**محور مقاله: شیمی خاک**

# تاثیر دو نوع بقایای گیاهی بر جذب کادمیم و نیکل در یک خاک به شدت آهکی

طیبه رشیدی مهتاج[۱*]، محسن جلالی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

## چکیده

امروزه برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی از جاذب‌های مختلفی استفاده می‌شود اما پژوهش‌های کمتری درباره جذب فلزات از خاک‌ها توسط جاذب‌های زیستی وجود دارد. هدف از این پژوهش جذب کادمیم و نیکل توسط جاذب‌های زیستی در یک خاک به شدت آهکی می‌باشد. پس از تهیه خاک مورد نظر از استان همدان و انتقال آن به آزمایشگاه با دو نوع بقایای سیب‌زمینی و گوجه‌فرنگی انکوباسیون شده و برای انجام آزمایشات جذب نگهداری شدند. ایزوترم جذب کادمیم و نیکل بطور جداگانه با اضافه کردن محلول حاوی کادمیم به همراه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و محلول حاوی نیکل به همراه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه غلظت ۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و با نسبت ۱ به ۱۰ انجام شد. داده‌های جذب کادمیم و نیکل توسط بقایای گیاهی با معادلات خطی، لانگمویر و فروندلیچ ارزیابی شدند. بین جاذب‌های مورد مطالعه بقایای سیب‌زمینی نسبت به گوجه‌فرنگی توانایی بیشتری در جذب فلزات سنگین نشان داد. این پژوهش نشان داد که استفاده از بقایای گیاهی به عنوان جاذب زیستی کارایی بالایی در جذب کادمیم و نیکل در خاک به شدت آهکی دارند در نتیجه گزینه مناسبی برای جذب آن‌ها محسوب می‌شوند.

**کلمات کلیدی**: جاذب، بقایای سیب‌زمینی، بقایای گوجه‌فرنگی.

## مقدمه

فلزات سنگین به علت سمیت، تجمع زیستی و پایداری، اهمیت زیادی در محیط زیست دارند (Dong و همکاران، ۲۰۱۰؛ Mouniو همکاران، ۲۰۱۶). ورود این فلزات به خاک‌های کشاورزی از طریق کودها و اصلاح کننده‌های آلی که حاوی مقادیر بالایی از ناخالصی‌ها از جمله فلزات سنگین می‌باشند، علاوه بر افزایش غلظت این عناصر تحرک آن‌ها را نیز در خاک افزایش می‌دهند (Hejcman و همکاران، ۲۰۰۹؛ Jalali و Moharami، ۲۰۱۰). مکانیسم‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از خاک وجود دارد، که هر کدام از آن‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند. در بین آن‌ها مکانیسم جذب به دلیل سادگی و کم هزینه بودن، دارای کارایی بالایی می‌باشد (Kim و همکاران ۲۰۰۵؛Farooq و همکاران ۲۰۱۰). جذب فلزات سنگین توسط بسیاری از جاذب‌های معدنی و نانوذرات در مطالعات مختلف مورد بررسی قرار گرفته است (Mahdavi و همکاران، ۲۰۱۳؛ He و همکاران، ۲۰۱۳؛ Taghipour و Jalali ۲۰۱۸). علاوه بر جاذب‌های معدنی و نانوذرات استفاده از جاذب‌های زیستی و یا به عبارتی زیتوده‌های آلی برای جذب این آلاینده‌ها، راه‌کار جدیدی در این زمینه می‌باشد. استفاده از پسماندهای کشاورزی به دلیل قابلیت دسترسی آسان آن‌ها و هزینه پایین، به عنوان جاذب، اخیرا مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Aloma و همکاران، ۲۰۱۲). از محصولات عمده ایران از جمله استان همدان، سیب‌زمینی، کلزا، آفتابگردان گوجه فرنگی و گردو می‌باشند که هرساله برداشت این محصولات همراه با تولید انبوه بقایا بوده است (Feizi و Jalali ۲۰۱۵). پژوهش‌های کمتری درباره جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های زیستی خصوصا در خاک به شدت آهکی وجود دارد. در این مقاله جذب کادمیم و نیکل قبل و بعد از اصلاح خاک توسط بقایای سیب‌زمینی و گوجه‌فرنگی به عنوان جاذب در خاک با درصد بالای آهک انجام شده است.

## مواد و روش‌ها

نمونه خاک مورد مطالعه از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری، از زمینی دارای خاکی با درصد بالای آهک در منطقه شهرستان بهار، استان همدان جمع‌آوری و بعد از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری، به منظور مطالعات آزمایشگاهی نگه‌داری شد. در این پژوهش، از بقایای سیب‌زمینی و گوجه‌فرنگی به عنوان جاذب استفاده گردید. این بقایا در فصل برداشت محصول در منطقه بهار استان همدان جمع‌آوری و پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، به منظور حذف ذرات چسبیده به سطوح این جاذب‌ها با آب مقطر شسته شدند. پس از هوا خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه در آون قرار داده شدند (Benaissa و Elouchdi، ۲۰۰۷)، سپس آسیاب و

* ایمیل نویسنده مسئول: rashidi.tayebe6@gmail.com

از الک ۲ میلی متر عبور داده شدند. به خاک مورد آزمایش به صورت جداگانه ۵ درصد بقایای سیب‌زمینی و ۵ درصد بقایای گوجه‌فرنگی اضافه گردید، نمونه‌ها به مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتیگراد) انکوباسیون شدند. در این مدت سعی شد که مقدار رطوبت نمونه‌ها در حد ظرفیت زراعی حفظ شود، در نهایت یک خاک به عنوان شاهد و ۲ خاک تیمار شده برای ادامه آزمایشات آماده گردید. ایزوترم جذب کادمیم و نیکل در سه تیمار با استفاده از محلول‌های حاوی فلزات Cd و Ni بصورت جداگانه با استفاده از نمک-های $CdCl_2$ و $NiCl_2$ و به همراه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه غلظت‌های ۰ تا ۲۰۰، اندازه‌گیری شد. در لوله‌های سانتریفوژ با نسبت خاک به محلول ۱:۱۰ خاک هوا خشک ریخته شد، سپس از محلول حاوی فلز ساخته شده به خاک‌ها اضافه گردید. هریک از نمونه‌ها در ۲ تکرار برای آنالیز تهیه شدند. پس از آماده کردن، نمونه‌ها به مدت یک ساعت تکان داده شدند. سپس به نمونه‌ها ۲۲ ساعت فرصت داده شد تا به تعادل برسند (Yu و همکاران، ۲۰۰۵). پس از گذشت این مدت، نمونه‌ها مجددا به مدت یک ساعت تکان داده شدند. سپس، سوسپانسیون‌ها با ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شده و پس از عبور از کاغذ صافی، غلظت فلزات کادمیم و نیکل در محلول تعادلی توسط اسپکترومتری جذب اتمی اندازه‌گیری شد. ایزوترم جذب کادمیم و نیکل به صورت کمی به وسیله‌ی پارامترهایی که از طریق برازش داده‌های آزمایشی به معادلات خطی، لنگ موير و فروندليچ بدست آمد، توصیف گردیدند. رسم نمودار با استفاده از نرم افزار اکسل (Excel)، برداشت داده‌ها با استفاده از نرم افزار سیگما پلات (Sigmaplot V.14) انجام شد.

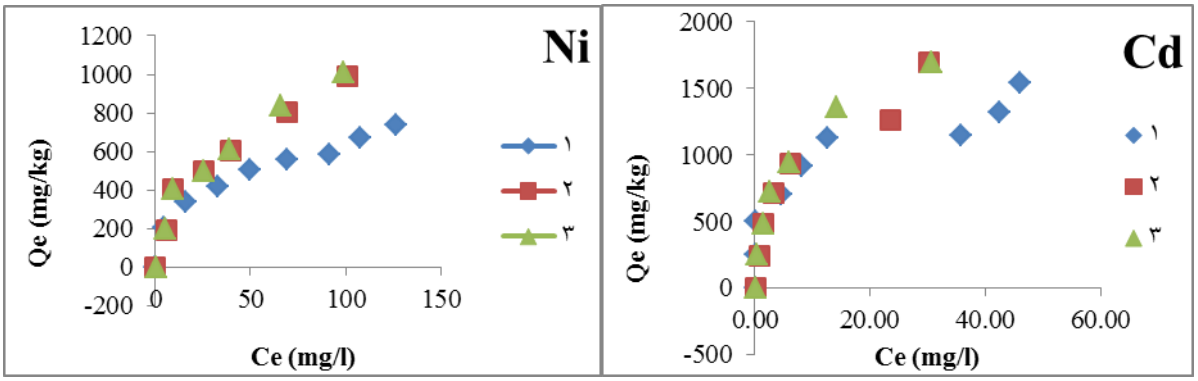
## نتایج و بحث

نتایج حاصل از تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

| پی اچ | هدایت الکتریکی | ظرفیت تبادل کاتیونی | کربنات کلسیم | ماده‌آلی | شن | سیلت | رس |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | (دسی زیمنس بر متر) | (سانتی مول بار بر کیلوگرم) | (درصد) | | | | |
| ۸/۴ | ۰/۲ | ۸/۰ | ۴۹/۹ | ۰/۸ | ۵۷/۱ | ۱۸/۰ | ۲۴/۸ |

با توجه به نتایج مندرج در جدول شماره (۱)، خاک مورد آزمایش دارای بافت شن رسی و pH قلیایی و کربنات کلسیم حدود ۵۰ درصد می‌باشد. خاک شاهد (۱)، خاک تیمار شده با بقایای گوجه‌فرنگی (۲) و خاک تیمار شده با بقایای سیب‌زمینی (۳) می باشد. ایزوترم جذب کادمیم و نیکل در شکل ۱ نشان داده شده است.




شکل ۱_ ایزوترم جذب کادمیم و نیکل در خاک شاهد (۱)، خاک تیمار شده با بقایای گوجه‌فرنگی (۲) و خاک تیمار شده با بقایای سیب-زمینی (۳).

مطابق شکل (۱) افزودن بقایای گیاهی به خاک باعث افزایش جذب کادمیم و نیکل به ویژه در غلظت‌های بالا شد. همچنین ظرفیت جذب هر دو فلز کادمیم و نیکل در خاک تیمار شده با بقایای سیب‌زمینی به صورت (۳) > خاک تیمار شده با بقایای گوجه‌فرنگی (۲) > خاک شاهد (۱) می‌باشد. Feizi و Jalali (۲۰۱۵) در بین جاذب‌های زیستی به کاربرده شده در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که بقایای آفتابگردان > سیب‌زمینی > کلزا> گردو باعث جذب فلزات می‌شوند، نتایج به دست آمده در این پژوهش مشابه نتایج آن‌ها می‌باشد. یکی از روش‌های تعیین مکانیسم جذب فلزات، استفاده از معادلات جذب می‌باشد که در این پژوهش از معادلات خطی، لانگمویر و فروندلیچ برای ارزیابی داده‌های جذب کادمیم و نیکل توسط بقایای گیاهی استفاده شد. در بین معادلات به کار برده شده در این پژوهش معادله

فروندلیچ بهتر بر داده‌های جذب کادمیم و نیکل برازش داده شد. به منظور انتخاب دقیق‌تر معادله برای توصیف داده‌های جذب، خطای استاندارد (SE) برازش داده‌ها توسط هرسه معادله محاسبه شد. پارامترهای مربوط به این معادلات در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲_ پارامترهای ایزوترم جذب کادمیم و نیکل در خاک‌های مورد آزمایش

| فلز | شماره خاک | معادله خطی | | | معادله لانگ‌مویر | | | | معادله فروندلیچ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_d$ (l/kg) | $R^2$ | SE | k (l/mg) | $b_{max}$ (mg/kg) | $R^2$ | SE | k (l/kg) | n | $R^2$ | SE |
| Cd | ۱ | ۲۳/۰۵ | ۰/۷۵ | ۲۷۳/۲۲ | ۴/۲۶ | ۱۱۵۷ | ۰/۸۰ | ۲۴۳/۸۲ | ۵۳۰ | ۴ | ۰/۹۲ | ۱۴۸/۹۶ |
| | ۲ | ۴۴/۲۳ | ۰/۸۴ | ۲۵۱/۴۳ | ۰/۲۰ | ۱۷۶۲ | ۰/۹۶ | ۱۲۳/۵۰ | ۳۸۱/۶ | ۲/۳۸ | ۰/۹۵ | ۱۳۶/۶۱ |
| | ۳ | ۴۸/۷۸ | ۰/۸۱ | ۲۸۳/۳۵ | ۰/۲۱ | ۱۸۶۷ | ۰/۹۸ | ۸۸/۶۴ | ۴۴۷/۷ | ۲/۵۰ | ۰/۹۸ | ۸۲/۹۳ |
| Ni | ۱ | ۴/۷۴ | ۰/۸۶ | ۹۱/۷۱ | ۰/۰۴ | ۷۹۹/۲۷ | ۰/۹۶ | ۴۹/۲۱ | ۱۰۷/۷۴ | ۲/۵۶ | ۰/۹۹ | ۲۴/۵۰ |
| | ۲ | ۸/۶۲ | ۰/۸۹ | ۱۲۳/۷۳ | ۰/۰۳ | ۱۲۱۳/۴۴ | ۰/۹۶ | ۷۲/۲۳ | ۱۰۷/۷۰ | ۲/۰۹ | ۰/۹۸ | ۵۰/۵۵ |
| | ۳ | ۹/۱۸ | ۰/۹۰ | ۱۲۱/۵۷ | ۰/۰۲ | ۱۲۸۲/۴۳ | ۰/۹۶ | ۷۴/۴۳ | ۱۰۴/۴۳ | ۲/۰۲ | ۰/۹۸ | ۴۹/۷۷ |

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که جذب کادمیم و نیکل در خاک تیمار شده نسبت به خاک شاهد افزایش یافته است. همچنین جذب کادمیم توسط جاذب‌های زیستی در خاک‌های تیمار شده بیشتر از جذب نیکل در این خاک‌ها می‌باشد. Feizi و Jalali (۲۰۱۵) نیز در مطالعات خود گزارش نمودند که جذب کادمیم، با بقایای گیاهی بیشتر از جذب نیکل بوده است. همچنین Jalali و Jalili (۲۰۱۱) با بررسی اثر جاذبها در جذب فلزات سنگین در خاک‌های آهکی نتایج مشابهی را گزارش نمودند. آن‌ها در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که استفاده از جاذب‌ها باعث افزایش جذب فلزات کادمیم و نیکل به ویژه در غلظت‌های بالا می‌شود. همچنین آن‌ها گزارش کردند که استفاده از جاذب‌ها باعث ایجاد توالی جذب Cu > Cd > Zn > Ni می‌شود، که این توالی به دست آمده مشابه توالی حاصل از پژوهش (Jalali و Moharrami، ۲۰۰۷) در خاک آهکی بود. بنابراین با توجه به آلودگی روز افزون خاک‌ها و هزینه بالای استفاده از جاذب-های دیگر و همچنین مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعات پیشین نشان می‌دهد که جاذب‌های مورد استفاده، علاوه بر دسترسی آسان و هزینه پایینی که دارند، دارای ظرفیت بالایی برای جذب فلزات سنگین به ویژه کادمیم و نیکل می‌باشند.

## نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش استفاده از بقایای سیب‌زمینی و گوجه‌فرنگی در حذف فلزات کادمیم و نیکل در خاکی با درصد بالای آهک بسیار موثر می‌باشد. در این پژوهش جذب کادمیم و نیکل توسط بقایای سیب‌زمینی بیشتر از بقایای گوجه-فرنگی بود. معادله فروندلیچ بهتر از معادله لانگمویر توانست ایزوترم جذب کادمیم و نیکل را توصیف کند. این پژوهش نشان داد که استفاده از بقایای گیاهی به عنوان جاذب زیستی علاوه بر دسترسی آسان و ارزان بودن کارایی بالایی در جذب کادمیم و نیکل در خاک آهکی دارند در نتیجه میتوانند گزینه مناسبی برای جذب فلزات سنگین محسوب شود.

## منابع:

Aloma, I., Martın-Lar, M.A., Rodrguez, I.L., Blazquez, G. and Calero, M. 2012. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 43: 275–281.

Benaissa, H. and Elouchdi, M.A. 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. Chemical Engineering and Processing. 46: 614–622.

Dong, X.Q., Li, C.L., Li, J., Wang, J.X., Liu, S.T. and Ye, B. 2010. A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: a linkage between discharge and adsorption. Journal of Hazardous Materials. 175: 1022-1030.

Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. and Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents–a review of the recent literature. Bioresource Technology. 101: 5043-5053.

Feizi, M. and Jalali, M., 2015. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 54: 125-136.

Hejcman, M., Szakova, J., Schellberg, J., ˇSrek, P. and Tlustoˇs, P. 2009. The Rengen grassland experiment: soil contamination by trace elements after 65 years of Ca, N, P and K fertiliser application. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 83: 39–50.

He, M., Shi, H., Zhao, X., Yu, Y. and Qu, B. 2013. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano crystallite hydroxyapatite. Procedia Environmental Sciences. 18: 657-665.

Jalali, M. and Jalili, A. 2011. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils as affected by sewage sludge, poultry manure, and municipal waste compost. Environmental Earth Sciences. 63: 731-739.

Jalali, M. and Moharami, S. 2010. Redistribution of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc among soil fractions in a contaminated calcareous soil after application of nitrogen fertilizers. Journal of Plant Nutrition. Soil Sci. 173: 237-244.

Jalali M, Moharrami, S. 2007. Competitive adsorption of trace metals in calcareous soils of western Iran. Geoderma. 140: 156–163

Kim, T.Y., Park, S.K., Cho, S.Y., Kim, H.B., Kang, Y., Kim, S.D. and Kim, S.J. 2005. Adsorption of heavy metals by brewery biomass. Korean Journal of Chemical Engineering. 22: 91-98.

Mahdavi, S., Jalali, M. and Afkhami, A. 2013. Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO2, MgO, and Al2O3 Nanoparticles. Chemical Engineering Communications. 200: 448-470.

Mouni, L., Belkhiri, L., Bouzaza, A. and Bollinger, J. 2016. Chemical associations and sorption capacity of Pb and Zn: column experiments on a polluted soil from the Amizour mining district (Algeria). Environmental Earth Sciences. 75: 96-103.

Taghipour, M. and Jalali, M. 2018. Heavy metal release from some industrial wastes: Influence of organic and inorganic acids, clay minerals, and nanoparticles. Pedosphere. 28: 70-83.

Yu, S., He, Z.L., Huang, C.Y., Chen, G.C. and Calvert, D.V. 2005. Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils. Biogeochemistry. 75: 1-18

**Topic for submission: Soil Chemistry**

# The effect of two types of plant residues on the sorption of cadmium and nickel in a highly calcareous soil

Rashidi.mahtaj[*1], T., Jalali [2], M.

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Bu-Ali Sina, Iran

[2] Professor, Soil Science Department,

**Abstract**

Different sorbents are used to sorb heavy metals from aqueous solutions, but there is little research about the sorption of heavy metals from soils by biosorbents. The purpose of this study was to study the sorption of cadmium (Cd) and nickel (Ni) by two biosorbents in a highly calcareous soil. A highly calcareous soil was incubated with two types of tomato and potato residues. Sorption isotherms of Cd and Ni for control and amended soils were established by adding 25 ml of an appropriate metal solution (0 to 200 mg $l^{-1}$) and 0.01 M $CaCl_2$, to 2.5 g of soil in 50 ml stopper conical flasks. Cadmium and Ni sorption data were well fitted with linear, Langmuir and Freundlich equations. The results showed that the use of plant residues as biosorbents has high efficiency in Cd and Ni sorption in highly calcareous soils.

**Keywords:** Potato residues, Sorbent, Tomato remains.

[*] Corresponding author, Email: rashidi.tayebe6@gmail.com