محلول‌های به دست آمده اندازه‌گیری شد. در پایان با برازش مدل هم‌دمای برون‌جذبی خطی (Linear) بر مقادیر اندازه‌گیری

بافتی و عملکرد مشابه تقسیم شده است. این زیر مدل چندین فرض دارد از جمله، سه گروه برگ‌هایی که هر گروه برگ‌هایی با شباهت هندسی دارند، بخش ریشه با تراکمی نامعلوم که در هر پژوهش باید تعیین شود و آوندهای چوبی و آبکش با ساختمان فیزیولوژیک و ریختی مشخص. اویانگ (۱۹) با به کار گرفتن مدل تک‌بعدی CTSPAC در برآورد پالایش‌سبز ۴۰۱-دی‌اکسین با قلمه‌های تبریزی یادآور شد که به دلیل گنجانده نشدن پالایش‌سبز آلاینده‌ها در سیستمی با گیاهان بالنده در این مدل، تعریف پارامترهای آن بسیار دشوار است. افزون بر این، وی CTSPAC را علی‌رغم پیچیدگی زیاد، به دلیل تک‌بعدی بودن، برای حل مسائل مزرعه‌ای ناکارآمد یافت.

تودورینو و فیلیپس (۲۴) مدلی برای جذب و اندوزش کادمیم به وسیله گیاهان توسعه دادند. آنها اظهار داشتند که هر چند الگوی نظری جذب بر پایه تابع میچرلیخ (Mitscherlich function) پنداشته می‌شود، لیکن تاکنون به دلیل کمبود داده‌های مناسب، بهترین برآوردها از داده‌های تجربی که تنها از توابعی خطی استفاده می‌کنند، به دست آمده است ($R^2 = 0/62 - 0/35$). از جمله کاستی‌های بارز مدل‌های مکانستیک موجود، لزوم اندازه‌گیری‌های دشوار و پرهزینه در رویه ریشه‌هاست که از کارآمدی آنها برای برآوردهای مزرعه‌ای می‌کاهد. متأسفانه، هم‌خوانی نتایج مدل‌های مکانستیک و یا واقع‌گرا (Realistic models) با داده‌های تجربی رضایت‌بخش نیست (۲۴). لذا، می‌بایست تلاش‌هایی بیشتر برای وارد کردن متغیرهای کلیدی تأثیرگذار که تاکنون نادیده انگاشته شده‌اند (برای نمونه، نقش تراوش ریشه‌ها، دمای خاک، انحلال‌پذیری گونه‌های مختلف آلاینده‌ها)، انجام گیرد. از سوی دیگر، حتی با این پنداشت که همه عوامل موثر در فرایند جذب و اندوزش آلاینده‌ها در مدل گنجانده شود، مدل می‌بایست برای خاک‌ها، گونه‌ها و ژنوتیپ‌های گیاهی و آلاینده‌های گوناگون تعمیم یابد. در واقع، تاکنون دانش ما از عوامل کلیدی مورد نیاز برای ایجاد مدل‌های مکانستیک جامع برای جذب فلزات سنگین اندک است و شمار اندک داده‌های اندازه‌گیری شده، امکان ایجاد

شده جذب سرب و کادمیم در غلظت‌های مختلف محلول تعادلی، ضریب توزیع خاک (Soil Distribution Coefficient, K_{SD}) به دست آمد.

$$S = K_{SD}C \quad [1]$$

در رابطه بالا S ، مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم خاک ($mg\ kg^{-1}$)، C ، غلظت محلول‌های تعادلی ($mg\ l^{-1}$) است.

پالایش سبز کادمیم و سرب

برای پالایش سبز کادمیم و سرب، گیاهان اسفناج (*Spinacia oleracea* L.) و شاهی (*Barbarea verna*) انتخاب گردید. بر پایه نتایج پژوهش‌های پیشین اسفناج در جذب و اندوزش کادمیم و سرب بسیار توانا نشان داده است (۱۵، ۲۰ و ۲۱). شاهی نیز گیاهی از خانوادهٔ براسیکاسه (*Brassicaceae*) است. گیاهان خانواده براسیکاسه در زدودن فلزات سنگین از خاک بسیار توانا نشان داده‌اند (۵). با وجود این، تاکنون تلاشی در راستای زدودن سرب و کادمیم از خاک به وسیلهٔ شاهی که گیاهی با نرخ رشد سریع، با سامانهٔ ریشه‌ای گسترده و نسبت به گیاهان هم خانوادهٔ خود کم توقع است، انجام نگرفته است.

مناسب‌ترین بافت خاک برای کاشت اسفناج و شاهی، لوم شنی است (۱). خاکی با بافت لوم شنی، غیرآلوده به کادمیم، سرب و یا هر عنصر سمی دیگر (برای دوری از تنش‌های ناخواسته در تیمارها) و غیرشور (برای دوری از تنش شوری) انتخاب گردید. هم‌چنین، نیاز کودی شاهی و اسفناج محاسبه و با افزودن عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان به خاک از هر گونه کمبود غذایی پیش‌گیری شد.

سطح آلودگی‌ها با توجه به حدود غلظت مجاز کادمیم و سرب در خاک انتخاب شد به گونه‌ای که دامنه‌ای از غلظت صفر آن فلز تا چندین برابر غلظت مجاز را بپوشاند. غلظت مجاز سرب و کادمیم در این پژوهش به ترتیب ۵ و ۱۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در نظر گرفته شد (۸). غلظت‌ها برای کادمیم صفر، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ و برای سرب صفر، ۱۵۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در

کیلوگرم خاک انتخاب شدند. سپس، خاک با غلظت‌های یاد شده آلوده و با تراکمی معادل ۱۴۰۰-۱۲۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب در ۳ تکرار برای هر غلظت در گلدان‌های ۸ کیلوگرمی با ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر (عمق ریشه‌دوانی گیاه) ریخته شد. برای آلوده کردن خاک، ابتدا مقدار لازم از نمک حاوی کادمیم (کلرید کادمیم) و سرب (نیترات سرب) برای آلوده کردن جرم مشخصی از خاک محاسبه شد. سپس، جرم محاسبه شدهٔ نمک به یک کیلوگرم از خاک افزوده شد و کاملاً با آن مخلوط گردید تا پیش‌ماده‌ای همگن به دست آید. این پیش‌مادهٔ آلوده سپس کاملاً با توده خاک مخلوط گردید. سپس، خاک‌های آلوده تقریباً تا رطوبت اشباع آبیاری و دو هفته رها شدند تا حد امکان برهم‌کنش‌های آلاینده و خاک تکوین یافته و شرایط آلودگی طبیعی‌تر باشد.

پس از پر کردن گلدان‌ها، بذر شاهی و اسفناج - با تعدادی بیشتر از آنچه نیاز بود- با فواصل منظم در آنها کشت گردید. پس از جوانه زدن بذرها، بوته‌های سالم‌تر و قوی‌تر به تعداد ۹ بوته در هر گلدان برای شاهی و یک بوته برای اسفناج تنک گردیدند. برای دوری از تنش رطوبتی، گلدان‌ها هر روز توزین و با فواصل زمانی کوتاه (بسته به دورهٔ رشد گیاه از ۲۴ تا ۴۸ ساعت) تا رسیدن به رطوبت ظرفیت زراعی آبیاری شدند. هم‌چنین، برای کاهش تبخیر از سطح خاک گلدان‌ها، رویهٔ خاک با سنگریزه پوشانده شد. گیاهان در ۵ نوبت (برداشت اول، ۱۴ روز پس از سبز شدن گیاه و برداشت‌های دوم، سوم، چهارم و پنجم با فواصل زمانی ۷ روز از یکدیگر) برداشت شدند. وزن گلدان‌ها در رطوبت ظرفیت زراعی با توجه به وزن تر گیاه در هر برداشت برای دور بعدی تصحیح گردید.

نمونه‌های گیاهی پس از برداشت با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس، نمونه‌ها در دمای ۸۵ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن با استفاده از آسیاب برقی با محفظهٔ تمام استیل آسیاب شدند. نمونه‌های آسیاب شده تا زمان عصاره‌گیری در ظروف پلاستیکی که قبلاً با اسید رقیق شسته شده بودند، نگهداری شدند. در پایان، سرب و

$$M_v = V(S\rho_b + C\theta) \quad [4]$$

که در آن، M_v (M) کل جرم آلاینده در حجم V از خاک است. اگر نرخ پالایش‌سبز آلاینده را مقداری از آلاینده در نظر گرفته شود که گیاه در واحد زمان از واحد حجم خاک می‌پالاید، آنگاه می‌توان نوشت:

$$V_{r_0} = \frac{dM_v}{dt} = \frac{d[V(S\rho_b + C\theta)]}{dt} \Rightarrow r_0 = \frac{d(S\rho_b + C\theta)}{dt} \quad [5]$$

که در آن r_0 ($ML^{-3}T^{-1}$) نرخ پالایش‌سبز آلاینده و t (T) زمان است.

اگر نرخ پالایش‌سبز آلاینده آن‌قدر کند باشد که بین غلظت آلاینده در بخش جامد و غلظت آن در محلول خاک تعادل برقرار شود، آنگاه C و S از طریق ضریب توزیع خاک K_{SD} (L^3M^{-1}) با هم ارتباط می‌یابند.

$$K_{SD} = \frac{S}{C} \Rightarrow S = K_{SD}C \quad [6]$$

ضریب توزیع خاک از هم‌دمای برون‌جذبی خطی خاک به دست می‌آید.

با بازنویسی رابطه ۵ داریم:

$$r_0 = \frac{d(K_{SD}\rho_b C + C\theta)}{dt} \Rightarrow r_0 = (K_{SD}\rho_b + \theta) \frac{dC}{dt} \quad [7]$$

$$\Rightarrow dC = \frac{r_0}{(K_{SD}\rho_b + \theta)} dt$$

اگر از معادله دیفرانسیلی بالا از کران‌های $C = C_0$ تا $C = C_f$ و $t = 0$ تا $t = t_f$ انتگرال گرفته شود، داریم:

$$\int_{C_0}^{C_f} dC = \frac{r_0}{(K_{SD}\rho_b + \theta)} \int_0^{t_f} dt \quad [8]$$

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

حال باید دید با تغییرات C ، نرخ پالایش‌سبز آلاینده (r_0) چه تغییری می‌یابد. برای این منظور، سه تابع (مرتبه صفر، مرتبه یک و مرتبه دو) را آزموده و با قرار دادن آن به جای r_0 در رابطه ۸ زمان لازم برای پالایش آلاینده به دست آورده شد. اگر r_0 تابع مرتبه صفر C باشد، با تغییر C تغییری در r_0 دیده نمی‌شود. بنابراین، نرخ پالایش‌سبز آلاینده مقداری ثابت دارد. یعنی:

کادمیم موجود در نمونه‌های گیاه و خاک عصاره‌گیری شده و تجزیه‌های شیمیایی لازم انجام گردید.

سرب و کادمیم محلول خاک با تکان دادن نمونه‌هایی با نسبت ۱:۲ (آب مقطر: خاک) به مدت ۲۴ ساعت در تکان‌دهنده‌ای با دور ۳۰۰ دور در دقیقه عصاره‌گیری شد. غلظت سرب و کادمیم در گیاه با روش اکسیداسیون تر عصاره‌گیری و پس از به هم زدن نمونه، غلظت آنها با دستگاه‌های جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrometer, Shimadzu, AA-670G) و کوره‌گرافیتی (Graphite Furnace Atomizer, Shimadzu, GFA-4A) اندازه‌گیری شد (۴، ۷ و ۱۰). از آمیزه اسیدنیتریک، اسیدپرکلریک و اسیدسولفوریک با نسبت حجمی ۴، ۴ و ۱ برای اکسیداسیون تر استفاده شد.

مدل‌سازی پالایش‌سبز

برای مدل‌سازی پالایش‌سبز نظریه نوینی بر مبنای رفتار خاک و گیاه در برابر آلاینده پرداخته شد. در این نظریه، هم‌دمای برون‌جذبی خاک بیانگر رفتار خاک در برابر آلاینده و تغییرات نرخ جذب آلاینده به وسیله گیاه بازتاب رفتار گیاه در برابر آلاینده در نظر گرفته شد و مدل‌های ساده‌ای برای برآورد زمان لازم برای پالایش آلاینده به دست آمد. بدین شکل که اگر کل جرم آلاینده موجود در واحد حجم خاک را M (ML^{-3}) در نظر بگیریم، آنگاه:

$$M = M_s + M_l \quad [2]$$

که در آن M_s (ML^{-3}) و M_l (ML^{-3}) به ترتیب جرم آلاینده در فاز جامد و مایع خاک است. با بسط عبارات‌های M_s و M_l در رابطه [۴] و بازنویسی آن داریم:

$$M = S\rho_b + C\theta \quad [3]$$

که در آن S (MM^{-1}) جرم آلاینده جذب شده در واحد جرم بخش جامد خاک، ρ_b (ML^{-3}) جرم‌ویژه ظاهری خاک، C (ML^{-3}) غلظت آلاینده در محلول خاک و θ (L^3L^{-3}) رطوبت حجمی خاک است.

اگر کل جرم آلاینده در حجم V (L^3) از محاسبه شود، داریم:

زیر محاسبه شد:

$$t_r^m = \begin{cases} \frac{1}{365} \sum_{i=1}^n \frac{(C_s^{i+1} - C_s^i) \rho_b}{r_s^{i,i+1}} & \text{if } C_s^{i+1} > C_a \\ 0 & \text{if } C_s^{i+1} \leq C_a \end{cases} \quad [15]$$

که در آن t_r^m مدت زمان لازم برای پالایش سبز آلاینده از خاک بر حسب سال، $i = 1 \dots n$ سطوح اعمال شده آلودگی سرب و کادمیم در خاک است به گونه‌ای که فاصله بین دو سطح آلودگی خاک یک کلاس پنداشته شده است، C_s^i غلظت کل سرب و کادمیم در خاک (mg kg^{-1}) در سطح آلودگی i ، عبارت $(C_s^{i+1} - C_s^i) \rho_b$ مقدار کل سرب یا کادمیمی (mg m^{-3}) است که باید پالوده شود تا خاک از سطح آلودگی $i+1$ به سطح آلودگی i برسد. $r_s^{i,i+1}$ میانگین نرخ اندازه‌گیری شده پالایش سرب یا کادمیم توسط گیاه ($\text{mg m}^{-3} \text{day}^{-1}$) برای سطح آلودگی i و $i+1$ ، C_a غلظت کل مجاز آلودگی در خاک (mg kg^{-1}) و ضریب ۳۶۵ در مخرج کسر برای تبدیل زمان از روز به سال است.

در پایان، اعتبار مدل‌های ارائه شده برای برآورد مدت زمان لازم برای پالایش سرب و کادمیم با ملاک‌های کمی مانند ضریب کارایی (R^2 , Coefficient of Efficiency)، جذر میانگین مربعات خطا (Root Mean Square Error, RMSE)، ضریب تبیین (Coefficient of Determination, CD)، کارایی مدل (Modeling Efficiency, EF) و ضریب مقادیر باقی مانده (Coefficient of Residual Mass, CRM) ارزیابی شد (۱۱ و ۱۸).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (T_i^o - T_i^p)^2}{\left(\sum_{i=1}^n T_i^o \right)^2 - \frac{\sum_{i=1}^n (T_i^o)^2}{n}} \quad [16]$$

$$ME = \max \left| \left(T_i^p - T_i^o \right) \right|_{i=1}^n \quad [17]$$

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n \left(T_i^o - \overline{T^o} \right)^2 - \sum_{i=1}^n \left(T_i^p - T_i^o \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(T_i^o - \overline{T^o} \right)^2} \quad [18]$$

$$r_o = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k_o \Rightarrow r_o = -k_o \quad [9]$$

با قرار دادن این مقدار در رابطه ۸ و بازنویسی آن داریم:

$$\int_{C_o}^{C_f} dC = \frac{-k_o}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} \int_0^{t_r} dt \Rightarrow C_f - C_o = \frac{-k_o}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} t_r$$

$$\Rightarrow t_r = \frac{(K_{SD} \rho_b + \theta)}{k_o} (C_o - C_f) \quad [10]$$

که در آن k_o ($\text{ML}^{-3} \text{T}^{-1}$)، ضریبی وابسته به گیاه، خاک و اقلیم و برابر با مقدار منفی نرخ پالایش سبز آلاینده است. اگر r_o تابع مرتبه اول C باشد، آنگاه داریم:

$$r_o = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = k_1 C \Rightarrow r_o = -k_1 C \quad [11]$$

که با قرار دادن این مقدار در رابطه ۸ و بازنویسی آن داریم:

$$\int_{C_o}^{C_f} dC = \frac{-k_1 C}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} \int_0^{t_r} dt \Rightarrow \int_{C_o}^{C_f} \frac{dC}{C} = \frac{-k_1}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} \int_0^{t_r} dt$$

$$\Rightarrow \ln C_f - \ln C_o = \frac{-k_1}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} t_r$$

$$\Rightarrow t_r = \frac{(K_{SD} \rho_b + \theta)}{k_1} \ln \frac{C_o}{C_f} \quad [12]$$

که در آن k_1 (T^{-1})، ضریبی وابسته به گیاه، خاک و اقلیم است. اگر r_o تابع مرتبه دوم C در نظر بگیریم، آنگاه داریم:

$$r_o = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{k_2}{C} \Rightarrow r_o = -\frac{k_2}{C} \quad [13]$$

که با قرار دادن این مقدار در رابطه ۸ و بازنویسی آن داریم:

$$\int_{C_o}^{C_f} dC = \frac{-k_2}{C(K_{SD} \rho_b + \theta)} \int_0^{t_r} dt \Rightarrow \int_{C_o}^{C_f} C dC = \frac{-k_2}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} \int_0^{t_r} dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} (C_f^2 - C_o^2) = \frac{-k_2}{(K_{SD} \rho_b + \theta)} t_r$$

$$\Rightarrow t_r = \frac{(K_{SD} \rho_b + \theta)}{2k_2} \ln(C_o^2 - C_f^2) \quad [14]$$

که در آن k_2 ($\text{M}^2 \text{L}^{-6} \text{T}^{-1}$)، ضریبی وابسته به گیاه، خاک و اقلیم است.

ضرایب k_o ، k_1 و k_2 در روابط ۱۰، ۱۲ و ۱۴ با روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا برای هر گیاه و هر فلز به دست آمد.

مدت زمان اندازه‌گیری شده پالایش سبز خاک نیز از رابطه

جدول ۱. نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک استفاده شده در آزمایش‌ها*

Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	بافت خاک	ρ_b (gr cm ⁻³)	θ_{FC} (cm ³ cm ⁻³)	ECe (dS m ⁻¹)	pHe	OM (%)
۶۸	۲۳	۹	لوم‌شنی	۱/۴	۰/۱۸	۰/۹	۸/۲	۰/۵

* ρ_b : جرم ویژه ظاهری خاک، θ_{FC} : رطوبت حجمی خاک در نقطه ظرفیت زراعی، ECe: هدایت الکتریکی در عصاره خاک اشباع، pHe: واکنش گل اشباع، OM: ماده آلی خاک.

نتایج و بحث

جدول ۱ مقدار عددی ویژگی‌هایی از خاک که در فرمول‌بندی فرض ارایه شده در این پژوهش کاربرد دارند و یا به عنوان پیش‌فرضی در اشتقاق معادلات این فرض‌ها پذیرفته شده‌اند را نشان می‌دهد.

بر پایه نتایج جدول ۱ خاک استفاده شده در این پژوهش، خاکی با بافت لوم‌شنی، با مواد آلی اندک، غیرشور برای گیاهان اسفناج و شاهی و با واکنش قلیایی ضعیف است. رطوبت خاک در طی آزمایش‌های گلخانه‌ای تقریباً ثابت و برابر با رطوبت ظرفیت زراعی نگه داشته شده است.

شکل ۱ مقادیر اندازه‌گیری شده هم‌دمای برون‌جذبی سرب و کادمیم و نتایج برازش مدل خطی را بر آنها نشان می‌دهد.

شکل ۱ بیانگر برازش مناسب مدل خطی بر هم‌دمای برون‌جذبی سرب و کادمیم است. مقدار ضریب K_{SD} برای سرب و کادمیم با روش بهینه‌سازی حداقل مجموع مربعات خطا به ترتیب $۲۲/۷۴$ و $۲۳/۱۷$ ($l\ kg^{-1}$) به دست آمد.

در روابط ۱۰ ، ۱۲ و ۱۴ مقدار رطوبت حجمی خاک θ معادل رطوبت ظرفیت زراعی خاک و برابر با $۰/۱۸$ و مقدار ρ_b برابر با ۱۴۰۰ ($kg\ m^{-3}$) در نظر گرفته شد.

جدول ۲ مقدار ضرایب k_1 ، k_2 و k_3 در روابط ۱۰ ، ۱۲ و ۱۴ را برای سرب و کادمیم و گیاهان شاهی و اسفناج نشان می‌دهد.

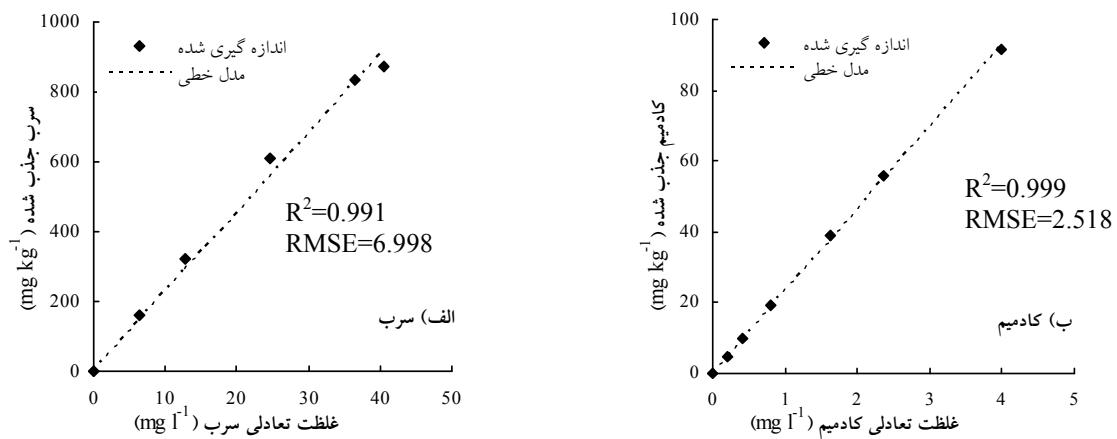
جدول ۳ نتایج ارزیابی کمی اعتبار روابط ۱۰ ، ۱۲ و ۱۴ را در برآورد مدت زمان لازم برای پالایش‌سبز سرب و کادمیم از خاک نشان می‌دهد. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که رابطه ۱۲ کارایی بالایی در برآورد زمان پالایش‌سبز سرب از

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^n T_i^o - \sum_{i=1}^n T_i^p}{\sum_{i=1}^n T_i^o} \quad [19]$$

$$CD = \frac{\sum_{i=1}^n (T_i^o - \bar{T}^o)^2}{\sum_{i=1}^n (T_i^p - \bar{T}^o)^2} \quad [20]$$

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (T_i^p - T_i^o)^2}{n} \right]^{1/2} \quad [21]$$

که T_i^o و T_i^p به ترتیب مقدار برآورد شده و اندازه‌گیری شده زمان پالایش، n تعداد نمونه‌ها و حروف سرکش‌دار مقادیر میانگین است. حد پایینی ME ، $RMSE$ و CD صفر و بیشترین مقدار EF و R^2 یک است. CRM و EF می‌توانند منفی باشند. مقدار ME نشان دهنده ناکارآمدی مدل است، در حالی که مقدار $RMSE$ نشان می‌دهد که مدل به چه میزان بیشتر یا کمتر از واقعیت، برآورد می‌کند. CD نسبت پراکنش مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. EF مقادیر برآورد شده را با میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده مقایسه می‌کند. مقدار منفی EF بیانگر این است که میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده، برآوردی بهتر از مقادیر برآورد شده به دست می‌دهد. CRM شاخصی برای سنجش تمایل مدل به برآورد بیشتر یا کمتر از واقعیت است. CRM منفی بیانگر برآوردی بیشتر از واقعیت است. اگر همه داده‌های برآورد شده و اندازه‌گیری شده یکسان باشند، آماره‌ها به این گونه‌اند: $R^2 = 1; EF = 1; CRM = 0; ME = 0; RMSE = 0; CD = 1$



شکل ۱. هم‌دمای یرون جذبی سرب (الف) و کادمیم (ب) و برازش مدل خطی بر مقادیر اندازه‌گیری شده سرب و کادمیم جذب شده در غلظت‌های مختلف محلول تعادلی

جدول ۲. مقدار ضرایب k_1 ، k_2 و k_3 برای پالایش سرب و کادمیم به وسیله شاهی و اسفناج

فلز	گیاه	k_1 ($\text{mg l}^{-1}\text{Yr}^{-1}$)	k_2 (Yr^{-1})	k_3 ($\text{mg}^2 \text{l}^{-2}\text{Yr}^{-1}$)
سرب	شاهی	$25/90 \times 10^{-2}$	$1/71 \times 10^{-2}$	53687091
	اسفناج	$2/08 \times 10^{-2}$	$0/16 \times 10^{-2}$	53687091
کادمیم	شاهی	$7/10 \times 10^{-2}$	$13/97 \times 10^{-2}$	53687091
	اسفناج	$95/04 \times 10^{-2}$	$136/41 \times 10^{-2}$	53687091

جدول ۳. نتایج ارزیابی کمی اعتبار روابط ۱۰، ۱۲ و ۱۴ در برآورد مدت زمان لازم برای پالایش سبز سرب و کادمیم از خاک

فلز	گیاه	رابطه	R^2	ME	RMSE	CD	EF	CRM
سرب	شاهی	رابطه ۱۰	0/899	790/418	560/517	0/697	0/966	0/102
		رابطه ۱۲	0/990	253/010	140/458	1/029	0/998	-0/003
		رابطه ۱۴	-0/227	4559/800	3145/330	0/420	0/110	1/000
	اسفناج	رابطه ۱۰	0/856	6614/856	5847/989	0/752	0/955	0/092
		رابطه ۱۲	0/980	3276/872	1922/322	0/947	0/995	0/013
		رابطه ۱۴	-0/269	34283/370	28908/000	0/436	0/129	1/000
کادمیم	شاهی	رابطه ۱۰	0/695	256/100	170/995	1/670	0/795	-0/216
		رابطه ۱۲	-0/023	410/331	258/995	3/008	0/530	-0/217
		رابطه ۱۴	-2/298	990/388	509/505	2/748	-0/455	1/000
	اسفناج	رابطه ۱۰	0/694	34/609	21/001	1/646	0/791	-0/143
		رابطه ۱۲	-0/190	36/157	32/481	3/262	0/501	-0/152
		رابطه ۱۴	-2/735	69/645	63/624	1/821	-0/640	1/000

نتایج جدول ۳ هم‌چنین نشان می‌دهد که آرایهٔ پیش‌فرض‌هایی مبنی بر چگونگی تغییر توانایی گیاه در جذب آلودگی فلزات سنگین از خاک بیش از آن که در گرو ویژگی‌های گیاه باشد به نوع فلز بستگی دارد. به دیگر سخن، نوع فلز تعیین‌کنندهٔ اصالت پیش‌فرض‌هایی از این گونه است. هم‌چنین، نتایج تجزیهٔ حساسیت (Sensitivity analysis) مدل انتخاب شده نشان داد که تغییر ۱۰ درصدی هر یک از پارامترهای K_{SD} ، ρ_b و θ به ترتیب موجب ۹/۹۴، ۹/۹۴ و ۰/۰۶ درصد تغییر در t_f می‌شود. این نتایج نشان داد گواهی که مدل حساسیت یکسان و چشم‌گیری به دو پارامتر نخست دارد، نسبت به θ حساس نیست. لذا، فرض ثابت گرفتن θ پذیرفتنی است.

نتیجه‌گیری

در پایان بر پایهٔ نتایج این پژوهش به منظور برآورد مدت زمان لازم برای پالایش سبز سرب از خاک توسط شاهی و اسفناج، می‌توان از رابطهٔ ۱۲ استفاده کرد. لیکن با استفاده از تئوری آرایه شده در این پژوهش، نمی‌توان برآورد دقیقی از زمان لازم برای پالایش سبز کادمیم از خاک به دست آورد. با وجود این، رابطهٔ ۱۰ تنها برای دست‌یابی به برآوردهایی کلی از زمان لازم برای پالایش کادمیم توسط شاهی و اسفناج پیشنهاد می‌شود.

خاک به وسیلهٔ شاهی و اسفناج دارد. به دیگر سخن، این پیش‌فرض که با افزایش غلظت سرب در خاک توانایی شاهی و اسفناج در زدودن آلودگی افزایش می‌یابد تا بالاترین غلظت به کار رفته در این پژوهش (۱۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک) صادق است. با وجود این، نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در گسترهٔ آلودگی سربی اعمال شده در این پژوهش با استفاده از رابطهٔ ۱۰ یا ثابت پنداشتن توانایی گیاه در زدودن سطوح مختلف آلودگی سربی خاک می‌توان با دقت کمتری مدت زمان پالایش سرب از خاک را به وسیلهٔ شاهی و اسفناج برآورد کرد. لیکن، پیش‌فرض سوم یعنی کاهش توانایی گیاه در زدودن سرب از خاک با افزایش آلودگی سربی در گسترهٔ آلودگی سربی اعمال شده در این پژوهش با فیزیک پدیدهٔ پالایش سبز هم‌خوانی ندارد. هم‌چنین، نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد با این که در مورد کادمیم رابطهٔ ۱۰ کارآمدتر از دو رابطهٔ دیگر است، اعتبار بالایی ندارد. این امر را می‌توان به حالیت بالای کادمیم در خاک نسبت داد. زیرا، بخشی از کادمیم موجود در خاک می‌تواند با جریان ترجیحی (که در مدل گنجانده نشده است) از ریشه‌راه‌های به‌وجود آمده در خاک از منطقهٔ ریشه‌دهی گیاه خارج گردد. با وجود این، برای دست‌یافتن به برآوردهایی کلی از زمان پالایش کادمیم از خاک می‌توان از رابطهٔ ۱۰ استفاده کرد. یعنی این پیش‌فرض که با افزایش آلودگی کادمیمی در خاک توانایی شاهی و اسفناج در جذب آن ثابت می‌ماند، هم‌خوانی بیشتری با پدیده دارد.

منابع مورد استفاده

۱. مبلی، م. و ب. پیراسته. ۱۳۷۷. تولید سبزی (ترجمه). مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان.
۲. همایی، م. ۱۳۸۱. واکنش گیاهان به شوری. انتشارات کمیته ملی آبیاری و زه‌کشی ایران، شماره ۵۸.
3. Adhikari, T. and M. V. Singh. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114: 81-92.
4. Afyuni, M. and F. Nourbakhsh. 1997. Extractability of some heavy metals in sludge amended calcareous soils. *Water and Wastewater* 20:4-9.
5. Alkorta, I., J. Hernandez-Allica, J.M. Becerril, I. Amezaga, I. Albizu and C. Garbisu. 2004. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Rev. Environ. Sci. and Biotechnol.* 3:71-90.
6. Boersma, L., C. McFarlane and E. L. McCoy. 1988. Uptake of organic chemicals by plants: A theoretical model. *Soil Sci.* 146:403-417.

7. Brooks, R. R. 1999. Phytochemistry of hyperaccumulators. PP. 261-289. *In*: R. R. Brooks (Ed.), Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals. University Press, Cambridge.
8. Cariny, T. 1995. The Re-use of Contaminated Land. John Wiley and Sons Ltd. Pub., USA.
9. Glick, B. R. 2003. Phytoremediation: Synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. *Biotechnol. Adv.* 21: 383-393.
10. Gupta, P. K. 2000. Soil, Plant, Water and Fertilizer Analysis. Agrobios, New Delhi, India.
11. Homaeae, M., C. Dirksen and R. A. Feddes. 2002a. Simulation of root water uptake. I. Non-uniform transient salinity stress. *Agric. Water Manag.* 57: 89-109.
12. Homaeae, M., C. Dirksen and R. A. Feddes. 2002b. Simulation of root water uptake. III. Non-uniform transient joint salinity and water stress. *Agric. Water Manag.* 57: 127-144.
13. Hough, R. L., S. D. Young and N. M. J. Crout. 2003. Modelling of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn uptake by winter wheat and forage maie from a sewage disposal farm. *Soil Use and Manage.* 19: 19-27.
14. Jorgensen, S. E. 1988. Modeling the contamination of agricultural products by lead and cadmium. PP. 343-350. *In*: A. Marani (Ed.), *Advances in Environmental Modeling*.
15. Kim, S. J. 1988. Relative concentration of Cd and Zn in tissue of selected food plants grown on sludge treated soils. *J. Environ. Qual.* 17: 568-575.
16. Lindstrom, F. T., L. Boersma and S. Yingjajaval. 1990. CTSPAC: Mathematical model for coupled transport of water, solutes and heat in soil-plant-atmosphere continuum. *Mathematical theory and transport concepts. Agric. Exp. Sta., Station Bulletin 676. Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA.*
17. Mathur, S. 2004. Modelling phytoremediation of soils. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Manag.* 8(4): 286-297.
18. Nash, J.E. and J.V. Sutcliffe. 1970. River flow forecasting through conceptual models. Part1: A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10:282-290.
19. Ouyang, Y. 2002. Phytoremediation: modeling plant uptake and contaminant transport in the soil-plant-atmosphere continuum. *J. Hydrol.* 266: 66-82.
20. Pierzynski, G. M., J. T. Sims and G. F. Vance 1993. *Soils and Environmental Quality*. Lewis Pub., Boca Raton, USA.
21. Sajwan, K. S., W. H. Ornes, T. V. Youngblood and A. K. Alva. 1996. Uptake of soil applied cadmium, nickel and selenium by bush beans. *Water Air Soil Pollut* 91: 209-217.
22. Shuman, L. M. 1999. Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci.* 164: 197-205.
23. Trapp, S. and J. C. McFarlane. 1995. *Plant Contamination: Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
24. Tudoreanu, L. and C. J. C. Phillips. 2004. Modeling cadmium uptake and accumulation in plants. *Adv. Agron.* 84: 121-157.
25. Zhou, L. X. and J. W. C. Wong. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.* 30: 878-883.