سینتیک واجذبی و شکل های شیمیایی مس در یک خاک آهکی، متاثر از دو بیوچار تولید شده از سبوس برنج

محبوب صفاری [۱]، نجفعلی کریمیان [۲]، عبدالمجید رونقی [۲]
۱. دانشجوی دکتری بخش علوم خاک،دانشگاه شیراز ۲.استادان بخش علوم خاک، دانشگاه شیراز

چکیده
اثر قابلیت دو نوع بیوچار تولید شده از سبوس برنج در دماهای ۳۰۰ (B۳۰۰) و ۶۰۰ (B۶۰۰)درجه سلسیوس بر تثبیت مس در یک خاک آلوده شده به مس، انجام گرفت. نمونهای آلوده شده به مس، با سطوح مختلف ۲ و ۵٪ از بیوچارها ترکیب، و به مدت ۹۰ روز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس خوابانیده شدند.به منظور بررسی کارایی این بهسازها از روش های سینتیک واجذب و بررسی شکل های شیمیایی مس استفاده شد. نتایج نشان داد نمونه B۶۰۰ به طور موثرتری سبب کاهش فاکتور تحرک مس در مقایسه با نمونه شاهد شد. بیشترین شکل مس در نمونه شاهد، شکل مس متصل به اکسیدهای منگنز بود، که با کاربرد بیوچارها، شکلهای تبادلی و کربناته کاهش و شکلهای مس متصل به اکسیدهای منگنز،آهن بی شکل و کریستالی و باقیمانده مس افزایش نشان دادند. همچنین کاربرد B۶۰۰ در خاک ها به طور معنی داری سبب کاهش واجذبی مس در مقایسه با نمونه شاهد شد.

واژه های کلیدی: بیوچار، مس، سینتیک واجذبی، شکلهای شیمیایی

مقدمه
امروزه آلودگی خاک با فلزات سنگین به دلیل اثرات مضر اکولوژیکی، تبدیل به یک نگرانیزیست محیطی شده است (آکوتو و همکاران، ۲۰۰۸). این عناصر به سبب سمیت برای ریزجانداران خاک، گیاهان و در نهایت انسان، بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. بنابراین آگاهی از رفتار شیمیایی، پاکسازی و خنثیسازی آلایندههای گوناگون در زیست بومهای متفاوت امری ضروری میباشد. هدف اصلی از تثبیت عناصر سنگین،کاهش غلظت بخش سمی عناصر با قابلیت تحرک و دسترسی بالا برای گیاهان و پتانسیل آبشویی بالا میباشد (کومپین و همکاران، ۲۰۰۷). تثبیت شیمیایی یک تکنیک مناسب برای کاهش انحلال آلاینده ها در خاک می باشد. از ویژگی های مهم ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در تثبیت آلاینده های خاک غیرفعال نمودن سریع اثرات سمی فلزات سنگین، برخورداری از تاثیرات دراز مدت، ارزانی و آسانی کاربرد آن ها می باشد. بیوچار به عنوان یک ماده آلی نیمه سوخته و زغال شده معرفی میشود که جهت بهبود ویژگیهای خاک و ترسیب کربن مورد استفاده قرار میگیرد (لمن و جوزف، ۲۰۰۹). بر اساس تحقیقات انجام شده پیشین، دمای اعمال شده برای تولید بیوچار، متفاوت گزارش شده است. طبقه بندیهای صورت گرفته به صورت بیوچارهای تولید شده بادرجه حرارت بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس و بیوچارهای تولید شده با دمای پایینتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس میباشد(دوونی و همکاران، ۲۰۰۹). با توجه به مقدمه گفته شده، هدف از انجام این تحقیق بررسی دو نوع بیوچار تولید شده در دماهای مختلف (۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس) بر تثبیت مس به عنوان یک عنصر سنگین، با استفاده از روش های تحقیقی سینتیک واجذبی و شکل های شیمیایی مس.

مواد و روش‌ها
نمونه برداری خاک از افق سطحی (cm۳۰-۰) سری دانشکده واقع در دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز انجام و خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آن بررسی شد (جدول ۱).

جدول ۱-برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

خصوصیات	مقدار
سیلت (درصد)	۳۸
رس (درصد)	۳۵
پ هاش خمیر اشباع	۸/۷
قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (دسی زیمنس بر متر)	۶۵/۰

ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول (+) بر کیلوگرم)	۸/۱۵
کربنات کلسیم معادل (درصد)	۵/۳۹
ماده آلی (درصد)	۴/۱
آهن استخراجی با DTPA (میلیگرم بر کیلوگرم)	۱/۴
مس استخراجی با DTPA (میلیگرم بر کیلوگرم)	۹۲/۰
مس کل (میلیگرم بر کیلوگرم)	۴۵

به منظور بررسی تغییرات سینتیک واجذب مس،نمونه خاک تهیه شده با مقادیر ۵۰۰ میلیگرم بر کیلوگرم مس از منبع نیترات مسآلوده و سپس بهسازهای بیوچار تولید شده از سبوس برنج در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در سطوح ۲ و ۵ درصد به هر خاک آلوده بصورت جداگانه افزوده شد و به مدت ۹۰ روز خوابانیده شد و آماده برای انجام آزمایشات سینتیک واجذبی و تعیین شکل های شیمیایی، شد. جهت تولید بیوچارهای کلش برنج، از آنجا که برای تولید این محصول نیاز به شرایط نیمه هوازی میباشد از فویلهای آلومینیوم برای ایجاد شرایط نیمه هوازی استفاده شد. نمونه ها در داخل فویل های آلومینیوم گذاشته شده و در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به صورت جداگانه در داخل کوره به مدت چهار ساعت حرارات داده و سپس نمونه ها خرد شده و از الک دو میلی متری عبور داده شد. برخی خصوصیات شیمیایی بیوچارهای تولید شده در جدول ۲ مشاهده می شود.

جدول ۲- برخی خصوصیات شیمیایی بهسازهای تولید شده در دو دمای مختلف

نوع بهساز	خصوصیات					
	H/C	(%) N**	(%) H**	(%) C**	EC ($dS\ m^{-1}$)	pH
بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ °C	۰۵/۰	۵۲/۱	۱۱/۲	۵۷/۴۱	۱/۱۳	۲/۶
بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ °C	۰۳/۰	ناچیز	۵۵/۱	۹۹/۴۸	۲/۲۱	۷/۸

** اندازه گیری شده بوسیله دستگاه **CHN analyzer**

به منظور انجام سینتیک واجذبی مس، نمونههای ۵ گرمی خاک در لولههای سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۲۵ میلی لیتر از عصارهگیر EDTA ۰۱/۰ مولار (دانگ و همکاران، ۱۹۹۴) به نمونهها افزوده و در دستگاه تکان دهنده به صورت جداگانه و برای دوره های زمانی مختلف(۰۸/۰ تا ۱۰۰ ساعت) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شد. پس از اتمام هر زمان تکان دادن، لوله ها به مدت ۱۵ دقیقه دردستگاه گریز از مرکز قرارداده شد و سپس محلول زلال رویی ازکاغذ صافی عبور و غلظت مس عصارهگیری شده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین میشود. بررسی شکلهای شیمیایی مس با استفاده از روش عصاره گیری سینگ و همکاران (۱۹۸۸) انجام گرفت. مراحل عصارهگیری دنباله ای سینگ و همکاران (۱۹۸۸) در جدول ۳ نشان داده شده است. میزان فاکتور تحرک عناصر سنگین نیز به روش سالبو و همکاران (۱۹۹۸) (درصد مجموع دو شکل تبادلی و کربناته بر مجموع شکلهای شیمیایی عنصر) محاسبه شد.

جدول ۳- مراحل مختلف عصارهگیری دنباله ای، شکلهای شیمیایی قابل جداسازی و عصارهگیرهای مورد استفاده در روش سینگ و همکاران

مرحله	شکل شیمیایی	نسبت خاکبه عصارهگیر	زمان تکان دادن	غلظتعصارهگیر(مولار)
۱	تبادلی(EX)	۵/۲ :۱۰	۲ ساعت	۱M $Mg(NO_3)_2$
۲	کربناتی(Car)	۵/۲ :۱۰	۵ ساعت	۱M NaOAc pH=۵
۳	*آلی(Om)	۵/۲ :۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	M NaOCl ۰.۷ pH = ۸.۵
۴	همراه با اکسیدها ی منگنز (Mn-OX)	۵/۲ :۲۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰.۱M NH_2OH. HCl pH=۲
۵	همراه با اکسیدهای آهن بی شکل(FeA-OX)	۵/۲ :۲۵	۳۰ دقیقه در آب ۵۰ °C	۰.۲۵M NH_2OH . HCl ۰.۲۵M HCl

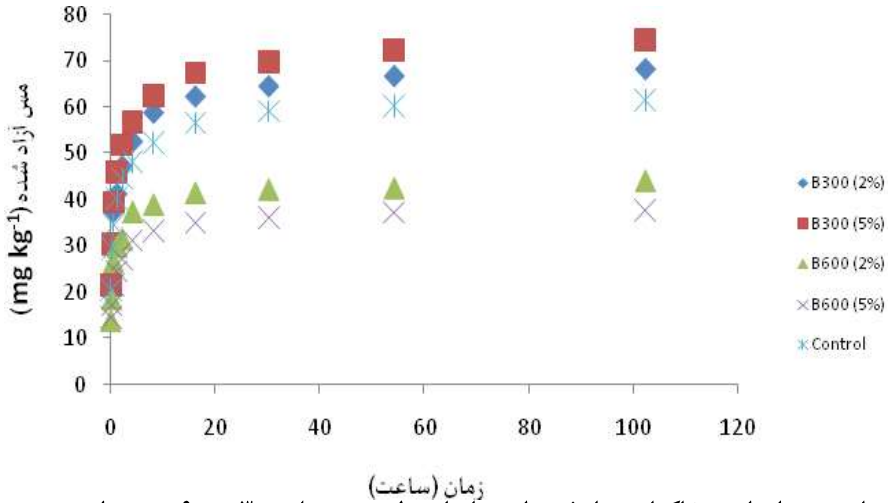
۶	همراه با اکسیدهای آهن متبلور(FeC-OX)	۵/۲ :۲۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰.۲M $(NH_4)_2C_2O_4$, ۰.۲M $H_2C_2O_4$ + ۰.۱M اسید آسکوربیک
۷	**تتمه(Res)	----	----	HF, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4

دو مرتبه عصارهگیری می شود *

اختلاف بین غلظت کل عنصر استخراجی به وسیله چهار اسید و جمع غلظت عنصر در سایر شکلها**

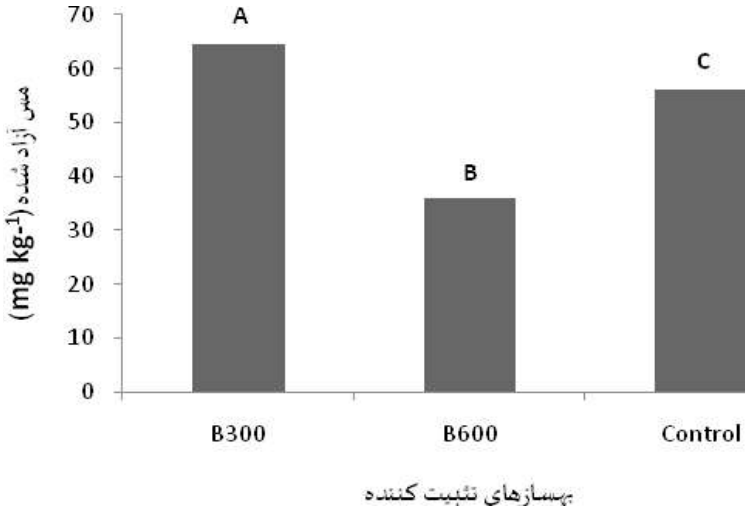
نتایج و بحث

بر طبق نتایج بدست آمده از شکل ۱، همانگونه که مشاهده می شود تغییرات واجذب مس در همه نمونههای خاک دارای الگوی یکسان و به صورت دو فازی مشاهده شد. واجذبی سریع اولیه در زمانهای آغازین واجذب (۳۵ دقیقه اولیه) و به دنبال آن واجذبی با سرعتی کمتر (۲۵/۴ ساعت) و در نهایت رسیدن به تعادل در نمونههای تیمار شده و نمونه شاهد مشاهده میشود.



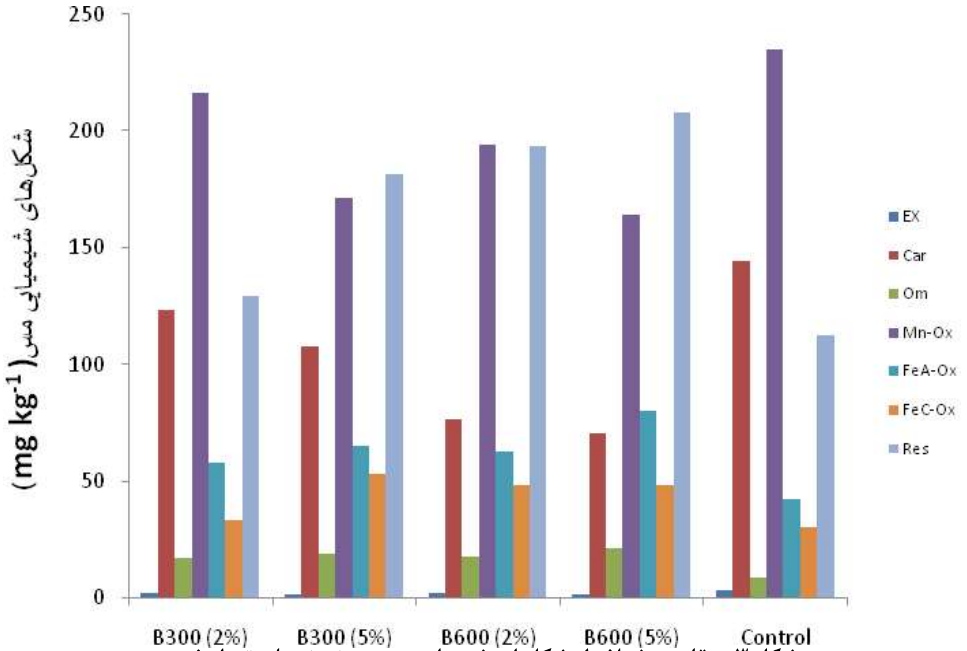
شکل ۱- آزاد سازی مس با زمان در خاکهای تیمار شده با بیوچارهای تولیدی در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در دو سطح ۲ و ۵ ٪

میزان مس تجمعی آزاد شده از خاکهای تیمار شده نشان میدهد (نتایج خاصل از جدول تجزیه واریانس) که اثر بهسازهای مختلف و سطوح کاربردی این بهسازها (۲ و ۵٪) به ترتیب در سطح ۱ و ۵ درصد معنیدار شده است. اثر بهسازهای مختلف بر مقادیر میانگین مس آزاد شده (میزان رهاسازی تجمعی مس بعد از ۲۵/۱۰۲ ساعت)، در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- میانگین رهاسازی تجمعی مس در انتهای آزمایش واجذب در خاکهای تیمار شده و شاهد

همانگونه که مشاهده میشود، در دو نمونه تیمار شده با بیوچارهای تولیدی در دماهای مختلف، اختلاف معنیداری در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده شد، به نحوی که کاربرد بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس سبب افزایش معنی دار مس آزاد سازی شده به میزان ۱۵ درصد در مقایسه با نمونه شاهد شد. در طرف مقابل کاربرد بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس سبب کاهش معنی دار آزاد سازی مس، به میزان ۷/۳۵ درصد شد. نتایج حاصل از طیفسنجیتبدیلفوریهمادونقرمز (نتایج حاصل در این مقاله آورده نشده است) در این تحقیق نشان داده بود که وجود گروههای کربوکسیلیک و آروماتیک C=O در بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس سبب افزایش پ هاش (بواسطه گروههای عامل بازی) این نوع بیوچار و در نتیجه سبب افزایش عملکرد بهتر و قابل توجیه این بیوچار جهت تثبیت مس شده است. گزارشات متعددی از اثر بیوچارها بر کاهش قابلیت دسترسی تحرک عناصر سنگین انجام گرفته است (لمن و جوزف، ۲۰۰۹) . از آنجا که سطح ویژه در بیوچارهای تولید شده در دمای بالاتر بیشتر از بیوچارهای تولیدی در دمای پایین میباشد (لمن و جوزف، ۲۰۰۹)، لذا افزایش جذب مس در بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بیوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس قابل انتظار بود. همچنین بررسی معادلات سینتیکی واجذبی مس در خاکهای مورد مطالعه نشان داد که، معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم به دلیل پایین بودن مقادیر ضرایب تبیین قادر به پیش بینی واجذبی مس در نمونههای خاک نمیباشند. در طرف مقابل برازش دادههای رهاسازی مس از خاک با معادله الوویچ نشان داد که این معادله دارای ضرایب تشخیص بالا و مقادیر اشتباه استاندارد نسبتا پایینی میباشد، لذا می توان از این معادله به عنوان معادلهای مناسب جهت پیش بینی واجذبی مس در خاکهای مورد مطالعه استفاده کرد. همچنین بررسی اثر بیوچارهای تولیدی بر شکل های شیمیایی مس نشان داد که کاربرد بیوچارهای تولیدی سبب کاهش شکل های تبادلی و کربناته وافزایش شکل های اکسیدهای آهن بی شکل و کریستالی و همچنین شکل باقیمانده مس شده است (شکل ۳).



شکل ۳- مقادیر مختلف از شکلهای شیمیایی مس در نمونههای تیمار شده

این تغییرات در بیوچار تولیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به طور محسوسی بیشتر از بیوچار تولیدی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. میزان فاکتور تحرک مس در خاک شاهد و بدون اعمال تیمار بهسازها، ۲۷٪ بدست آمد. میزان فاکتور تحرک مس در اثر کاربرد بیوچار تولیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در سطوح ۲ و ۵ درصد به ترتیب ۳/۱۴ و ۱/۱۳ مشاهده شد. در طرف مقابل کاربرد بیوچار تولیدی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس در سطوح ۲ و ۵ درصد به ترتیب سبب ایجاد فاکتور تحرک ۹/۲۲ و ۲۰ درصد شد. به طور کلی نتایج بدست آمده نشان می دهد کاربرد بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کارایی بیشتری بر تثبیت مس دارد و به طور قابل توجهی می تواند سبب کاهش واجذبی و تحرک مس در خاکهای آهکی شود.

منابع

Akoto O., Ephraim J. H., and Darko G. ۲۰۰۸. Heavy Metals Pollution in Surface Soils in the Vicinity of Abundant Railway Servicing Workshop in Kumasi, Ghana. International Journal of Environmental Research, ۲(۴), ۳۵۹-۳۶۴.

Kumpiene J., Lagerkvist A.and Maurice. C. ۲۰۰۷. Stabilization of Pb-and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. Environmental pollution, ۱۴۵(۱), ۳۶۵-۳۷۳.

Lehmann, J. and Joseph S. ۲۰۰۹. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan, London & Sterling, VA. ۴۱۶p.

Downie A., Crosky A.and Munroe P. ۲۰۰۹. Physical properties of biochar. Biochar for environmental management: Science and technology, ۲۲,۱۳-۳۲.

Singh J. P., Karwasra S. P. S.and Singh M. ۱۹۸۸. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of india. Soil Science, ۱۴۶(۵), ۳۵۹-۳۶۶.

Salbu B.and Krekling T. ۱۹۹۸. Characterisation of radioactive particles in the environment†. Analyst, ۱۲۳(۵), ۸۴۳-۸۵۰.

Abstract

The effect of two kinds of biochar prepared at ۳۰۰ ℃ (B۳۰۰) and ۶۰۰ ℃ (B۶۰۰) were evaluated to determine their ability to stabilize Copper (Cu) in Cu-spiked soil. The Cu-spiked soils were separately incubated with biochars at the rates of ۲ and ۵% (W/W) for ۹۰ days at ۲۵ ℃. The efficacy of amendments treatment was evaluated by desorption kinetic experiment and sequential extraction producer. B۶۰۰ efficiently decreased the mobility factor of Cu compared to control and B۳۰۰-treatment. Mn oxides-bound showed the highest capacity for Cu retention. Additions of biochars decreased exchangeable and carbonate-bound of Cu, but increased amorphous and crystalline Fe oxides-bound and residual forms. Application of B۶۰۰ in soils, significantly decreased Cu desorption rate with respect to control treatment.