

تاثیر بیوچار بقایای هرس انگور بر توزیع گونه‌های شیمیایی سرب در خاک

رقیه حمزه نژاد^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، عباس صمدی^۳، میرحسن رسولی صدقیانی^۲، حبیب خداوردیلو^۲
دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ارومیه
e.sepehr@urmia.ac.ir

چکیده

به منظور بررسی تاثیر بیوچار بقایای هرس انگور بر گونه‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کامل تصادفی با ۴ سطح بیوچار (۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد) و ۴ زمان انکوباسیون (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در ۳ تکرار انجام گرفت و توزیع سرب در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تعیین و شاخص تحرک (MF) محاسبه گردید. کاربرد بیوچار موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.05$) عناصر در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش معنی‌دار عناصر در بخش‌های پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید. با افزایش درصد بیوچار افزوده‌شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز با افزایش درصد بیوچار است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن بیوچار انگور به خاک، منجر به تغییر شکل سرب از اشکال ناپایدار به شکل‌های پایدار، و در نتیجه کاهش تحرک سرب در خاک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، گونه‌های شیمیایی عناصر، عصاره‌گیری متوالی، شاخص تحرک.

مقدمه

حضور فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی، بدلیل افزایش تحرک فلزات سنگین و تمایل آن‌ها به تجمع در موجودات زنده و جذب آن‌ها در زنجیره‌های غذایی، معضلی جدی برای محیط زیست آفریده است (Alloway, 1990). تصفیه پساب با استفاده از جاذب‌های غیرمتداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان، پوست و سیبوس برنج، خاک اره، پوست و میوه کاج، کربن فعال شده و غیره نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین بدلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است (Ahmad, 2004). بیوچار^۱ جامد غنی از کربن می‌باشد که از تجزیه حرارتی زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی تحت شرایط بدون اکسیژن در دماهای متوسط ($< 700^\circ\text{C}$) تهیه می‌شود. بیوچار ظرفیت جذب بالایی برای عناصر سنگین مانند مس، سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی دارد و به دلیل داشتن ساختار متخلخل، حضور گروه‌های عامل مختلف، pH سطحی بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌تواند به عنوان بهسازی بالقوه برای خاک‌های آلوده با فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد (Zhang et al., 2014). Xu and Zhao (2013) از نسبت‌های ۰، ۳ و ۵ درصد بیوچار ساقه کلزا برای حذف مس، سرب و کادمیوم از خاک استفاده نمودند و مشاهده کردند که ترکیب خاک و بیوچار باعث افزایش جذب فلزات سنگین توسط خاک می‌شود. در مطالعه دیگر، بیوچار تولید شده از بقایای درختان آلو، Cd، Pb و Zn استخراج شده با DTPA را به ترتیب ۹۰، ۳۸ و ۲۴ درصد در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد (Fellet et al., 2011). با توجه به فراوانی بقایای هرس انگور در آذربایجان غربی و مطالعات اندک در مورد تثبیت و غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین توسط بیوچار در خاک‌های آهکی، در این پژوهش کاربرد بیوچار بقایای هرس انگور بر توزیع گونه‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده بررسی و برای کمی‌سازی تحرک عناصر از درصد یا مقدار نسبی بخش تبدلی و کربناتی (MF) استفاده شد.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوجار

برای تهیه بیوجار، بقایای هرس انگور جمع آوری و پس از هواخشک نمودن به قطعات کوچک خرد و توسط آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد رطوبت آنها گرفته شد. سپس در کوره بدون حضور اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به بیوجار تبدیل شدند و با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین موثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

گزینش خاک و آزمایشات فیزیکوشیمیایی

خاک آلوده به عناصر سنگین از حوالی معدن انگوران در استان زنجان نمونه‌برداری شد. نمونه‌ی خاک هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و آب، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Walkley and Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Rayment and Higginson, 1992)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات آمونیوم یک نرمال (Chapman, 1965) و میزان سرب کل در خاک با روش هضم با اسید (Soon and Abboud, 1993) اندازه‌گیری شد.

آزمایش انکوباسیون

برای اجرای آزمایش انکوباسیون، مقادیر ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد از بیوجار انگور به خاک آلوده اضافه گردید و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها با افزودن آب مقطر به صورت اسپری در رطوبت ظرفیت زراعی تنظیم شدند. نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت انکوباسیون، درصد رطوبت نمونه (۶۰٪ ظرفیت نگهداری خاک) ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از انکوباسیون، از هریک از تیمارها مقدار مشخصی از خاک برداشت شده و گونه‌های شیمیایی عناصر سنگین با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و همکاران استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی (Tessier et al., 1979) در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی (Tessier et al., 1979) برای جزءبندی عناصر سنگین برای یک گرم خاک

جزء	عصاره‌گیر	دما (سلسیوس)	زمان (ساعت)
F ₁ تبادل (EX)	۱۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار (pH=۸/۵)	۲۵	۱
F ₂ پیوند شده با کربنات‌ها (CAR)	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵	۵
F ₃ پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز (OX)	۲۰ میلی‌لیتر ۰/۰۴ NH ₂ OH.HCl مولار (در اسید استیک ۲۰٪ با pH=۲)	۹۵	۵-۶
F ₄ پیوند شده با ماده آلی (OM)	۳ میلی‌لیتر ۰/۰۲ HNO ₃ مولار + ۵ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۲-۳
	۳ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۳
F ₅ بخش باقیمانده (RES)	۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)	۲۵	۰/۵
	هضم با اسید کلریدریک به اسید نیتریک (۳/۱)	۹۵	۰/۵

تعیین شاخص تحرک فلز^۱ در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad (1)$$

که در آن F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است. مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (Kabala and Singh, 2001). آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۴ سطح بیوچار (۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد) و ۴ زمان انکوباسیون (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SAS و مقایسه میانگین از طریق آزمون LSD در سطح احتمال ۰/۰۵ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

بحث و نتایج

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاک در جدول ۲، خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی، pH قلیایی و آلوده به فلز سرب بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست (۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (EPA, 2003).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

سرب کل	CCE	OM	CEC	EC	pH	بافت خاک	رس	سیلت	شن
mg kg^{-1}		%	$\text{meq } 100\text{g}^{-1}$	dS m^{-1}			%	%	%
۳۸۸	۷/۵	۱/۴۸	۲۲/۱	۰/۲۷	۷/۶۱	لومی شنی	۶۵	۲۵	۱۰

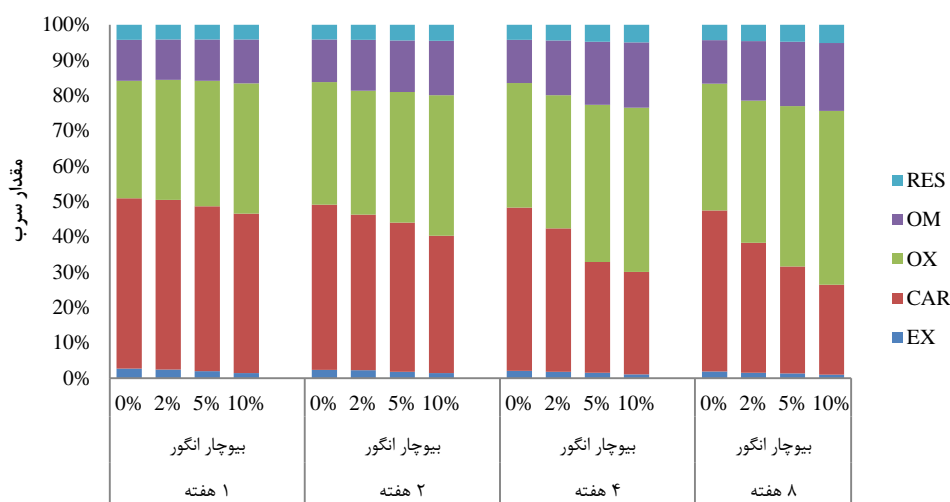
EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: ماده آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل.

تأثیر بیوچار بر گونه‌های مختلف سرب در خاک

شکل (۱) گونه‌های شیمیایی سرب حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک با نسبت‌های مختلف بیوچار بقایای هرس انگور در زمان‌های مختلف انکوباسیون را نشان می‌دهد. بخش تبدلی سرب از ۹/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۳/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار بعد از گذشت دو ماه از زمان انکوباسیون کاهش یافت. همچنین کاربرد بیوچار بقایای هرس انگور منجر به کاهش بخش کربناتی از ۱۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار رسید که کاهش ۴۴ درصدی را نشان داد، چنین کاهش می‌تواند به علت نگهداشت فلز بر روی سطح بیوچار باشد.

افزودن بیوچار به طور معنی‌داری ($P \leq 0.05$) بخش پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد (شکل ۲). با افزایش بیوچار از ۲٪ به ۱۰٪، میزان بخش پیوند با ماده آلی از ۵۸ به ۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میزان بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز از ۱۳۸ به ۱۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که به ترتیب افزایش ۵۵ درصدی و ۳۷ درصدی را نسبت به تیمار شاهد نشان دادند.

توزیع سرب در بخش‌های مختلف خاک در تیمار شاهد بصورت کربناتی (۴۸٪) < اکسیدی (۳۳٪) < آلی (۱۲٪) < باقیمانده (۴٪) < تبدلی (۳٪) بود که بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون در تیمار بیوچار به صورت اکسیدی (۴۹٪) < کربناتی (۲۵٪) < آلی (۱۹٪) < باقیمانده (۵٪) < تبدلی (۱٪) تغییر یافت (شکل ۱).

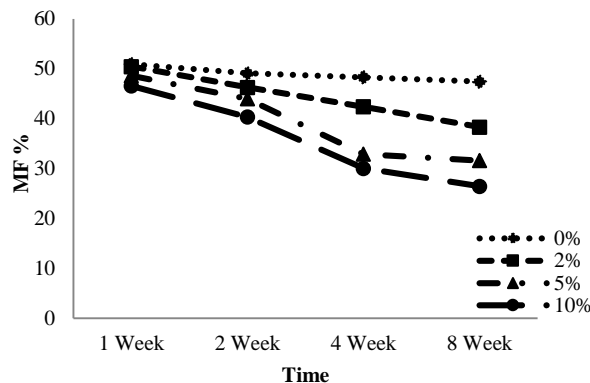


شکل ۱. گونه‌های شیمیایی سرب در خاک با نسبت‌های مختلف بیوچار بقایای هرس انگور در زمان‌های مختلف انکوباسیون

بررسی تاثیر مقادیر مختلف بیوچار بر شاخص تحرک فلز در خاک

در میان گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین، جزء تبادلی و کربناتی تعیین کننده خطر زیست محیطی می‌باشند. از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبادلی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح کننده‌های خاک در غیرمتحرک‌سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از بیوچار افزوده شده به خاک، درصد عناصر موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر (MF) بکار رفت (Kabala and Singh, 2001). بر اساس MF ، تحرک فلز را به چهار دسته طبقه بندی می‌کنند: کم ($0.1 \leq MF \leq 1$)، متوسط ($0.1 \leq MF \leq 0.3$)، بالا ($0.3 \leq MF \leq 0.5$) و بسیار بالا ($MF < 0.5$) (Rodríguez et al., 2009). سرب MF ۵۱ درصد تحرک بسیار بالایی در خاک داشت که بیانگر خطرات بالای زیست محیطی سرب در خاک بود.

شکل ۲ تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال درصدهای مختلف بیوچار بقایای هرس انگور در زمان‌های مختلف انکوباسیون را نشان می‌دهد. شاخص تحرک سرب در خاک شاهد بیشتر از خاک حاوی بیوچار بود و با افزایش بیوچار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار MF به طور معنی‌داری ($P \leq 0.05$) کاهش یافت که بیانگر کاهش مقدار فلز متحرک با افزایش درصد بیوچار است. عناصر افزوده شده به خاک، با افزودن بیوچار به خاک، از شکل ناپایدار (مانند شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار تغییر شکل می‌دهد. کمترین شاخص تحرک سرب در خاک تیمار شده با ۱۰ درصد بیوچار و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون به میزان ۲۶/۴ درصد بدست آمد.



شکل ۲- شاخص تحرک فلز در خاک (MF) برای نسبت‌های مختلف بیوجار بقایای هرس انگور در زمان‌های مختلف انکوباسیون

کاربرد بیوجار بقایای هرس انگور موجب کاهش معنی‌دار عناصر در بخش‌های تبادل‌ی و کربناتی و افزایش معنی‌دار عناصر در بخش‌های پیوند خورده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید، در حالی که تاثیر معنی‌داری بر روی بخش باقیمانده نداشت. با افزایش درصد بیوجار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون مقدار MF کاهش یافت. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن بیوجار بقایای هرس انگور به خاک، منجر به کاهش تحرک سرب در خاک آلوده می‌شود.

منابع

- Ahmad M., Ok Y.S., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Kim B.Y., Ahn J.H., Lee Y.H., Al-Wabel M.I., Lee S.E. and Lee S.S. 2016. Lead and copper immobilization in a shooting range soil using soybean stover and pine needle-derived biochars: chemical, microbial and spectroscopic assessments. *Journal of Hazardous Materials*, 301: 179-186.
- Alloway B.J. 1990. Heavy metals in soils: Lead. Blackie and Glasgow, Ltd. London, Pp.: 177-196.
- Chapman H.D. 1965. Cation-exchange capacity. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, (methodsofsoilanb)*, Pp. 891-901.
- Fellet G., Marchiol L., Delle Vedove G. and Peressotti A. 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, 83: 1262-1297.
- Gee G.W. and Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods, (methodsofsoilan1)*, Pp. 383-411.
- Kabala C. and Singh B.R. 2001. Fractionation and Mobility of Copper, lead, and zinc in Soil Profile in the vicinity of a Copper Smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485-495.
- Protection E. 2003. Environmental Protection Agency (EPA).
- Rayment G.E. and Higginson F.R. 1992. Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods. Inkata Press, Melbourne.
- Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate J. and Rincón J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90: 106-116.
- Soon Y.K. and Abboud S. 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. *Soil sampling and method of analysis*. Lewis publishers, Pp. 103 - 107.
- Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-851.
- Walkley A. and Black I.A. 1934. An examination of the Detjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.
- Xu R.K. and Zhao A.Z. 2013. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12): 8491-8501.



Zhang X., He L., Sarmah A., Lin K., Liu Y., Li J. and Wang H. 2014. Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *Journal of Soils Sediments*, 14:1790–1799.

Effect of Grape Pruning Residue Biochar on Chemical distribution of Lead in Soil

Abstract

In order to study the effect of grape pruning residue biochar on chemical distribution of lead (Pb) in contaminated soil, a factorial experiment was conducted as a completely randomized design in three replications with 4 levels of biochar (0, 2, 5 and 10 %) and 4 levels of incubation time (1, 2, 4 and 8 weeks). Chemical distribution of lead in soil was determined using Tessier sequential extraction method during mentioned incubation times and the mobility factor (MF) of the lead were calculated. Application of the biochar significantly ($p \leq 0.05$) decreased the exchangeable and carbonate fractions and increased organic and iron and manganese oxide bound fractions in comparison to the control treatment. With increasing in the biochar level and incubation time, the *MF* values decreased, demonstrating a decrease in the mobility of metal in soils. It was concluded that addition of grape biochar in soil lead to transformation of the lead from unstable forms to stable forms, and consequently decreased the mobility of lead in soil.

Keywords: Biochar, Chemical forms of metal, Sequential extraction, Mobility factor.