شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: شیمی خاک

بررسی اثر بیوچار کود دامی بر جذب متیلن بلو در یک خاک غیر آهکی در حضور اشعه فرابنفش و نور مرئی

محبوب صفاری*[۱] و فاطمه حاجی زاده خنامانی[۲]

[۱] گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

[۲] کارشناس ارشد علوم خاک

چکیده

در این مطالعه، اثرات کاربرد یک بیوچار کود دامی (۱ و ۳٪) تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بر جذب متیلن بلو (۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) در یک خاک غیر آهکی، متاثر از تابش های نوری مختلف (فرابنفش و مرئی) بررسی شد. بر اساس نتایج مشاهده شده، کاربرد بیوچار در هر دو سطح، به صورت معنی داری سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شد. با افزایش میزان آلودگی متیلن بلو در خاک، درصد جذب کاهش نشان داد، که این کاهش را می‌توان به اشباع مکان‌های جذبی بیوچار نسبت داد. تابش های مختلف ایجاد شده در این تحقیق نشان داد که اشعه فرابنفش در نمونه شاهد، سبب کاهش محسوسی از متیلن بلو در مقایسه با تابش مرئی شده است که نشان از اثر تخریبی تابش فرابنفش در ترکیبات آلی درون خاکی و تهییج مواد فتوکاتالایستی درون خاکی دارد. به طور کلی، بیوچار تولیدی در این تحقیق، اگر چه سبب کاهش مقادیر استخراجی متیلن بلو از خاک شد، اما از راندمان نسبتا پایینی برخوردار بود که نیاز به تغییرات در نوع بیوچار (بیوچارهای مهندسی شده) و تغییر در گروههای عامل بروی آلاینده خاص متیلن بلو را طلب می‌کند.

کلمات کلیدی: بیوچار، آلاینده آلی، خاک، جذب

مقدمه

امروزه نگرانی و بحث در خصوص آلودگی منابع آب و خاک به عنوان یک معضل اساسی تاثیرگذار و مرتبط با سلامتی انسانها و محیط زیست مطرح می‌باشد. براساس توصیف متداول، آلاینده‌ها به ترکیباتی گفته می‌شوند که در مقادیر بیش از غلظت طبیعی و توسط انسانها به محیط وارد گردیده و مخاطراتی را برای انسانها و موجودات زنده فراهم می‌سازند (Saffari، ۲۰۱۸). بر این اساس، طیف گسترده از آلاینده‌ها (آلی و غیرآلی) در طبیعت وجود دارد که در این بین، رنگها از مهمترین این ترکیبات می‌باشند. لذا ارایه تکنیک‌ها و روشهایی جهت حذف آلودگی این ترکیبات از منابع آب و خاک، توجه زیادی را به خود جلب نموده است. آلاینده‌های آلی از پسابهای خروجی کارخانه‌ها (مانند کارخانه های ساخت رنگ) و یا در اثر سمپاشی در جهت مبارزه با آفتهای گیاهی نشر می‌یابند. ساختار الکترونی آنها، قابلیت حل شدن در آب و قابلیت تبخیر آنها از جمله موارد مهم در ارزیابی آلاینده‌های آلی به شمار می‌آید (Reid و همکاران، ۲۰۰۰). بنابراین مواد یونی با قابلیت حل شدن کم، جذب لایه‌های سطحی خاک می‌گردند. همچنین خصوصیات مولکولی همچون شکل، قطبیت، اسیدیته بر رفتار شیمیایی مواد آلی بسیار تاثیرگذار می‌باشند. متیلن بلو، به عنوان یک آلاینده آلی، یک رنگ کاتیونی و آروماتیک است که در فاضلاب بسیاری از صنایع یافت می‌شود و از آنجا وارد منابع آبی می‌گردد. ورود این رنگ به بدن انسان باعث بروز اسهال، استفراغ و حالت تهوع می‌شود، لذا پاکسازی آبهای آلوده به این آلاینده ضرورت دارد (Fu و همکاران، ۲۰۱۵). بیوچار، محصول کربن‌دار حاصل از پیرولیز زیست توده بدون انجام فرایندهای فعال‌سازی، اخیراً به عنوان جاذب بسیار مناسبی برای ترکیبات آلی و غیرآلی شناخته شده است. بیوچار تولید شده از بقایای کشاورزی می‌تواند به عنوان جاذب مناسبی برای رنگهای کاتیونی و آنیونی عمل کند (Qiu و همکاران، ۲۰۰۹). بیوچار را می توان به دلیل قیمت پایینی که دارد به راحتی تهیه کرد و ممکن است جانشین خوبی برای کربن فعال در جذب رنگهای آلاینده باشد. بیوچار نه تنها به عنوان ماده ای که قدرت جذب بالایی دارد، بلکه به عنوان ماده ای که از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی به صرفه است می تواند مورد توجه قرار گیرد و مطالعات بیشتری بر روی آن صورت پذیرد. در مطالعه‌ای Sun و همکاران (۲۰۱۳) از بیوچار حاصل از هضم بی هوازی بقایا، پوست درخت پالم و اکالیپتوس برای جذب متیلن بلو استفاده کرده اند. نتایج نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو تحت شرایط یکسان توسط بیوچار حاصل از هضم بی هوازی بقایا نسبت به دو جاذب دیگر بیشتر

* ایمیل نویسنده مسئول: m.saffari@kgut.ac.ir

بوده است. مطالعات محدودی در مورد به کار بردن بیوچار در اصلاح خاک‌های آلوده به آلاینده های آلی در مقایسه با محلول‌های آبی انجام شده است. بر اساس نتایج تحقیقات گذشته، این فرض وجود دارد که در خاک مواد فتوکاتالیستی وجود دارد که شاید بتوانند در معرض تابش های خاصی از جمله تابش فرابنفش، سبب تخریب آلاینده های آلی از جمله متیلن بلو در خاک شوند. لذا این تحقیق تلاش دارد تا به بررسی اثر یک نوع بیوچار کود گوسفندی (تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس) در سطوح مختلف، در حضور منابع تابشی مختلف (مرئی و فرابنفش) بر تخریب آلاینده متیلن بلو در یک خاک غیرآهکی بپردازد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این تحقیق، یک نمونه خاک سطحی از منطقه ماهان کرمان تهیه و پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به روش معمول اندازه گیری (جدول ۱) شد. خاک مذکور، دارای بافت لوم شنی می‌باشد که بواسطه کربنات کلسیم معادل ۸ درصد، به عنوان یک خاک غیرآهکی (کمتر از ۱۵ درصد) محسوب می‌شود. سایر خصوصیات خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. در ابتدای تحقیق بیوچار کود گوسفندی، در راکتور مخصوص در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (تحت شرایط بدون اکسیژن و حاوی گاز نیتروژن) به مدت ۴ ساعت تهیه شد. میزان کربن بیوچار تولیدی بر اساس نتیجه آزمایش CHNS آنالایزر، ۶۶ درصد و میزان هیدروژن آن ۳/۸ درصد بدست آمد. پ هاش و هدایت الکتریکی بیوچار تولیدی به ترتیب ۹/۳ و ۵/۶ دسی زیمنس بر متر به دست آمد. به منظور بررسی اثر بیوچار کود گوسفندی بر تخریب متیلن بلو، نمونه های خاک در ابتدا در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم آلوده شده و یک هفته تحت رطوبت مزرعه در محیط تاریک خوابانیده شده و سپس بیوچارهای تولیدی با درصد وزنی ۱ و ۳ درصد به نمونه های خاک آلوده شده اضافه و نمونه ها تحت تاثیر دو تابش فرابنفش (UV) و نور مرئی (VS) در محیط های بسته (جعبه های سربسته حاوی LED های UV (۳۶۵ نانومتر) و VS سه وات به صورت جداگانه، ۷۰۰ میلی آمپر به تعداد ۲۰ عدد در محیط ۰/۳ متر مربع، ۸ ساعت در روز) قرار گرفتند. در طی مدت ۶۰ روز نمونه ها تحت شرایط رطوبت ظرفیت مزرعه قرار گرفته و روزانه یک بار هم زده شدند. پس از مدت زمان مذکور، نمونه ها برداشت و بر طبق پیش آزمایشات مختلف، از بین عصاره گیر های مختلف (اتانول، متانول، اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، اسید نیتریک ۰/۵ مولار، اسید فسفریک ۰/۵ مولار، استون، آب مقطر، سدیم کلراید ۰/۵ مولار)، با استفاده از آب مقطر (نسبت ۱ به ۲ خاک به آب) که منطقی ترین بازدهی رهاسازی متیلن بلو را دارا بود، پس از ۲ ساعت تکان دادن در شیکر با دور ۱۹۰ دور در دقیقه، نمونه سانتریفیوژ شده و در حداکثر طول موج بدست آمده از متیلن بلو (۶۴۴ نانومتر)، مقادیر متیلن بلو با استفاده از روش اسپکتروفتومتری یا طیف سنجی روشی اندازه گیری و بر اساس منحنی استاندارد (۱، ۲، ۳، ... ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم)، میزان متیلن بلو محاسبه شد. در انتهای تحقیق، مقادیر بدست آمده بر اساس آزمون دانکن (آلفا ۰/۰۵) با استفاده از نرم افزار SAS مورد تجزیه و تحلیل آماری (تجزیه واریانس و مقایسه میانگین) قرار گرفته و نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

خصوصیت	مقدار	خصوصیت	مقدار
رس (٪)	۵	کربنات کلسیم معادل (٪)	۸/۳۲
شن(٪)	۷۱	هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$)	۲/۳۹
سیلت (٪)	۲۴	پ-هاش	۷/۵
ماده آلی (٪)	۰/۶۹	ظرفیت تبادل کاتیونی ($Cmol\ (+)\ kg^{-1}$)	۸/۹۳

نتایج و بحث

بر اساس نتایج تجزیه واریانس منابع تغییرات مختلف و اثرات متقابل آن‌ها بر میزان تخریب متیلن بلو (جدول ۲)، سطوح آلودگی، تیمارهای اعمال شده (سطوح مختلف بیوچار) و تابش (UV یا VS) و اثرات متقابل آن‌ها (به استثنای اثر متقابل تیمار در تابش) به صورت معنی داری در سطح یک درصد از آزمون دانکن بر مقادیر متیلن بلو خاک موثر بوده است.

جدول ۲- تجزیه واریانس منابع تغییرات و اثرات متقابل آن‌ها بر تخریب متیلن بلو

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
سطح آلودگی متیلن بلو (P)	۱	۱۹۲۴۲**
تیمار اعمال شده (T)	۲	۱۲۲۹**
تابش (R)	۱	۲۴۶**
P×T	۲	۴۳۶۳**
P×R	۱	۶۵۰۹**
T×R	۲	۵۷۲ns
P×T×R	۲	۲۰۲۶**

*معنی دار در سطح ۵ درصد؛ **معنی دار در سطح یک درصد؛ ns غیر معنی دار

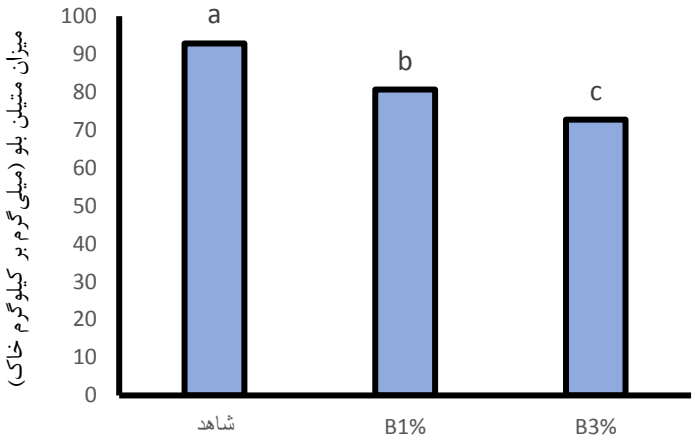
نتایج مقایسه میانگین سطوح مختلف آلودگی متیلن بلو بر میزان متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۱) نشان داد، با افزایش سطح آلودگی، درصد حذف کمتری از آن در خاک صورت گرفته است، به نحوی که ۵۳ درصد از متیلن بلو در سطح ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم جذب (و شاید تخریب) شده است، اما در سطح ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو، این درصد در حدود ۵۸ درصد می باشد. به نظر می‌رسد، به دلیل مکانیسم جذبی محدود بیوچار، و اشباع شدن مکان های جذبی بیوچار، کاهش جذب متیلن بلو در سطح بالاتر از این آلاینده را سبب شده است.

شکل ۱- اثر سطوح مختلف آلودگی متیلن بلو بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

اثر سطوح مختلف بیوچار (۱ و ۳٪) بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک (شکل ۲)، نشان داد بیوچار به میزان ۳٪ به صورت معنی داری نسبت به سطح ۱٪ و نمونه شاهد، سبب کاهش متیلن بلو خاک و یا به عبارتی سبب جذب بیشتر از این آلاینده در خاک شده است. کاربرد بیوچار به میزان ۱٪ و ۳٪ به ترتیب، سبب کاهش ۱۳ و ۲۲ درصدی متیلن بلو در مقایسه با نمونه شاهد شده است.

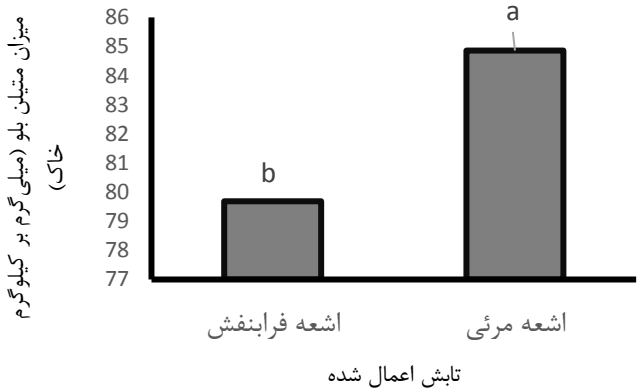
به نظر می‌رسد بیوچار به واسطه مکانیزم جذب سطحی و توزیع (ورود مولوکول های آلاینده به درون میکروپورهای بیوچار) سبب جذب متیلن بلو در خاک و کاهش آن در خاک شده است. Chen و Yuan (۲۰۱۱) بیان داشته اند که جذب آلاینده های آلی در بیوچارهای تولیدی در دمای پایین، از طریق فرایند توزیع بر روی بخش غیر کربنی شده بیوچار رخ می دهد و در بیوچارهای تولید شده در دمای بالا جذب سطحی بر روی بخش های کربونیزه شده، غالب است. در دماهای بیشتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد، سطح بیوچارها به دلیل هدر رفت گروههای عاملی حاوی اکسیژن و هیدروژن دارای قطبیت کم‌تر

و خاصیت آروماتیکی بیشتری دارد. جذب و دفع الکترواستاتیک بین آلاینده های آلی و بیوچار، یکی دیگر از مکانیسم های جذب ممکن در این تحقیق می باشد. سطح ببیوچار معمولا دارای بار منفی می باشد، در نتیجه جذب الکترواستاتیک آلاینده های آلی کاتیونی فراهم می شود. این جذب الکترواستاتیک توسط Xu و همکاران (۲۰۱۱) در رابطه با جذب متیلن بلو در آب گزارش شده است.



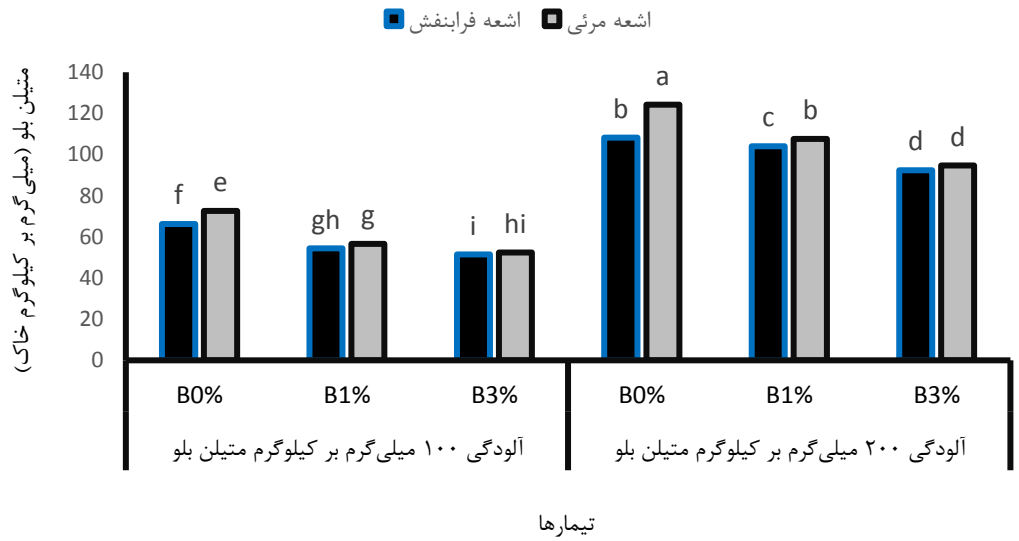
شکل ۲- اثر سطوح مختلف بیوچار بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

شکل ۳، اثر منابع تابشی فرابنفش و مرئی بر میزان متیلن بلو در خاک را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می شود وجود اشعه فرابنفش به طور معنی داری سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نور مرئی شده است، هر چند که این انتظار بسیار کم وجود داشت که تاثیر نوع تابش اثرات کمی بر تخریب متیلن بلو داشته باشد، اما نتایج نشان از اثرات معنی دار اشعه فرابنفش در مقایسه با نور مرئی داشته است. در گزارشات گذشته، اشاره ای گذار به اثر تابش فرابنفش بر تجزیه ترکیبات آلی (حتی ماده آلی خاک) شده است (Zvereva و همکاران، ۲۰۱۰)، اما مکانیسم مربوطه آنچنان مشخص نشده است، هر چند که این فرض وجود دارد در خاک ترکیبات فتوکاتالیستی مختلفی از جمله اکسید روی، تری اکسید تنگستن، اکسید قلع، اکسید فریک و .... در اثر واکنش نوری تهییج شده و بر اساس خواص فتوکاتالیستی، سبب تخریب مقدار بیشتری متیلن بلو نسبت به شرایط نوری مرئی شده است.



شکل ۳- اثر منبع تابش بر مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک

مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک تحت تاثیر سطوح آلودگی، بیوچار و تابش در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، کاربرد بیوچار سبب کاهش میزان متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شده است. همچنین کاربرد اشعه ماورا بنفش در مقایسه با نور مرئی، تاثیر بسزاتری در کاهش متیلن بلو خاک داشته است، هر چند که در حضور بیوچار این کاهش نامحسوس بود. بر اساس نتایج شکل ۴، کابرد اشعه ماورابنفش به تنهایی بدون کاربرد بیوچار سبب کاهش بیشتر از متیلن بلو شده است که نشان از اثر تخریبی اشعه ماورابنفش در حذف ترکیبات آلی دارد که می‌تواند ناشی از اثرات فتوکاتالیستی مواد درون خاکی باشد. در خاک شاهد، کاربرد ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو در خاک نشان می دهد که ۲۰ تا ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم متیلن بلو در خاک بدون عوامل فتوکاتالیستی یا جذب سطحی ذرات خاک شده است و یا تحت تاثیر میکروارگانیزم های خاک تخریب شده است که نیاز به تحقیقات بیشتر را طلب می‌کند.



شکل ۴- مقدار متیلن بلو استخراجی از خاک تحت تاثیر سطوح آلودگی، بیوچار و تابش

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق، کاربرد بیوچار، هرچند توانست سبب کاهش متیلن بلو خاک در مقایسه با نمونه شاهد شود، اما نتایج بدست آمده نشان داد که این جاذب از کارایی بالایی برخوردار نمی‌باشد، که تغییرات در نوع بیوچار (بیوچار مهندسی شده) را طلب می کند. بر اساس تحقیقات انجام شده، کاربرد بیوچارهای مختلف در محیط های آبی با نتایج خوبی همراه بوده است، اما طبیعت پیچیده محیط خاک در مقایسه با محلول های آبی باعث می‌شود تا استفاده از بیوچار در محیط خاک با نتایج مناسبی همراه نباشد.

منابع

Chen, B., and Yuan, M. 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, *11*(1), 62-71.

Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., ... and Xu, Q. 2015. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, *259*, 53-61.

Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., and Sheng, G. D. 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource technology*, *100*(21), 5348-5351.

Reid, B. J., Jones, K. C., and Semple, K. T. 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution*, *108*(1), 103-112.

Saffari, M. 2018. Response surface methodological approach for optimizing the removal of cadmium from aqueous solutions using pistachio residues biochar supported/non-supported by nanoscalezero-valent iron. *Main Group Metal Chemistry*, *41*(5-6), 167-181.

Sun, L., Wan, S., and Luo, W. 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, *140*, 406-413.

Xu, R. K., Xiao, S. C., Yuan, J. H., and Zhao, A. Z. 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource technology*, *102*(22), 10293-10298.

Zvereva, G. N. 2010. Investigation of water decomposition by vacuum ultraviolet radiation. *Optics and Spectroscopy*, *108*(6), 915-922.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil Chemistry

Effect of manure biochar on sorption of methylene blue in a non-calcareous soil in presence of ultraviolet and visible light

Saffari*[1], M., Hajizadeh Khanamani[2], F.

[1] Environmental Department, Research Institute of Environmental Sciences, International Center for Sciences, High Technology and Environmental, Kerman, Iran

[2] MSc in Soil science

Abstract

In this research, the effect of biochar manure (1 and 3%) produced at 500 °C on methylene blue sorption (100 and 200 mg kg^{-1} soil) in a non-calcareous soil as affected by various irradiation (UV and VS) Checked out. According to the results, biochar application significantly reduced methylene blue in treated soils compared to the control sample. With increasing methylene blue in the soil, sorption decreased, which could be due to the saturation of free adsorption sites of biochar. The different radiation used in this study showed that UV radiation in the control sample resulted in a significant reduction of methylene blue compared to VS radiation, which indicates the effect of UV destruction on organic compounds in the soil. Generally, the biochar produced in this study, although deceased the amount of methylene blue from the soil, but it had relatively low efficiency, which requiring changes in the type of biochar (using engineered biochars) and changes in their functional groups.

Keywords: Biochar, Organic pollutant, Soil, Sorption

* Corresponding author, Email: m.saffari@kgut.ac.ir