پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

۶ تا ۸ شهریور ۱۳۹۶ محور مقاله: آلودگی خاک

اثرکاربرد بیوچار بر روی همدمای جذب کادمیوم در خاک اسیدی

قاسم رحیمی[۱]، ستاره نظری[۲*]، ابوالفضل خادمی جلگه نژاد[۳]

۱- دانشیار گروه خاکشناسی دانشگاه بوعلی سیناهمدان، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی خاک دانشگاه بوعلی سینا همدان، ۳- دانش آموخته کارشناسی ارشدشیمی وحاصلخیزی خاک دانشگاه شهیدباهنرکرمان

چکیده

بیوچار محصول کنترل شده‌ی زیست توده می‌باشد که قادر به اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین و نیز بهبود خصوصیات فیزیکی ، شیمیایی و بیولوژیکی خاک است.این تحقیق با هدف بررسی جذب کادمیوم از خاک اسیدی توسط بیوچار کاه نخود و بیوچار کاه نخود غنی شده با اسید سیتریک ، تعیین ایزوترم های جذب مناسب بر روی بیوچار کاه نخود انجام شد. بیوچار با دارا بودن لیگاندهای آلی می‌تواند با فلزات سنگین کمپلکس‌هایی ایجاد کرده و باعث جذب فلزات سنگین(کادمیوم) شود. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که جذب کادمیوم توسط بیوچار کاه نخود غنی شده نسبت به بیوچار کاه نخود بیشترین ظرفیت جذب را داشت و در بین ایزوترم‌های جذب، با معادله ایزوترم فروندلیچ داده های آزمایش جذب کادمیوم بهتر برازش شده است(R^2>۰/۹۵). همچنین نتایج نشان داد که بیوچار کاه نخود می‌تواند به عنوان جایگزینی ارزان و کم هزینه برای جاذب‌های تجاری در حذف کادمیوم از خاک و آب به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: بیوچار، فلزات سنگین، خاک اسیدی

مقدمه

امروزه ورود فلزات سنگین یکی از مشکلات اساسی اراضی می‌باشد. در طی سالیان اخیر کادمیوم به عنوان یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که این عنصر باتوجه به ماندگاری وتحرک آن به راحتی می‌تواند در اندام‌های مختلف زیست بوم‌های جانوری وگیاهی تجمع پیدا کند و وارد چرخه غذایی انسان و موجب اختلالات شدید در چرخه سلامت انسان گردد.(Cui et al., 2016). یکی از تکنولوژی‌ها برای حذف فلزات سنگین از آب و خاک روش جذب سطحی می‌باشد(Pan et al., 2010Fang et al., 2008 ;).امروز یکی از جاذب‌های اساسی که قابلیت جذب بالایی دارد بیوچار است. بیوچار طی فرایند پیرولیز از زیست توده‌های عالی (ضایعات شهری،کشاورزی، صنعتی) که در شرایط با محدودیت کم اکسیژن که دردماهای کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی گراد تولید شده است(IBI,2012; Cui et al.,2016; Xu et al.,2012). از انجایی که بیوچار دارای منافذ ریز و همچنین تخلخل بالا،سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی مختلفی دارد، قابلیت جذب برخی از عناصر را دارا می‌باشد (Chen et al.,2011;Cao et al., 2009). بنابراین این پژوهش با هدف تبدیل ضایعات کشاورزی کرمانشاه (کاه نخود) به بیوچار به عنوان یک جاذب برای جذب کادمیوم از خاک‌های اسیدی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

۱) خصوصیات خاک مورد مطالعه

خاک مورد مطالعه از مزارع چایکاری واقع در استان گیلان(شهرستان لاهیجان منطقه بازکیا گوراب) با طول جغرافیایی ″۲۲۲ ′۵۴ °۴۹ و عرض جغرافیایی ″ ۹۹۶ ′۵۴ °۳۷ از عمق ۲۰-۰ نمونه برداری شد .پس از انتقال نمونه خاک به آزمایشگاه،هوا خشک گردید و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد و سپس برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن اندازه گیری شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (Rowell, 1994)،اسیدیته خاکو هدایت الکتریکی خاک(Rowell,1994) میزان ماده آلی به روش

والکی - بلک اندازه گیری شد (Rowell ,1994). در جدول ۱ برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه قبل از اعمال تیمارها نشان داده شد که از لحاظ بافت، خاک دارای بافت لومی شنی بود.

۲) تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار، کاه وکلش نخودرا پس از جمع آوری،داخل کورزه‌های چینی ریخته شد و داخل کوره قرار داد شد و شرایط تولیدی بیوچار از قبیل شرایط خلأ (استفاده از گاز نیتروژن با درصد خلوص ۹۹/۹۹ درصد) و همچنین تنظیم دما و حرارت در کوره (یکسان بودن دما در قسمت‌های مختلف کوره) در دمای ۴۵۰C° به مدت ۱ ساعت قرار داده شد تا فرایند پیرولیز صورت گیرد. همچنین جدول ۲ برخی از ویژگی‌های شیمیایی بیوچار مورد استفاده را نشان می‌دهد. از بیوچار کاه نخود و بیوچار کاه نخود غنی شده با اسید سیتریک به عنوان جاذب برای جذب کادمیوم از خاک اسیدی مورد استفاده قرار گرفت که تیمارهای این آزمایش شامل(خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود ، خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود غنی شده با اسیدسیتریک ، خاک شاهد) بود و میزان کاربرد بیوچار در تیمارها به میزان ۴٪ وزنی با سه تکرار انجام گرفت نمونه‌ها به مدت ۶۰ روز در شرایط ظرفیت زراعی در داخل انکوباتور نگهداری شد و بعداز مدت زمان انکوباسیون از هرنمونه سه نمونه مشابه تهیه گردید برای انجام آزمایشات مربوط به ایزوترم‌های جذب کادمیوم، ۲/۵ گرم خاک به ۲۵ میلی لیتر از محلول کادمیوم در غلظت‌های مختلف (۰، ۵، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) اضافه گردید.نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۳۰۰۰ در دقیقه سانتریفوژ گردید و سپس محلول حاصل از کاغذ صافی گذشت و غلظت کادمیوم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. ایزوترم جذب برای کادمیوم به صورت کمی به وسیله‌ی پارامترهایی که از طریق برازش داده‌های آزمایشی با ایزوترم‌های لانگ موير و فروندلیچ بدست آمد توصیف شد.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک مورد مطالعه

شن	رس	سیلت	O.M	pH	Ec	CEC	کادمیوم(کل)
		٪			$ds\ m^{-1}$	meq/100	mg/kg
۴۵ / ۶۸	۲۰/۵۲	۳۳/۸	۳۶	۴/۲۸	۰/۰۱۷۶	۱۳	۲

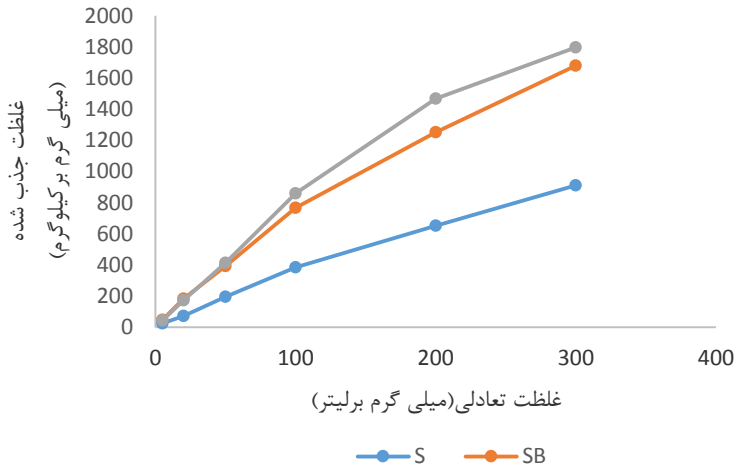
جدول ۲- برخی ویژگی‌های شیمیایی بیوچار

نمونه	pH	Ec	CEC	کادمیوم
		($ds.m^{-1}$)	(meq/100)	(mg/kg)
BC	۷/۹۴	۰/۰۰۳	۲۰/۳۲	۰/۱۲
AC	۹/۷۰	۰/۰۰۲۲۶	۲۸/۳۶	۰/۰۹

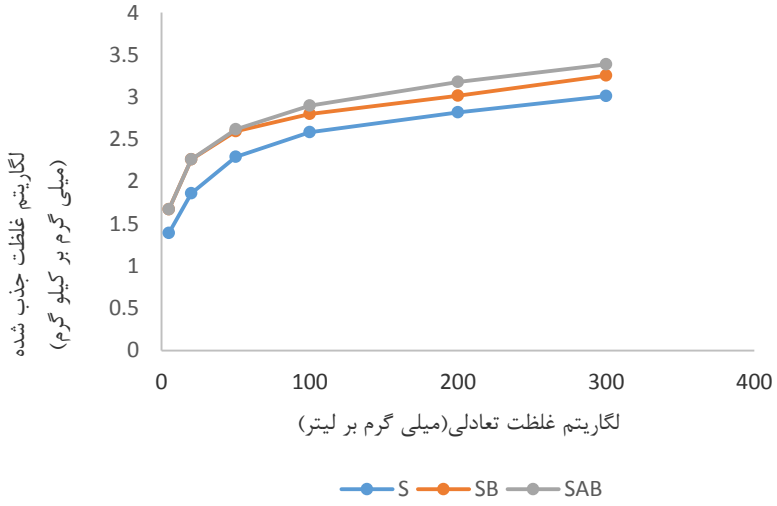
BC-بیوچار غنی نشده، AC-بیوچار غنی شده با اسیدسیتریک

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه دارای pH ۴/۵ که جز خاک های اسیدی طبقه بندی می شود، خاک مورد مطالعه از لحاظ شوری فاقد محدودیت بود واز لحاظ ساختاری دارای بافت لومی شنی بود. بیوچارهای تولید شده که در دمای C° ۴۵۰ درجه سانتی گراد تولید شدند، دارای pH بالایی بودند (جدول ۲). دلیل این افزایش pH در طی فرایند پیرولیز مربوط به آزاد سازی گروه‌های عاملی هیدروکسیلی بود.pH بیوچار غنی نشده و غنی شده با اسید سیتریک نسبت به کاه نخود دارای pH بالاتری بود (Cui et al., 2016).



شکل ۱- ایزوترم جذب سطحی کادمیوم براساس معادله ی لانگمویر



شکل ۲ -ایزوترم جذب سطحی کادمیوم براساس معادله ی فروندلیچ

همانگونه که گراف‌های مربوط به ایزوترم‌های کادمیوم نشان می‌دهد، معادله فروندلیچ برازش بهتری بر روی دادهای آزمایشی نسبت به معادله لانگمویر داشت. همانگونه که در شکل ۱ و ۲ مشاهده می‌شود خاک تیمار شده با بیوچار غنی شده با اسید سیتریک(SAB) نسبت به خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود (SB)جذب بهتری داشت و خود خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود(SB) نسبت به تیمار شاهد(S) جذب بالاتری داشت و دلیل آن را می‌توان به خصوصیات بیوچارنسبت داد. از آنجا که بیوچار دارای سطح ویژه بالا و تخلخل و pH بالا می‌باشد می‌تواند عناصر سنگین را به خوبی در خود جذب و رسوب دهد.

جدول ۳- پارامترهای جذب کادمیوم بر روی بیوچار، بدست آمده ازمدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

	لانگمویر			فروندلیچ		
نمونه ها	b(mg/kg)	RL	R^2	N	(l/Kg)Kf	R^2
S	۷/۱	۰/ ۰۶۴	۰/۵۷	۱/۰۱	۵/۴۳	۰/۹۳
SB	۷۰/۹۲	۰/۰۴۵	۰/۹۰۷	۱/۰۵۴	۱۳/۳۰	۰/۹۵
SAB	۸۱/۳۰	۰/۰۴	۰/۹۲	۱/۰۷۵	۱۳ /۶۶	۰/۹۶

S-خاک شاهد، SB- خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود، SAB- خاک تیمار شده با بیوچار کاه نخود غنی شده با اسید سیتریک

با توجه به مقادیر پارامتر R^2 می‌توان گفت که معادله فروندلیچ بهتر قادر به توصیف جذب کادمیوم در خاک لومی شنی تیمار شده با بیوچار بود. مقدار R^2معادله لانگمویر و فروندلیچ در این خاک به ترتیب ۰/۵۷ و ۰/۹۳ داده‌های جذب را توصیف کردند. با توجه به میزان R^2و b وCEC در خاک تیمار شده با بیوچار غنی شده با اسید سیتریک نسبت به بقیه تیمارها بیشترین میزان تاثیر را در جذب کادمیوم داشت. ضریب تعیین (R^2) مربوط به مدل فروندلیچ برای جذب کادمیوم در محدوده ۰/۹۳-۰/۹۶ با میانگین ۰/۹۴۵ قرار گرفت که بیشترین مقدار مربوط به خاک تیمار شده با بیوچار غنی شده با اسید سیتریک و کمترین مربوط به خاک شاهد بدست آمد. مقادیر N مربوط به معادله فروندلیچ که نشان دهنده انرژی جذب می‌باشد برای جذب کادمیوم در دامنه ۱/۰۱ - ۱/۰۷۵با میانگین ۱/۰۴۲۵قرار گرفت که بیشترین و کمترین مقدار آن به ترتیب مربوط به خاک تیمار شده با بیوچار غنی شده با اسید سیتریک و خاک شاهد بود. ثابت معادله فروندلیچ (k) که ظرفیت جذب را نشان می‌دهد در دامنه ۵/۴۳-۱۳/۶۶ با میانگین ۹/۵۴۵ لیتر بر کیلوگرم قرار گرفت که بیشترین و کمترین آن به ترتیب مربوط به خاک تیمار شدهبا بیوچار غنی شده با اسید سیتریک و خاک شاهد بود که دلیل آن بالا بودن سطح گروه‌های عاملی(کربوکسیل،هیدروکسیل)، و همچنین سطح ویژه و تخلخل بالا در بیوچار غنی شده نسبت به غنی نشده می باشد که با کار (Xia et al.,2016) مطابقت دارد که نشان دادند بیوچار غنی شده با $Zncl_2$ نسبت به بیوچار اصلی (غنی نشده) دارای ظرفیت جذب قابل توجهی در جذب فلزات سنگین بوده است که دلیل آن را سطح ویژه و تخلخل بالاتر بیوچار غنی شده دانسته اند. همچنین معادله فروندلیچ بهتر قادر به توصیف جذب فلزات سنگین نسبت به معادله لانگمویر بوده است. همچنین نتایج به دست آمده از این تحقیق با کار (Sun et al., 2014) مطابقت داردکه نشان دادند بیوچار فراهم شده از کاه و کلش محصولات کشاورزی بیشترین ظرفیت جذب برای کادمیوم (mg/g۹۶/۴-۵۷/۷) در محلول آبی داشته‌اندکه دلیل آن را کمپلکس سطحی بین کادمیوم و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن دانسته‌اند. همچنین با کار(Cui et al., 2016) مطابقت دارد که نشان دادند بیوچار تهیه شده از کاه وکلش محصولات کشاورزی نسبت به کود حیوانی و چوب و پوست درخت بیشترین ظرفیت جذب را برای حذف کادمیوم در خاک و آب داشته‌اند.که دلیل آن تبادل یونی کادمیوم با فلزات از قبیل(k^+ ،Ca^{2+} ،Na^+ ،Mg^{2+} ،-COOM ،-R-O-M) دانسته‌اند.

باتوجه به نتایج بدست آمده مدیریت بقایای کشاورزی و تبدیل این ضایعات به بیوچار می‌تواند به عنوان اصلاح کننده عالی در خاکهای آلوده به عناصر سنگین (کادمیوم) در مناطقی که خاک اسیدی دارد مورد استفاده قرار گیرد و معادله فروندلیچ بر روی دادهای جذب کادمیوم در خاک اسیدی برازش بهتری داشت.

منابع

Cao, X., Ma, L., Gao, B., Harris, W., 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. Environ. Sci. Technol. 43, 3285–3291.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011. Adsorptionof copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. Bioresour. Technol. 102, 8877–8884.

Cui, X., Fang,S., Yao, Y., Li, T., Ni, Q., Yang, X., and He, Z. 2016. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar. Scince of the Total Environment, 562: 517-525.

Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., Yang, X., 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. Sci. Total Environ 539,566-575.

Fang, Y.Y., Zeng, G.M., Huang, J.H., Liu, J.X., Xu, X.M., Xu, K., Qu, Y.H., 2008. Micellarenhancedultrafiltration of cadmium ions with anionic–nonionic surfactants J. Membr. Sci. 320 (1–2), 514–519 .

Gee, G.W. and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 383-409. *In:* Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis,ASA, SSSA, Madison, WI.

IBI, 2012. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar thatis used in soil. International Biochar Initiative (April).

Pan, B., Qiu, H., Pan, B., Nie, G., Xiao, L., Lv, L., Zhang,W., Zhang, Q., Zheng, S., 2010. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: behavior and XPS study. Water Res. 44 (3), 815–824.

Rowell, D.L. 1994. Soil science: methods and applications: Longman Group Limited, Longman Scientific & Technical

Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., Song, Z., 2014. Biochars derived from various crop straws characterization and Cd(II) removal potential. Ecotoxicol. Environ. Saf. 106, 226–231

Xia, D., Tan, F., Zang, Ch., Jiang, X., Chen, Z., Li, H., Zheng, Y., Li, Q., Wang, Y., 2016.ZnCl2-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal.Applied Surface Science 377 (2016) 361–369.
Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. Sci. Total Environ

The effect of biochar application on adsorption isotherm of cadmium in acidic soil

Gh. Rahimi [1], S. Nazari[2*], A. Khademi[3]

1) Associate Professor, Department of Soil Science, Agriculture Faculty,Bu Ali Sina University in Hamedan
2) Student, Department of Soil Science, Agriculture Faculty,Bu Ali Sina University in Hamedan
3) M.Sc.Student, Department of Soil Science, Agriculture Faculty,Shahid BahonarUniversityof Kerman.

Abstract
Biochar is the product of biomass pyrolysis and is capable to modifying heavy metals contaminated soils. Biochar also improves the physical, chemical and biological properties of soil. This study aimed to investigate the adsorption capacity of pea straw biochar for Cadmium from acidic soils. Suitable absorption isotherms have been measured it worth mentioning that biochars contain organic ligands which enable them to remove heavy metals like Cadmium through Complex formation.The results showed that the enriched pea straw biochar has much better adsorption capacity for cadmium than the simple type. Furthermore, these adsorption isotherms showed a proper fitting with the freundlich isotherm equation (R^2> 0.95).It is concluded that, the pea straw biochar can be successfully used as less costly commercial adsorbents for removal of cadmium from soil and water resources.

Key words: biochar, heavy metals, acidic soil