

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

مسعود داوری^۱ - مهدی همایی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۷

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱

چکیده

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

واژه‌های کلیدی: گیاه‌پالایی، کادمیم، کلم زینتی، نظریه ضرب‌پذیری، نیکل

مقدمه

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

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

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

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

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

صورت زیر نوشته می شود:

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

که در آن، Y: عملکرد گیاه در هر یک از سطوح غلظتی آلاینده-های توأمان نیکل ($C_{S_{Ni}}$) و کادمیم ($C_{S_{Cd}}$) در خاک بوده (ML^{-2})، Y_m : بیشینه عملکرد گیاه و $C_{S_{Ni(50)}}$ و $C_{S_{Cd(50)}}$ غلظتی از آلایندههای نیکل و کادمیم در خاک است که در آن عملکرد نسبی ۵۰ درصد کاهش می یابد (MM^{-1})، P_1 و P_2 نیز ضرایبی تجربی بوده که به خاک، گیاه و اقلیم وابسته می باشند. با فرض اینکه عملکرد نسبی گیاه تا رسیدن به غلظتی معین از نیکل و کادمیم در خاک ($C_{S_{Ni}}^*$ و $C_{S_{Cd}}^*$) کاهش نیافته، می توان معادله ۱ را نسبت به $C_{S_{Ni}}^*$ و $C_{S_{Cd}}^*$ تعدیل و به صورت زیر نوشت:

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

بر منای این مدل تا پیش از آستانه های کاهش غلظت آلاینده های نیکل و کادمیم در خاک ($C_{S_{Ni}}^*$ و $C_{S_{Cd}}^*$) هیچ گونه کاهش عملکرد نسبی پدید نمی آید. لیکن با افزایش غلظت آلاینده های نیکل و کادمیم در خاک ($C_{S_{Ni}}$ و $C_{S_{Cd}}$)، مقدار عملکرد نسبی به طور خطی کاهش می یابد. افزون بر این، با الگوبرداری از مدل همایی و همکاران (۱۲) می توان تابعی چند آستانه ای برای پیش بینی عملکرد نسبی گیاه در حضور آلاینده های توأمان نیکل و کادمیم در خاک ارائه کرد. در این حالت، مقدار $C_{S_{Ni(50)}}$ و $C_{S_{Cd(50)}}$ به ترتیب با $C_{S_{Ni(Max)}}$ و $C_{S_{Cd(Max)}}$ جایگزین و معادله ای پیشنهاد شد که دارای

آستانه های کاهش ($C_{S_{Ni}}^*$ ، $C_{S_{Cd}}^*$ ، α_1 و α_2) بود.

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

که در آن، $C_{S_{Ni(Max)}}$ و $C_{S_{Cd(Max)}}$ به ترتیب غلظتی از آلاینده های نیکل و کادمیم در خاک است که در بیشتر از آن گیاه همچنان زنده بوده و در سطحی بسیار اندک به فعالیت حیاتی خود ادامه می دهد (MM^{-1})، α_1 و α_2 به ترتیب عملکرد نسبی در غلظت آستانه های کاهش $C_{S_{Ni(Max)}}$ و $C_{S_{Cd(Max)}}$ بوده، P_1 و P_2 نیز ضرایبی تجربی اند که به گیاه، خاک و اقلیم وابسته بوده و می توان آنها را به صورت زیر تعریف کرد:

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

های فنی و اقتصادی زیادی است؛ با این توضیح که ممکن است بیشتر این مناطق همچنان آلوده بمانند (۲۴). در نتیجه، طی چند دهه اخیر برخی پژوهشگران پیشنهاد کرده اند که برای پالایش خاک های آلوده به فلزات سنگین از گیاهان استفاده شود. این فناوری که در آن برای رفع آلودگی زیست بوم از گیاهان استفاده می شود در ایران به گیاه پالایی معروف است (۷، ۱۴ و ۱۷).

آلودگی خاک ناشی از فعالیت های انسان صرفاً به یک آلاینده محدود نبوده و ممکن است همزمان چند آلاینده در غلظت های بالا در خاک وجود داشته باشند. با این وجود، تاکنون بیشتر پژوهش های گیاه پالایی تنها یک فلز سنگین را در خاک مورد بررسی قرار داده اند. در شرایط چند آلاینده ای نیز تعدادی محدود پژوهش انجام شده که بیشتر آنها به توصیف رفتار گیاهان بیش اندوز و اصلاح خاک های آلوده اختصاص یافته است (۱۵). شایان ذکر است که راجع به مدل سازی گیاه پالایی آلاینده ها از خاک نیز پژوهش هایی بسیار اندک انجام گرفته است. این در حالی است که بدون توجه به تجربی و یا مکانیستیکی بودن آنها، بیشتر این مدل ها در شرایطی اشتقاق یافته اند که یک آلاینده به تنهایی در خاک وجود داشته باشد (۵، ۱۹، ۲۰ و ۲۲). بنابراین، وجود داده هایی واقعی و استخراج مدل هایی ارزان، ساده و کارآمد به هنگام وجود چند آلاینده در خاک می تواند به اثبات کارایی گیاه پالایی در این شرایط کمک نماید. به همین دلیل، در این پژوهش تلاش شد با اندازه گیری پارامترهایی همچون عملکرد نسبی و غلظت نیکل و کادمیم در گیاه کلم زینتی (*Brassica olerace* var. *Viridis*)، مقدار گیاه پالایی توأمان این آلاینده ها از خاک کمی شود. افزون بر این، میزان توانایی کلم زینتی در گیاه پالایی آلاینده های توأمان نیکل و کادمیم از خاک های آلوده نیز ارزیابی شد.

تئوری اشتقاق مدل ها

با افزایش غلظت یک آلاینده معین در خاک، جذب آب توسط ریشه گیاه ممکن است کاهش یافته و این نیز به نوبه خود عملکرد گیاه را کاهش دهد. هر چند، مقدار گیاه پالایی یک آلاینده در خاک با ترکیب توابع کاهش عملکرد نسبی گیاه و غلظت فلز در بافت های گیاهی از پیش کمی شده است (۲)؛ لیکن، مسئله بسط توابع کاهش عملکرد به هنگام وجود دو آلاینده در خاک، و استفاده از چنین توابعی برای برآورد مقدار گیاه پالایی آلاینده ها از خاک هنوز مطالعه نشده است. بنابراین، تلاش شد با الگوبرداری از نظریه ضرب پذیری (۲۳) توابعی کلان^۱ برای برآورد عملکرد نسبی گیاه به هنگام وجود دو آلاینده در خاک پیشنهاد شود. بدین ترتیب می توان رابطه زیر را به هنگام حضور توأمان آلاینده های نیکل و کادمیم در خاک معرفی نمود. این رابطه، رابطه ای است دو بخشی و سیگموئیدی که به

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش

| FC (درصد وزنی) | Sand (%) | Silt (%) | Clay (%) | گروه بافتی | ρ_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 |

و کادمیم ترکیبی از ۳۶ سطح غلظتی Ni-Cd در پنج تکرار در گلدان ریخته شد. سپس، این خاک‌های آلوده به مدت ده هفته تا رطوبت معادل ظرفیت زراعی آبیاری شدند که بر هم‌کنش آلاینده‌ها و خاک تکوین یافته و شرایط آلودگی طبیعی تر شود. بر اساس نتایج پژوهش‌های پیشین خانواده‌ی براسیکاسه در جذب و اندوزش آلاینده‌های نیکل و کادمیم توانا هستند (۳ و ۴). لذا، برای گیاه‌پالایی همزمان این آلاینده‌ها از خاک گیاه کلم زینتی (*Brassica oleracea var. Viridis*) از این خانواده گزینش و در گلدان‌ها کاشته شدند. با جوانه زدن بذرها، تعداد یک بوته قوی و سالم کلم زینتی در هر گلدان نگهداری و بقیه بوته‌ها حذف شدند. برای کاهش مقدار تیخیر از سطح خاک گلدان، رویه خاک با سنگریزه پوشانده شد. همچنین، 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. با گذشت شش ماه از زمان جوانه‌زنی، گیاهان کلم زینتی در سه تکرار برداشت و عملکرد آنها با استفاده از ترازوی دیجیتالی برای هر گلدان اندازه‌گیری شد. نمونه‌های گیاهی برداشت شده سه بار با آب معمولی و دو بار با آب مقطر شسته و در دمای C ۸۵ به مدت ۴۸ ساعت در آون خشک گردیدند. نمونه‌های خشک شده با استفاده از آسیاب برقی با محفظه استیل آسیاب شدند. نیکل و کادمیم موجود در این نمونه‌های گیاهی با روش اکسیداسیون تر عصاره‌گیری و با دستگاه‌های جذب اتمی (*Shimadzu AA-670G*) و پرتوسنجی نشری پلاسمایی جفت القایی (*Varian Vista-PRO*) اندازه‌گیری شد. سپس، مدل‌های پیشنهادی بر داده‌های جمع‌آوری شده از کارهای آزمایشگاهی و گلخانه‌ای برآزش داده شدند. مدل‌سازی با بهره‌گیری از نرم افزار CurveExpert نسخه ۱/۳۸ انجام شد. برای ارزیابی اعتبار این مدل‌های پیشنهادی از آماره‌های خطای بیشینه^۱ (ME)، ریشه میانگین مربعات خطا^۲ (RMSE) و ضریب کارایی مدل^۳ (EF) استفاده شد:

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

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

چون با افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک میزان تجمع آنها در گیاه بیش‌اندوز به‌صورت نمایی افزایش می‌یابد. لذا، برای مدل‌سازی غلظت نسبی فلزات سنگین جذب شده توسط گیاه بیش‌اندوز مدل نمایی زیر که دارای سه ثابت تجربی است پیشنهاد شد:

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

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

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

مواد و روش‌ها

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

با توجه به غلظت مجاز نیکل و کادمیم در خاک (به ترتیب ۵۰ و $3\ mg\ kg^{-1}$) سطح آلودگی به‌گونه‌ای انتخاب شد، که دامنه‌ای از صفر تا چند برابر غلظت مجاز را شامل شود. بنابراین، دامنه غلظت‌ها برای نیکل صفر، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و برای کادمیم صفر، ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک انتخاب شدند. از آنجایی که در این پژوهش کمی کردن مقدار گیاه‌پالایی دو آلاینده توأمان نیکل و کادمیم در خاک مد نظر بود؛ لذا، با استفاده از نمک‌های کلرید نیکل

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

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

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

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

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

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

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

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

نتایج و بحث

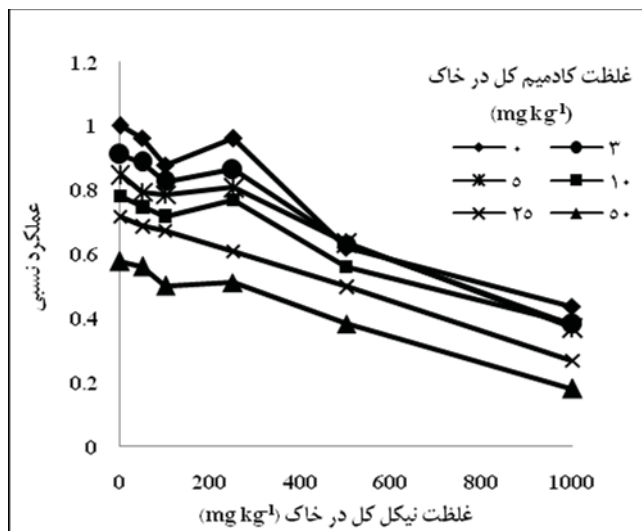
در شکل ۱، رابطه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده گیاه کلم زینتی و غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم ارائه شده است. این شکل نشان می‌دهد در سطوح ثابت غلظت کادمیم، با افزایش غلظت نیکل از صفر تا ۱۰۰۰ mg/kg در خاک عملکرد نسبی کلم زینتی کاهش یافته است. همچنین، شکل ۱ نشان می‌دهد در سطوح ثابت آلودگی نیکل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

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

۵۰ در خاک به ترتیب دارای R^2 برابر با ۰/۹۳۶، ۰/۹۶۶، ۰/۹۷۷، ۰/۹۹۹.

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

جذب این آلاینده توسط کلم زینتی کاهش یابد. افزون بر این، شکل ۳ نشان می‌دهد که در سطوح مختلف آلودگی کادمیم، مدل ۶ تغییرات غلظت نسبی نیکل در گیاه کلم زینتی را به عنوان تابعی از نیکل کل خاک با سازگاری بالا تبیین می‌کند (در سطوح مختلف غلظتی نیکل + کادمیم ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و mg/kg)



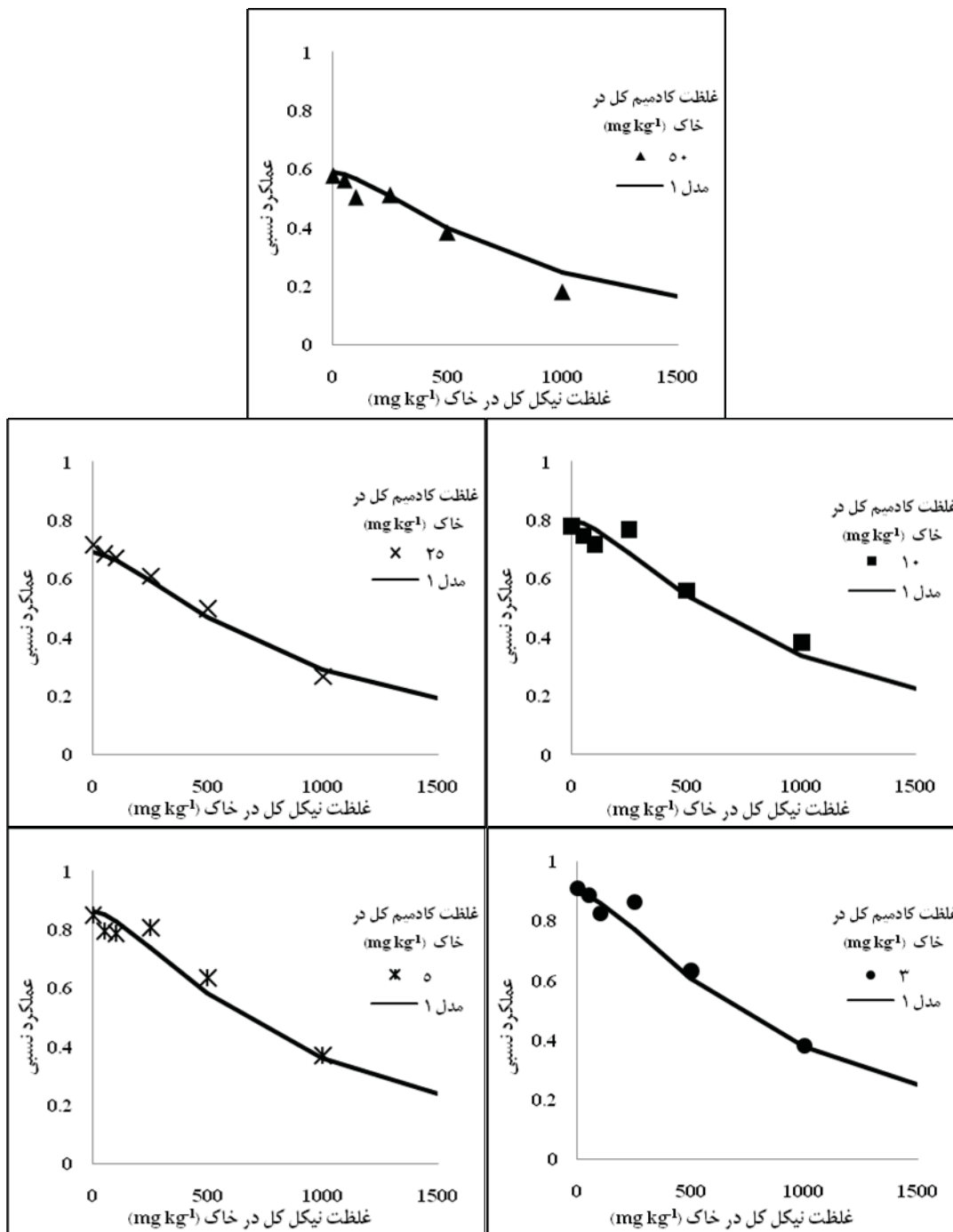
شکل ۱- رابطه عملکرد نسبی اندازه‌گیری شده گیاه کلم زینتی و غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم

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

| رابطه | $C_{S_{Ni}}^*$ | $C_{S_{Ni(50)}}$ | $C_{S_{Ni(Max)}}$ | P_1 | α_1 | $C_{S_{Cd}}^*$ | $C_{S_{Cd(50)}}$ | $C_{S_{Cd(Max)}}$ | P_2 | α_2 |
|-------|----------------|------------------|-------------------|-------|------------|----------------|------------------|-------------------|-------|------------|
| ۱ | - | ۸۱۰/۲ | - | ۱/۵۳۸ | - | - | ۸۸/۲ | - | ۰/۶۳۵ | - |
| ۲ | ۲۰ | ۸۰۷/۹ | - | ۱/۴۹۱ | - | ۱ | ۹۵/۰۴ | - | ۰/۵۷۶ | - |
| ۳ | ۲۰ | - | ۲۱۳۶/۲ | ۱/۴۹۱ | ۰/۱۹ | ۱ | - | ۱۴۰ | ۰/۵۷۶ | ۰/۴۴ |

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

| سطح غلظتی | رابطه | RMSE | EF | ME | R^2 |
|-----------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| کادمیم ($3 mg kg^{-1}$) | ۱ | ۵/۷۲ | ۰/۹۴۸ | ۰/۰۹۴ | ۰/۹۵۷ |
| | ۲ | ۵/۵۲ | ۰/۹۵۲ | ۰/۰۸۶ | ۰/۹۵۶ |
| | ۳ | ۵/۵۲ | ۰/۹۵۲ | ۰/۰۸۶ | ۰/۹۵۶ |
| کادمیم ($5 mg kg^{-1}$) | ۱ | ۶/۳۹ | ۰/۹۲۴ | ۰/۰۶۸ | ۰/۹۴۰ |
| | ۲ | ۶/۶۰ | ۰/۹۲۰ | ۰/۰۶۶ | ۰/۹۳۸ |
| | ۳ | ۶/۶۱ | ۰/۹۲۰ | ۰/۰۶۶ | ۰/۹۳۸ |
| کادمیم + نیکل ($10 mg kg^{-1}$) | ۱ | ۷/۲۷ | ۰/۸۸۹ | ۰/۰۸۲ | ۰/۹۲۹ |
| | ۲ | ۷/۳۴ | ۰/۸۸۹ | ۰/۰۸۴ | ۰/۹۲۸ |
| | ۳ | ۷/۴۳ | ۰/۸۸۴ | ۰/۰۸۴ | ۰/۹۲۸ |
| کادمیم ($25 mg kg^{-1}$) | ۱ | ۳/۶۵ | ۰/۹۸۲ | ۰/۰۳۱ | ۰/۹۹۲ |
| | ۲ | ۳/۸۱ | ۰/۹۸۰ | ۰/۰۳۴ | ۰/۹۹۰ |
| | ۳ | ۴/۰۶ | ۰/۹۷۷ | ۰/۰۳۶ | ۰/۹۸۹ |
| کادمیم ($50 mg kg^{-1}$) | ۱ | ۸/۷۳ | ۰/۹۱۶ | ۰/۰۶۶ | ۰/۹۶۸ |
| | ۲ | ۹/۴۷ | ۰/۹۰۱ | ۰/۰۷۱ | ۰/۹۶۶ |
| | ۳ | ۹/۳۷ | ۰/۹۰۴ | ۰/۰۷۲ | ۰/۹۶۰ |



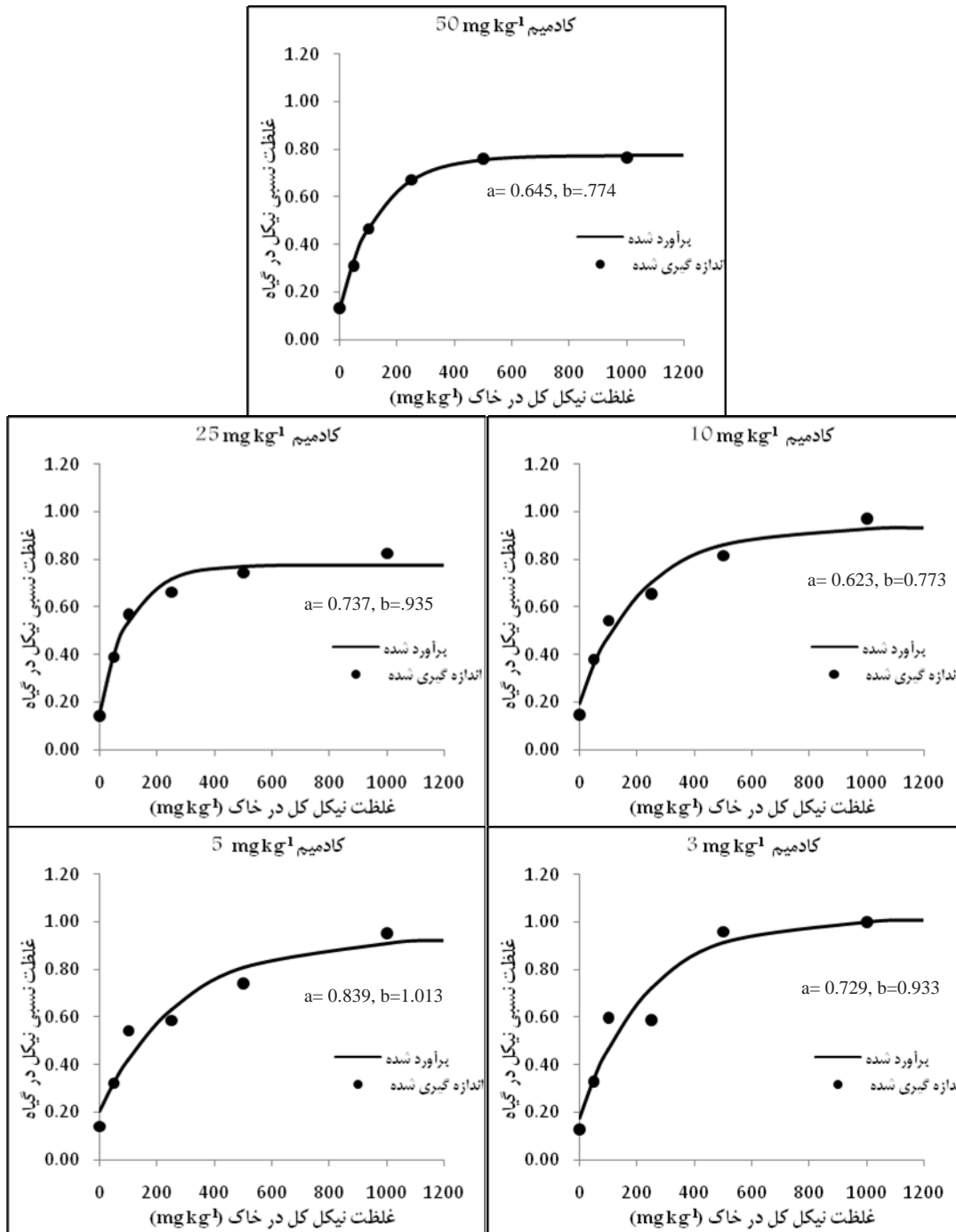
شکل ۲- رابطه عملکرد نسبی گیاه کلم زینتی (اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل پیشنهادی (۱) با غلظت نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم

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

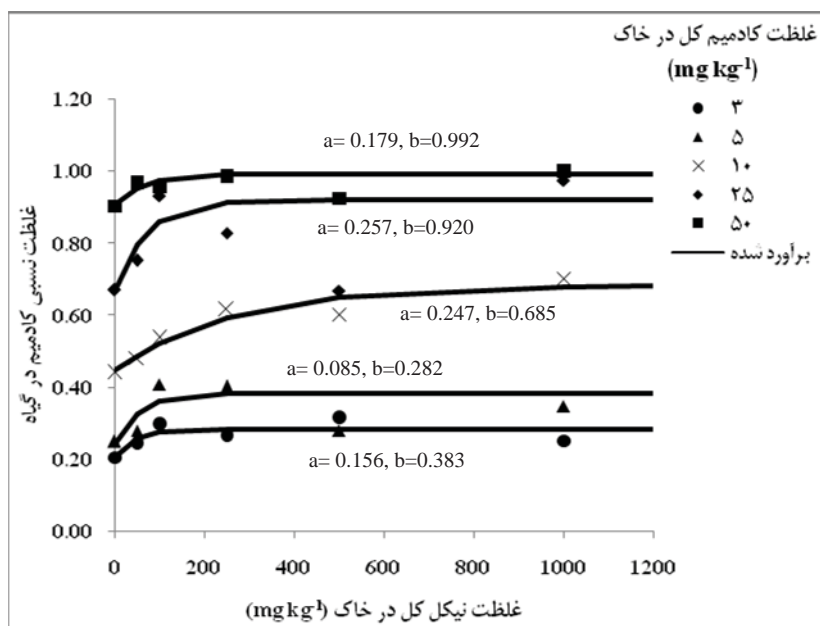
شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش غلظت کادمیم (از ۳ تا ۵۰ mg/kg) در سطوح مختلف آلودگی نیکل در خاک، میزان جذب کادمیم توسط کلم زینتی افزایش می‌یابد. همچنین، این شکل نشان می‌دهد با افزایش غلظت نیکل در هر سطح ثابت کادمیم در خاک، مقدار جذب کادمیم توسط کلم زینتی اندکی افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد

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

برآوردهایی کلی از غلظت نسبی کادمیم در ماده خشک کلم زیتنی در سطوح ثابت کادمیم خاک به ما ارائه دهد (در سطوح مختلف غلظتی نیکل + کادمیم ۳، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mg/kg در خاک به ترتیب دارای R^2 برابر با ۰/۶۰۵، ۰/۷۰۰، ۰/۹۲۳، ۰/۷۲۳ و ۰/۸۷۴). شایان ذکر



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



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

افزایش غلظت فلزهای نیکل و کادمیم در خاک، جذب این آلاینده‌ها توسط کلم زینتی بیشتر می‌شود. لیکن، سمیت ناشی از این فلزها در غلظت‌های بالا سبب می‌گردد مقدار زیست‌توده آن کاهش یافته و به تبع آن مقدار نیکل و کادمیم پالوده شده از خاک توسط کلم زینتی کاهش یابد. بنابراین، در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که گیاه کلم زینتی به دلیل برخورداری از ویژگی‌های فیزیولوژیک ویژه (نظیر تولید زیست‌توده‌ی فراوان و توانایی تحمل سرمای تا ۱۰- C)، می‌تواند برای پالایش سطوح کم تا نسبتاً متوسط آلاینده‌های توأمان نیکل و کادمیم در خاک‌های آلوده پیشنهاد گردد.

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

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

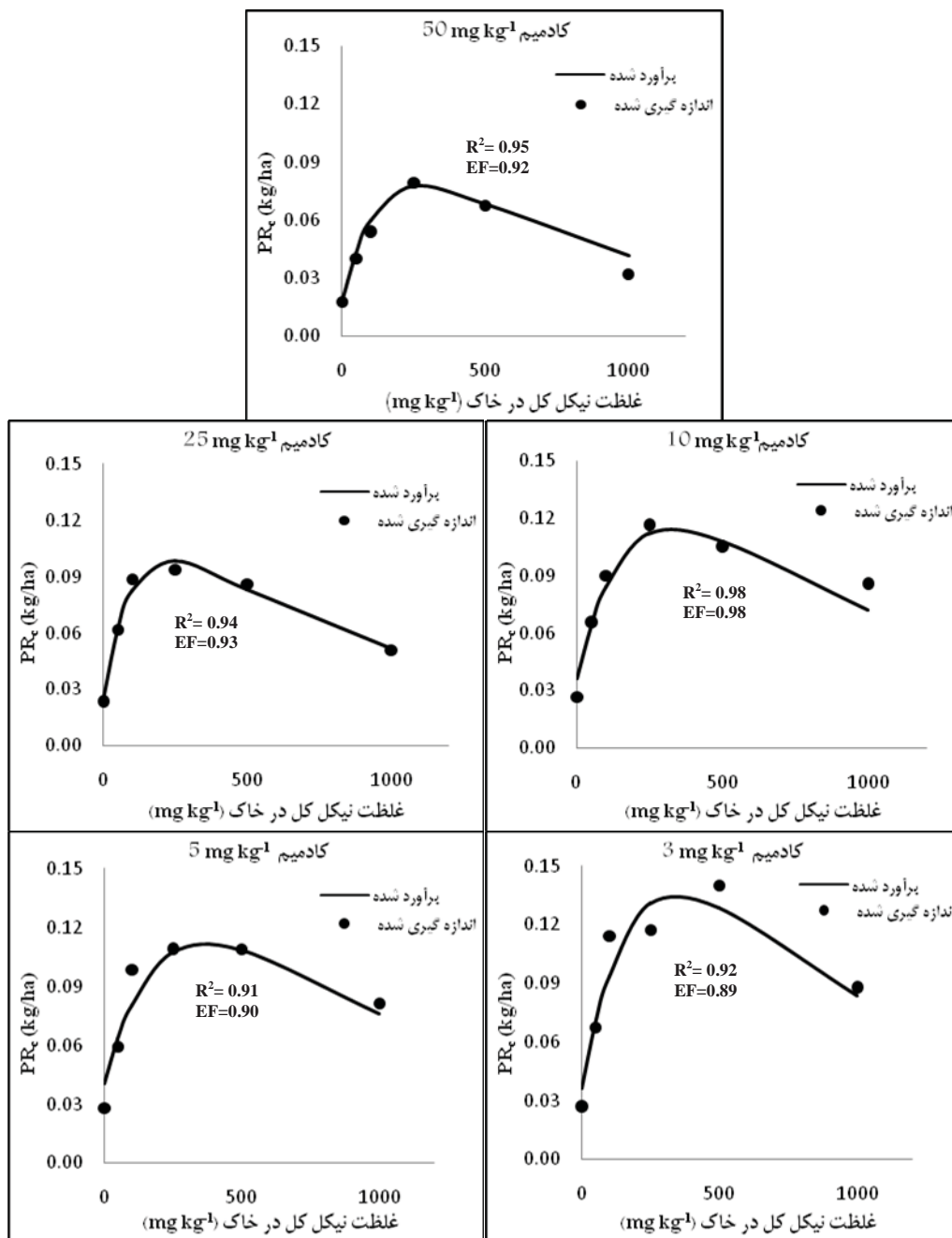
از آنجایی که رابطه ۱ عملکرد نسبی کلم زینتی را در سطوح مختلف آلودگی توأمان نیکل و کادمیم خاک با دقت بالایی برآورد نمود ($R^2 > 0.93$). همچنین، با توجه به اینکه رابطه‌ی ۶ توانایی آن را داشت که غلظت نسبی نیکل را در ماده خشک این گیاه به‌خوبی پیش‌بینی کند. لذا، انتظار بر این است مدل پیشنهادی زیر که از ترکیب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

$$PR_{c_{Ni}} = (b - a \cdot e^{-c \cdot C_{S_{Ni}}}) \cdot \frac{c_{P_{Ni}}^m \cdot Y_m}{\left(1 + \left(\frac{c_{S_{Ni}}}{c_{S_{Ni50}}}\right)^{P_1}\right) \left(1 + \left(\frac{c_{S_{Cd}}}{c_{S_{Cd50}}}\right)^{P_2}\right)} \quad (10)$$

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

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

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

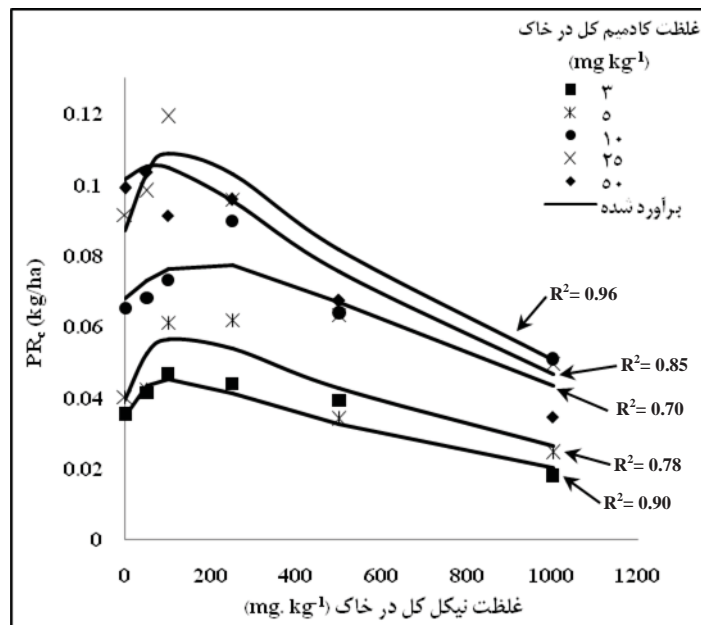


شکل ۵- مقادیر گیاه‌پالایی نیکل از خاک توسط کلم زینتی به عنوان تابعی از نیکل کل خاک در سطوح مختلف آلودگی کادمیم (اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط رابطه پیشنهادی ۱۰)

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

نتیجه‌گیری

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



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

لیکن، این مدل تنها قابلیت آن را داشت که از مقدار گیاه‌پالایی کادمیم توسط این گیاه، برآوردهایی کلی به ما ارائه دهد. نتایج همچنین نشان داد، استفاده از کلم زینتی در پالایش خاک‌های آلوده با آلایندگی توآمان نیکل و کادمیم وقتی با موفقیت همراه است که سطوح آلودگی در دامنه غلظتی کم تا نسبتاً متوسط باشد.

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

منابع

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

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

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

M. Davari¹- M. Homaei^{2*}

Received: 28-12-2010

Accepted: 23-7-2011

Abstract

Soil Contamination by heavy metals is yet one of the most important environmental concerns. Among heavy metals, Nickel and Cadmium have dangerous influences on human, animals and plants. The objective of this study was to derive a new model for simultaneous phytoextraction of Ni and Cd from contaminated soils. Consequently, a macroscopic model was derived by combining yield reduction functions and relative concentrations of Ni and Cd in plant tissues. To verify the derived model, a clay loam soil was simultaneously contaminated with different concentrations of Ni and Cd. The Ornamental Kale seeds were then seeded in these packed contaminated soils in three replicates. Plants were harvested after full development. The Ni and Cd contents of soil samples and plant materials were extracted by 4M HNO₃ oxidation and wet oxidation methods, respectively. The Ni and Cd concentrations were measured by Atomic Absorption Spectrometer (*Shimadzu, AA 670-G*) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (*Varian Vista-PRO*). The results indicated that relative yield of Ornamental Kale in the contaminated soils with both Ni and Cd was reduced more than the soil polluted with separate Cd or Ni. The results also indicated that at any given soil Cd concentration, the Ni content of Ornamental Kale increases with increasing soil Ni concentration. Meanwhile, with increasing soil Cd, the Ni content in Ornamental Kale was decreased. Further, at any given Cd content, the amount of Cd in Ornamental Kale was increased by increasing Ni concentration in soil. The results further indicated that the proposed model can well predict Ni phytoextraction from soils contaminated with both Ni and Cd. However, this model could only provide an overall estimate for Cd phytoextraction. It was further concluded that Ornamental Kale due to its high biomass production and high tolerance to Ni and Cd concentrations can be used to remediate low to moderate combined Ni -Cd contaminated soils.

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

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

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

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