



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره دوم، ۱۳۹۹

۱-۲۳

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2020.16807.3230

تأثیر بیوجار تفاله هویج بر جذب سطحی کادمیم و سرب در یک خاک اسیدی

لیلا غلامی^۱ و *قاسم رحیمی^۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه بوعلی سینا همدان، دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه بوعلی سینا همدان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹

چکیده

سابقه و هدف: آلودگی خاک با فلزات سنگین به دلیل اثرات نامطلوب آن بر سلامت اکوسیستم و امنیت غذایی به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. مواد اصلاحی خاک از جمله بیوجار می‌تواند زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده و خطر ورود آن‌ها به زنجیره غذایی را کاهش دهد. بیوجار یک ماده غنی از کربن است که از گرماکافت زیست‌توده، مانند بقایای کشاورزی و کودهای دامی در شرایط بدون اکسیژن یا با میزان اکسیژن محدود به دست می‌آید. مطالعات اخیر نشان داده است که بیوجار به دلیل ساختار متخلخل، گروه‌های عاملی فعال، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، پتانسیل لازم برای تثبیت فلزات سنگین در خاک را دارد. در کشور، بیش‌تر مطالعات بر روی بیوجار مربوط به خاک‌های آهکی و یا محلول‌های آبی است و بیوجار به‌عنوان یک جاذب کارا در جذب سطحی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر کاربرد بیوجار تفاله هویج بر ویژگی‌های خاک اسیدی و جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک است.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش بیوجار تفاله هویج از طریق گرماکافت در دمای 550°C به مدت ۳ ساعت با نرخ افزایش دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تهیه شد. بیوجار تفاله هویج در سطوح صفر، ۴ و ۸ درصد به خاک اسیدی افزوده و به مدت ۶۰ روز خوابانده شد. پس از دوره خواباندن به منظور بررسی اثر زمان بر جذب سطحی کادمیم و سرب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم و سرب به ۱ گرم از نمونه‌های خاک اضافه شد و نمونه‌ها برای زمان‌های مختلف (۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۴، ۲۸، ۳۲، ۳۶ و ۴۰ ساعت) تکان داده شدند. سپس غلظت کادمیم و سرب اندازه‌گیری شد. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویج بر داده‌های جذب برازش داده شدند. به منظور تعیین هم‌دمای جذب سطحی، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کادمیم و سرب با غلظت‌های مختلف (صفر تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به ۱ گرم از نمونه‌های خاک اضافه شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند و در نهایت مدل‌های هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بر داده‌های جذب برازش داده شدند.

یافته‌ها: کاربرد بیوجار به‌طور معنی‌داری سبب افزایش pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت الکتریکی خاک شد و سطح ۸ درصد بیوجار نسبت به سطح ۴ درصد، در افزایش pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت

* مسئول مکاتبه: g.rahimi@basu.ac.ir

الکتریکی خاک تأثیر بیش‌تری داشت. نتایج برازش داده‌های به‌دست‌آمده با مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که جذب سطحی کادمیم و سرب بر روی خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوچار با مدل هم‌دمای لانگمیر مطابقت دارد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به‌عنوان بهترین رابطه سینتیک جذب سطحی کادمیم و سرب معرفی شد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی کادمیم و سرب به‌ترتیب از ۶۴۹/۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۸۶۶/۷۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (در خاک شاهد) به ۲۰۷۸/۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳۱۸۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم (در خاک تیمار شده با ۸ درصد بیوچار) افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: این پژوهش نشان داد که بیوچار تفاله هویج با افزایش pH و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک اسیدی سبب افزایش جذب سطحی و کاهش زیست‌فراهمی کادمیم و سرب در خاک گردید. بنابراین بیوچار تفاله هویج می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان به‌منظور اصلاح خصوصیات خاک اسیدی و افزایش جذب کادمیم و سرب در خاک استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، جذب سطحی، سرب، سینتیک، کادمیم

مقدمه

وارد می‌سازد. سرب از پتانسیل ایجاد مسمومیت برای انسان و سایر موجودات زنده برخوردار است. سرب با ایجاد سمیت و تغییر در شاخص‌های فیزیولوژیکی رشد گیاهان سبب کاهش محصول در زمین‌های کشاورزی شده و به‌این‌ترتیب باعث بروز مشکلات جدی در امر کشاورزی می‌گردد (۲۰). مسمومیت با فلز سرب در انسان اثرات سویی مثل اختلال در سیستم اعصاب، کم‌خونی، عقب‌ماندگی ذهنی را به‌دنبال خواهد داشت. در سال‌های اخیر به‌دلیل پیامدهای منفی آلودگی عناصر سنگین بر سلامت انسان، پالایش خاک‌های آلوده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. بنابراین به‌کارگیری روش‌های مؤثر که افزون بر رفع آلودگی در محل، کم‌هزینه بوده و اثرات جانبی آن سلامت محیط‌زیست را به خطر نمی‌اندازد، بسیار حیاتی است. یکی از روش‌های مناسب برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، جذب سطحی عناصر توسط مواد جاذب است که منجر به کاهش تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها می‌شود. در سالیان اخیر استفاده از

آلودگی خاک به فلزات سنگین به‌دلیل اثرات مخرب آن در محیط‌زیست تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است. فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی تجزیه‌پذیر نمی‌باشند. این واقعیت، فلزات سنگین را به یکی از خطرناک‌ترین گروه آلاینده‌های زیست‌محیطی مبدل ساخته است (۲۱ و ۳۸). تجمع بیش‌ازحد فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی منجر به افزایش جذب فلزات سنگین توسط گیاهان می‌شود که در نتیجه آن کیفیت و امنیت غذایی تحت تأثیر قرار می‌گیرد، هم‌چنین با ورود به آب‌های سطحی و زیرزمینی، سلامتی موجودات زنده را به خطر می‌اندازد. کادمیم و سرب به‌عنوان مضرترین فلزات سنگین برای سلامتی انسان به‌شمار می‌روند و در بالاترین میزان در خاک تجمع می‌یابند (۳). کادمیم از سمی‌ترین فلزها در محیط‌زیست است که حلالیت و تحرک بسیار بالایی دارد (۳۱). این عنصر توسط گیاهان جذب می‌شود، به‌راحتی وارد زنجیره غذایی شده (۱۷) و صدمات جبران‌ناپذیری را به محیط‌زیست

تیمار شاهد افزایش یافت (۱۶). زو و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که بیوپچار پوست بادام‌زمینی با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک سبب افزایش جذب سرب و کادمیم در خاک شد (۴۰). پاراناویتانا و همکاران (۲۰۱۶) با بررسی تأثیر بیوپچار حاصل از پوست نارگیل بر جذب سطحی سرب و کادمیم از خاک نشان دادند که در خاک تیمار شده با بیوپچار جذب سطحی سرب و کادمیم افزایش یافته است و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب کادمیم و سرب داشته است (۲۸). زو و همکاران (۲۰۱۷) سطوح صفر، ۲ و ۵ درصد بیوپچار حاصل از پوست بادام‌زمینی را بر جذب سطحی کادمیم از خاک بررسی و گزارش نمودند که با افزایش سطوح کاربردی بیوپچار در خاک جذب کادمیم افزایش یافته است (۳۹).

در کشور بیش‌تر مطالعات در زمینه بیوپچار مربوط به خاک‌های آهکی و یا محلول‌های آبی است و بیوپچار به‌عنوان جاذب کارا در جذب سطحی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی به دلیل داشتن pH و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین، بیش‌تر است. بیوپچار با اصلاح خصوصیات خاک می‌تواند در جذب سطحی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی مؤثر باشد. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی تأثیر بیوپچار حاصل از تفاله هویج بر برخی خصوصیات شیمیایی خاک اسیدی و جذب سطحی کادمیم و سرب در آن است.

مواد و روش‌ها

خاک اسیدی از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری زمین چای در شهرستان لاهیجان جمع‌آوری شد و پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی شامل کربن آلی با

بیوپچار به‌عنوان جاذب بالقوه جهت زیست‌پالایی خاک مورد توجه قرار گرفته است (۱۵ و ۴۴). بیوپچار، زغال تهیه‌شده از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی است که سوختن آن در حضور کم و یا عدم حضور اکسیژن انجام می‌شود (۱۸). بیوپچار خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد و از این طریق می‌تواند باعث کاهش تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک شود (۳۸). بیوپچار متخلخل و دارای گروه‌های عاملی است که این ساختار خاص موجب شده تا بیوپچار پتانسیل جذب فلزات سنگین در محیط آبی و خاکی را داشته باشد (۲، ۱۶ و ۲۶). گروه‌های عاملی سطحی در بیوپچار (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل) می‌توانند ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را افزایش داده و تشکیل کمپلکس‌ها را با فلزات سنگین افزایش دهند (۲۹). تبادل کاتیونی نقش مهمی را در کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک ایفا می‌کند (۳۸). بیوپچار با افزایش pH خاک اسیدی، بارهای منفی سطح را افزایش می‌دهد، در نتیجه باعث افزایش جذب فلزات سنگین می‌شود (۱۵). به‌طور کلی مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین توسط بیوپچار شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک، تبادل یونی، رسوب شیمیایی و کمپلکس با گروه‌های عاملی در سطح بیوپچار می‌باشد (۳۵). فتحی‌دخت و همکاران (۲۰۱۷) با بررسی تأثیر بیوپچار لجن فاضلاب بر جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک اسیدی نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب سطحی سرب از ۵ میلی‌گرم بر گرم در تیمار شاهد به ۲۰ میلی‌گرم بر گرم در خاک تیمار شده با ۵ درصد بیوپچار افزایش یافت (۱۰). جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) اثر بیوپچار حاصل از کاه برنج بر جذب سطحی سرب در خاک آلوده را بررسی نمودند و بیان کردند بیوپچار منجر به افزایش pH و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شد و جذب سطحی سرب نسبت به

pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۵ خاک به آب اندازه‌گیری شد. خصوصیات خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آمده است.

روش اکسیداسیون (۲۷)، بافت خاک به روش هیدرومتری (۳۶)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از طریق جایگزینی تمامی کاتیون‌های قابل تبادل با استات سدیم و جانشینی با استات آمونیوم تعیین شد (۴).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک اسیدی استفاده شده در آزمایش.

Table 1. Some physicochemical properties of acidic soil used in the experiment.

مقدار Content	واحد Unit	پارامتر Parameter
4.96	-	اسیدیته (pH)
15.07	cmol _c kg ⁻¹	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
لوم (Loam)	-	بافت (Texture)
45.68	%	شن (Sand)
20.52	%	رس (Clay)
33.8	%	سیلت (Silt)
3.36	%	ماده آلی (Organic matter)
1.95	%	کربن آلی (Organic C)
0.124	dS m ⁻¹	هدایت الکتریکی (EC)

درصد عملکرد بیوچار با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

$$(۲) \quad \text{درصد عملکرد} = \frac{\text{جرم بیوچار (گرم)}}{\text{جرم ماده خام خشک شده (گرم)}} \times ۱۰۰$$

درصد کربن، نیتروژن، اکسیژن و هیدروژن با استفاده از آنالیزگر عنصری مدل (Vario Macro, Elementar, Germany) اندازه‌گیری شد. تصویربرداری از تفاله هویج و بیوچار حاصل از آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (JSM 810A, JEOL, Japan) انجام گردید. تعیین گروه‌های عاملی موجود در بیوچار توسط دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل (Avatar, Thermo, USA) انجام گردید. برخی از خصوصیات اندازه‌گیری شده بیوچار تفاله هویج در جدول ۲ آمده است.

تهیه بیوچار: تفاله هویج جمع‌آوری شده در دمای ۵۵۰°C به مدت ۳ ساعت با نرخ افزایش دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه درون کوره در شرایط عدم اکسیژن به بیوچار تبدیل شد. برخی از ویژگی‌های بیوچار از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق جایگزینی تمامی کاتیون‌های قابل تبادل با استات سدیم و جانشینی با استات آمونیوم تعیین شد (۴). pH و EC بیوچار در نسبت ۱:۲۰ بیوچار به آب اندازه‌گیری شد. برای تعیین میزان خاکستر، نمونه بیوچار در دمای ۷۵۰°C به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. درصد خاکستر بیوچار با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$(۱) \quad \text{درصد خاکستر} = \frac{\text{جرم خاکستر (گرم)}}{\text{جرم بیوچار (گرم)}} \times ۱۰۰$$

جدول ۲- برخی ویژگی‌های بیوچار تفاله هویج (CPB).

Table 2. Some properties of carrot pulp biochar (CPB).

مقدار (Content)	واحد (Unit)	پارامتر (Parameter)
8.56	-	pH (اسیدیته)
38.24	cmol _e kg ⁻¹	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
1.27	dS m ⁻¹	هدایت الکتریکی (EC)
10.9	%	خاکستر (Ash)
61.4	%	بازده (Yield)
55.87	%	کربن (C)
3.317	%	هیدروژن (H)
3.941	%	نیتروژن (N)
22.14	%	اکسیژن (O)
3.83	%	گوگرد (S)
0.297	-	کربن / اکسیژن (O/C)
0.712	-	کربن / هیدروژن (H/C)
0.357	-	کربن / (اکسیژن + نیتروژن) ((N+O)/C)

سرب (PbCl₂) در محلول زمینه کلرید کلسیم (CaCl₂) ۰/۰۱ مولار (تنظیم شده در pH = ۶/۵) برای تنظیم قدرت یونی محلول به آن افزوده و سوسپانسیون حاصل، با استفاده از تکان دهنده در دمای ۲۵°C برای زمان‌های ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۴، ۲۸، ۳۲، ۳۶ و ۴۰ ساعت تکان داده شد.

پس از هر دوره زمانی، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول رویی جدا و از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس غلظت کادمیم و سرب توسط دستگاه جذب اتمی مدل (AA-220 Varian, USA) اندازه‌گیری شد. مقدار فلزات سنگین جذب شده با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردید. رابطه‌های شبه مرتبه اول (رابطه ۴)، شبه مرتبه دوم (رابطه ۵) و الویج (رابطه ۶) جهت توصیف سینتیک جذب کادمیم و سرب مورد استفاده قرار گرفت.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (3)$$

به منظور مطالعه تأثیر بیوچار تفاله هویج بر خصوصیات شیمیایی خاک، سینتیک و هم‌دماهای جذب سطحی کادمیم و سرب، نمونه‌های خاک به میزان ۳۰۰ گرم در ظروف پلاستیکی قرار داده و بیوچار تفاله هویج با مقادیر صفر، ۴ و ۸ درصد به خاک افزوده شد. نمونه‌های خاک و بیوچار به طور کامل مخلوط شدند و به مدت ۶۰ روز در رطوبت ظرفیت مزرعه و در دمای ۲۵°C نگهداری شد. پس از دوره خواباندن، نمونه‌های خاک جهت انجام آزمایش‌های لازم هوا خشک شدند.

آزمایش سینتیک جذب سطحی کادمیم و سرب: به منظور مطالعه تأثیر زمان بر جذب سطحی کادمیم و سرب به صورت جداگانه یک گرم از نمونه‌های خاک (خاک شاهد، خاک مخلوط شده با بیوچار تفاله هویج) را در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم و سرب (از نمک کلرید کادمیم (CdCl₂) و کلرید

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (۷)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۸)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (۹)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۴)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۶)$$

که در آن‌ها، C_e و C_i به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی فلز (mg L^{-1})، q_e مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (mg kg^{-1})، b ضریب لانگمیر و نشانگر قدرت اتصال جذب‌شونده به جاذب Q_{\max} (L mg^{-1}) حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر K_F (mg kg^{-1}) و n ضرایب رابطه فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت جذب ($(\text{mg kg}^{-1})^{1/n}$) و شدت جذب می‌باشند. ثابت n که به عنوان شاخص شدت جذب بیان گردیده معیاری از میزان ناهمگنی سطح جاذب است. معمولاً $n > 1$ ناهمگنی سطح جاذب، جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتاً قوی بین جاذب و جذب‌شونده را نشان می‌دهد (۹).

b_T ثابت تمکین که به گرمای جذب بستگی دارد K_T (J mol^{-1}) ثابت جذب تعادلی (L mg^{-1}) R ثابت جهانی گاز ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دمای مطلق (K) است. به منظور ارزیابی دقت تخمین رابطه‌های سیستیک و هم‌دماهای جذب سطحی، خطای استاندارد (SE) هر رابطه با استفاده از رابطه ۱۰ محاسبه گردید:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (X_m - X_c)^2}{n-2}} \quad (۱۰)$$

که در آن، X_m و X_c به ترتیب میزان فلز اندازه‌گیری شده و فلز برآورد شده و n تعداد مشاهدات است. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها: آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار

که در آن‌ها، C_e و C_i به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی فلز (mg L^{-1})، V حجم سوسپانسیون (L)، W مقدار جاذب (kg)، q_e مقدار یون جذب‌شده در حالت تعادل (mg kg^{-1})، q_t مقدار یون جذب‌شده در هر زمان (mg kg^{-1})، k_1 ثابت سرعت تعادل مدل شبه مرتبه اول (h^{-1})، K_2 ثابت سرعت تعادل مدل شبه مرتبه دوم ($\text{kg mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، α میزان جذب اولیه ($\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) و β میزان پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی برای جذب است (kg mg^{-1}).

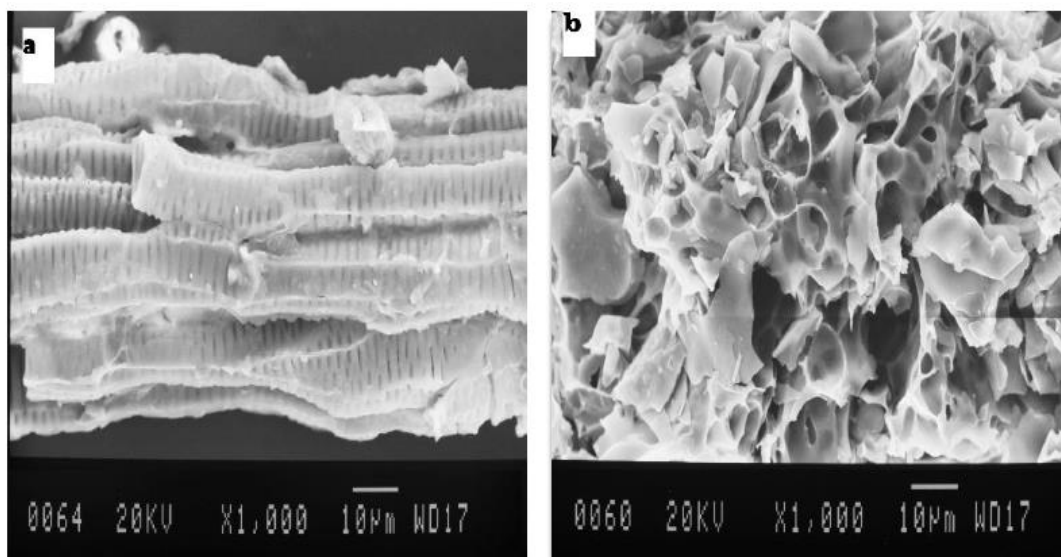
آزمایش هم‌دماهای جذب سطحی کادمیم و سرب: جهت مطالعه هم‌دماهای جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک، یک گرم از نمونه‌های خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوجار را در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از غلظت‌های (صفر، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰) میلی‌گرم بر لیتر کادمیم و سرب (از نمک کلرید کادمیم و کلرید سرب) در محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (تنظیم‌شده در $\text{pH} = 6.5$) برای تنظیم قدرت یونی محلول به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 25°C تکان داده شدند. نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس محلول رویی جدا و از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت کادمیم و سرب در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار جذب کادمیم و سرب در خاک با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردید و نتایج بر رابطه‌های لانگمیر (رابطه ۷)، فروندلیچ (رابطه ۸) و تمکین (رابطه ۹) برازش داده شدند.

که می‌تواند مکان‌های جذب بیشتری را برای کادمیم و سرب فراهم کند. مویو و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی جذب سطحی کادمیم توسط بیوچار بلال ذرت دریافتند که سطح ناهمگن و متخلخل بیوچار باعث افزایش جذب سطحی کادمیم شده است (۲۶). ذنگ و همکاران (۲۰۱۷) نشان دادند که یک جاذب با میزان تخلخل بالاتر در جذب فلزات سنگین مؤثرتر است (۷).

انجام گرفت. مقایسه میانگین‌ها از طریق آزمون LSD و در سطح احتمال ۰/۰۵ انجام گرفت. ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر تفاله هویج (a) و بیوچار حاصل از آن (b) را با میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۱۰۰۰ نشان می‌دهد. با توجه به مقایسه تصاویر SEM، تفاله هویج دارای یک سطح صاف اما بیوچار دارای شکل نامنظم با ساختار متخلخل است



شکل ۱- تصاویر SEM تفاله هویج (CP) (a) و بیوچار تفاله هویج (CPB) (b).
Figure 1. SEM images of carrot pulp (CP) (a) and carrot pulp biochar (CPB) (b).

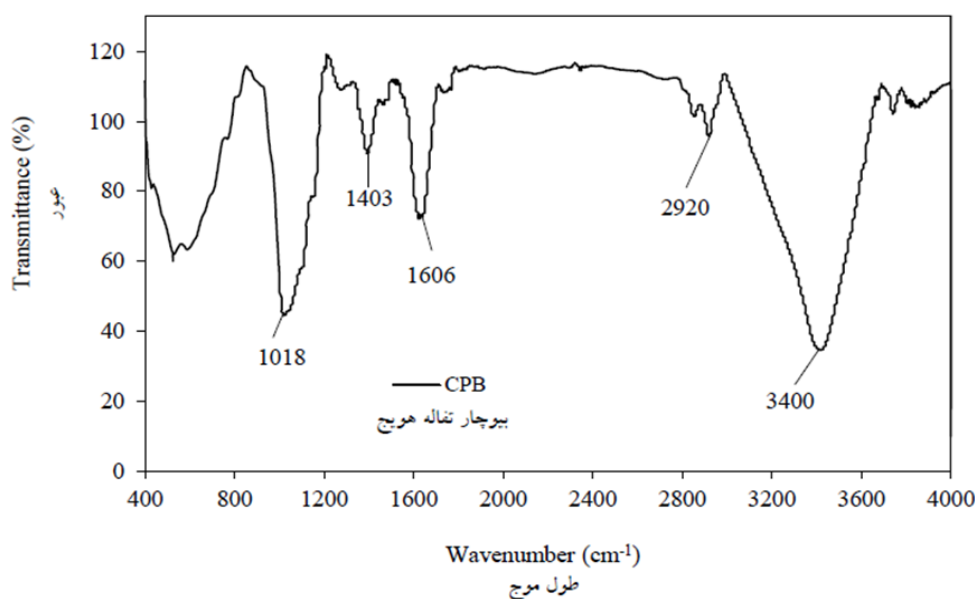
$1403 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژن - کربن در آلکان‌ها می‌باشد (۳۷). پیک در $1018 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند C-O است (۲۳).

با توجه به طیف FTIR، بیوچار تفاله هویج دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (هیدروکسیل و کربوکسیل) می‌باشد که در جذب فلزات سنگین مانند کادمیم و سرب توسط بیوچار نقش بسیار مهمی دارند (۳۴).

گروه‌های عاملی سطحی در بیوچار تفاله هویج در شکل ۲ آورده شده است. پیک با عدد موجی $3400 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) است (۱۳). پیک در $2920 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به پیوند کربن - هیدروژن کششی (C-H) در گروه‌های متیل و متیلن است (۱۹). پیک در $1606 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مربوط به تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند پیوند دوگانه C=O در گروه‌های کربوکسیلیک است (۲۴). پیک در

مؤثری پیوند با آلاینده‌ها را افزایش دهد (۳۲). زو و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی تأثیر بیوچار بر جذب سطحی فلزات سنگین در خاک نشان دادند که تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین گروه‌های عاملی بر سطح بیوچار و فلزات سنگین دلیل افزایش جذب سطحی فلزات سنگین در خاک می‌باشد (۴۰).

بشیر و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی تأثیر بیوچار کاه برنج بر مکانیسم‌های جذب سطحی کادمیم گزارش کردند که گروه‌های عاملی در سطح بیوچار با افزایش بارهای منفی سبب افزایش جذب کادمیم شد (۲). رگمی و همکاران (۲۰۱۲) بیان کردند که حضور گروه‌های عاملی در سطح بیوچار می‌تواند به‌طور



شکل ۲- طیف FTIR بیوچار تفاله هویج (CPB).

Figure 2. FTIR spectra of carrot pulp biochar (CPB).

مطالعات نشان داده است که بیوچار در خاک‌های اسیدی باعث افزایش pH خاک می‌شود (۱۶). طی فرایند پیرولیز، کاتیون‌های بازی (سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم) به ترکیبات قلیایی از جمله (هیدروکسیدها و کربنات‌ها) تبدیل می‌شوند. انحلال این ترکیبات قلیایی باعث افزایش pH خاک می‌شود (۳۸). مندز و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند که بیوچار لجن فاضلاب pH خاک را از ۷/۸۴ در تیمار شاهد به ۸/۰۱ در تیمار ۸ درصد بیوچار افزایش داد (۲۵). لیو و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که افزودن ۲/۵

تأثیر بیوچار تفاله هویج بر ویژگی‌های شیمیایی خاک مورد مطالعه: تغییرات در خواص شیمیایی خاک، پس از کاربرد بیوچار تفاله هویج در شکل ۳ نشان داده شده است. در اثر کاربرد بیوچار تفاله هویج، pH خاک از ۴/۹۶ (در تیمار شاهد) به ۶/۱۸ (در خاک تیمار شده با بیوچار در سطح ۴ درصد) و ۶/۲۹ (در خاک تیمار شده با بیوچار در سطح ۸ درصد) افزایش یافت (شکل ۳ الف). همان‌گونه که مشاهده می‌شود pH خاک در تیمار ۸ درصد بیوچار نسبت به تیمار ۴ درصد افزایش بالاتری داشته است.

سطح بیوپچار (هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل) سبب افزایش CEC خاک می‌شوند (۴۲). یانگ و همکاران (۲۰۱۶) بیان کردند افزودن ۵ درصد بیوپچار کاه برنج سبب افزایش معنی‌دار CEC خاک شد (۴۱).

ژانگ و همکاران (۲۰۱۷) تأثیر بیوپچار بر تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در دو خاک با درجه آلودگی کم و شدید را بررسی و گزارش کردند که در خاک با درجه آلودگی کم CEC خاک از $15/04 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ به $26/43$ و در خاک با درجه آلودگی شدید از $16/73$ به $28/9$ افزایش یافت (۴۳) که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

تان و همکاران (۲۰۱۵) در بررسی تأثیر بیوپچار تراشه چوب درخت کاج بر تثبیت کادمیم در خاک نشان دادند که CEC خاک از $6/5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ در تیمار شاهد به $9/75$ در خاک تیمار شده با بیوپچار افزایش یافت. ایشان وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل در سطح بیوپچار را دلیل افزایش CEC خاک بیان کردند (۳۵).

افزودن بیوپچار تفاله هویج، باعث افزایش معنی‌دار هدایت الکتریکی خاک (EC) شد (شکل ۳ ج). EC خاک از $0/124 \text{ dS m}^{-1}$ در (تیمار شاهد) به $0/624$ (تیمار ۴ درصد بیوپچار) و $0/736$ (تیمار ۸ درصد بیوپچار) افزایش یافت. حضور نمک‌های محلول در بیوپچار و بالاتر بودن هدایت الکتریکی آن نسبت به هدایت الکتریکی خاک سبب افزایش EC خاک شده است (۵). فلت و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی تأثیر بیوپچار بر خصوصیات خاک نشان دادند که کاربرد بیوپچار سبب افزایش سه برابری EC خاک نسبت به خاک شاهد شد (۱۱). لو و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که کاربرد ۵ درصدی بیوپچار کاه برنج سبب

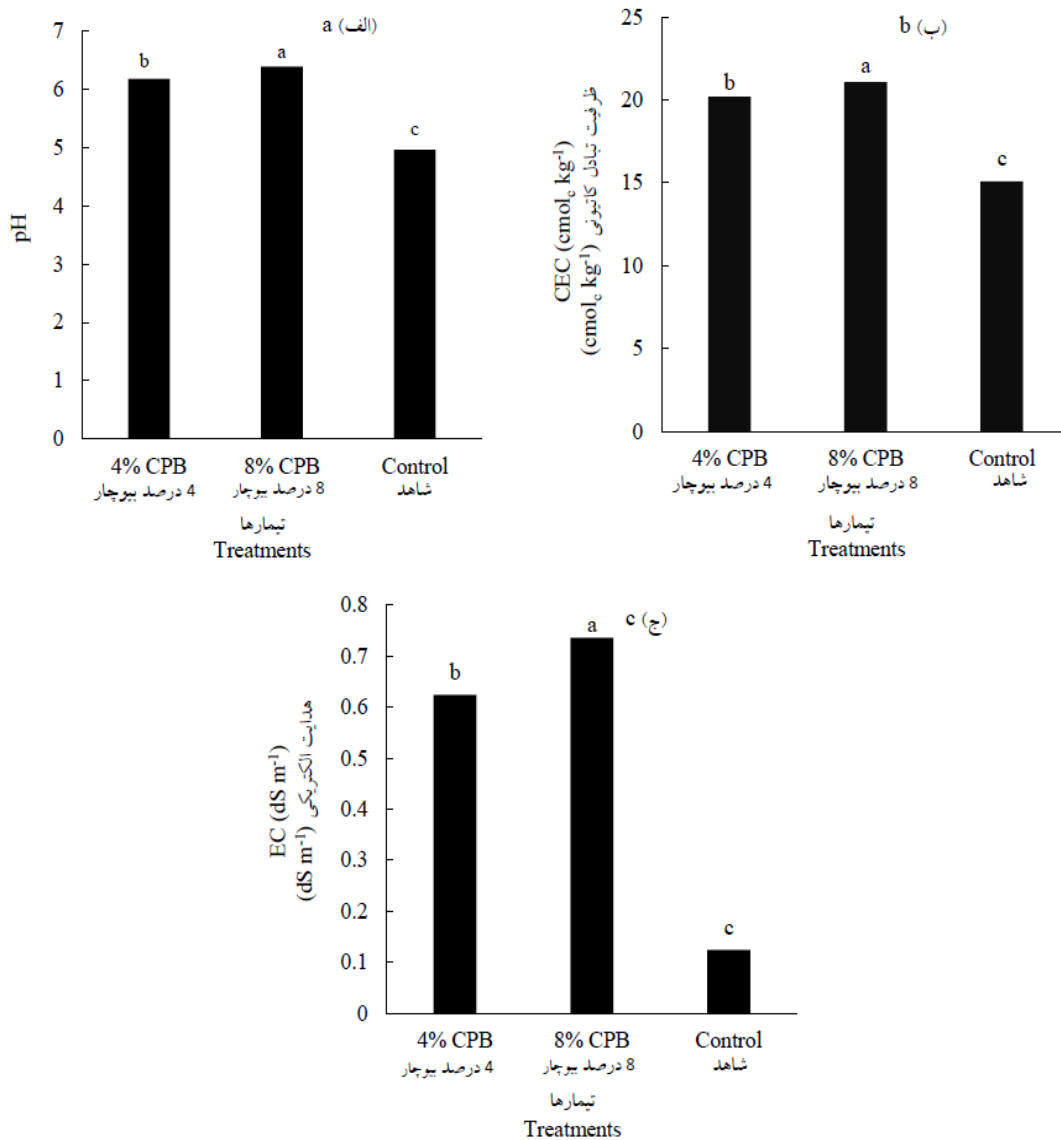
و ۵ درصد بیوپچار پوسته نارگیل به خاک اسیدی سبب افزایش pH خاک شد که به ترتیب افزایش $4/06$ و $6/23$ درصدی را نسبت به تیمار شاهد نشان داد (۱۹). یانگ و همکاران (۲۰۱۶) بیان کردند که افزودن بیوپچار در سطح ۱ و ۵ درصد، pH خاک را به ترتیب تا $0/7$ و $0/8$ واحد افزایش داد. ایشان گزارش کردند که بیوپچار کاه برنج می‌تواند یک ماده آهکی به‌منظور افزایش pH خاک در نظر گرفته شود (۴۱). هوبن و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی تأثیر کاربرد بیوپچار بر زیست‌فراهمی کادمیم در خاک آلوده نشان دادند که pH خاک از $5/62$ در تیمار شاهد به $6/7$ در نمونه‌های تیمار شده با ۱۰ درصد بیوپچار افزایش یافت. ایشان ماهیت قلیایی بیوپچار را دلیل افزایش pH خاک بیان کردند (۱۴).

تان و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که افزودن بیوپچار سبب افزایش pH خاک شده است. ایشان آزاد شدن نمک‌های قلیایی طی فرایند پیرولیز را دلیل افزایش pH بیوپچار بیان کرده‌اند (۳۵).

نتایج این پژوهش نشان داد اضافه کردن سطوح مختلف بیوپچار به خاک باعث افزایش معنی‌دار ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC) نسبت به خاک شاهد شد. (شکل ۳ ب). به طوری که CEC خاک از $20/19 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ در تیمار شاهد به ترتیب به $21/08$ و $21/08$ در تیمار ۴ و ۸ درصد بیوپچار افزایش یافت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تیمار ۸ درصد بیوپچار نسبت به تیمار ۴ درصد در افزایش CEC خاک مؤثرتر بوده است. یکی از فاکتورهای مهمی که بر CEC خاک تأثیر می‌گذارد میزان pH خاک است. با افزایش pH بارهای منفی افزایش می‌یابد و سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌شود. علاوه بر این ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی موجود در

گزارش کردند که افزودن بیوجار سبب افزایش EC خاک شد و بیوجار در سطح کاربردی بالاتر در افزایش EC خاک مؤثرتر بوده است (۱).

افزایش ۳۵۰ درصدی EC خاک نسبت به تیمار شاهد شد (۲۲). عبدالحافظ و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی تأثیر بیوجار بر تثبیت فلزات سنگین در خاک آلوده



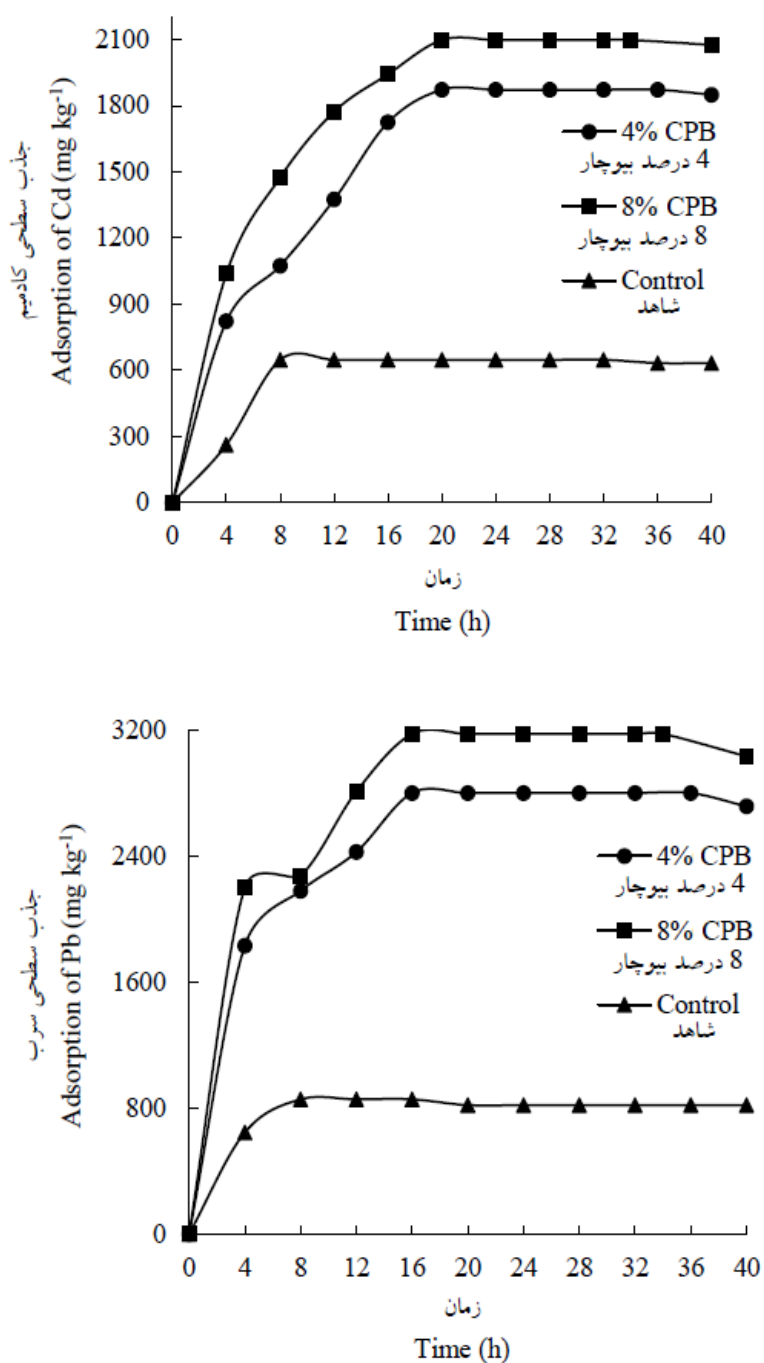
شکل ۳- تأثیر بیوجار تفاله هویج (CPB) بر خصوصیات خاک: pH (الف)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (ب) و هدایت الکتریکی (EC) (ج). حروف متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی‌دار در بین تیمارها در سطح احتمال ۵ درصد است.

Figure 3- Effect of carrot pulp biochar (CPB) application on soil properties: pH (a), cation exchange capacity (CEC) (b) and electrical conductivity (EC) (c). Different letters indicate significant differences between treatments at $P < 0.05$ level.

جدول ۳ ارائه گردیده است. براساس نتایج، مقادیر جذب تعادلی (q_e) حاصل از مدل سینتیک شبه مرتبه اول کم‌تر از مقادیر q_e تجربی است و مقادیر R^2 به‌دست‌آمده برای مدل شبه مرتبه اول و الویج از مقادیر R^2 به‌دست‌آمده از مدل شبه مرتبه دوم پایین‌تر است (جدول ۳). این یافته‌ها نشان داد که مدل شبه مرتبه اول و الویج نمی‌توانند برازش خوبی با داده‌های جذب داشته باشند. شباهت بین داده‌های جذب مشاهده شده و پیش‌بینی شده از مدل شبه مرتبه دوم، میزان بالاتر R^2 و مقادیر SE پایین‌تر (نسبت به دو مدل شبه مرتبه اول و الویج) به‌دست‌آمده نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب کادمیم و سرب داشته است. مقدار ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم برای جذب کادمیم در خاک شاهد و خاک تیمارشده با ۴ و ۸ درصد بیوچار به‌ترتیب ۰/۰۰۳، ۰/۰۶۸ و ۰/۰۷۱ به‌دست آمد. این مقادیر برای سینتیک جذب سطحی سرب به‌ترتیب ۰/۰۱۵، ۰/۱۴ و ۰/۲۱ محاسبه شد. مقدار ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی سرب نسبت به کادمیم بالاتر بوده است که نشان می‌دهد در خاک فرایند جذب سطحی سرب نسبت به کادمیم در زمان کم‌تری (سریع‌تر) به تعادل رسیده است. پاراناویتانا و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی سینتیک جذب سطحی سرب و کادمیم در خاک تیمارشده با بیوچار پوست نارگیل نشان دادند که مدل شبه مرتبه دوم بهترین مدل سینتیکی جهت برازش داده‌های جذب کادمیم و سرب می‌باشد (۲۸). پارک و همکاران (۲۰۱۳) مدل شبه مرتبه دوم را به‌عنوان رابطه برتر برازش داده‌های کادمیم و سرب معرفی کردند (۳۰).

سینتیک جذب سطحی: جذب سطحی کادمیم و سرب به‌عنوان تابعی از زمان بررسی شد و نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. سینتیک جذب سطحی کادمیم و سرب بر روی خاک تیمارشده با بیوچار تفاله هویج شامل دو فاز می‌باشد: در فاز اولیه، جذب کادمیم و سرب سریع است و در فاز دوم، تعادل جذبی مشاهده می‌شود. جذب سریع در مرحله اول ممکن است به‌دلیل خالی بودن مکان‌های جذبی باشد. با افزایش زمان تماس، به‌دلیل تجمع فلزات بر روی مکان‌های خالی، روند افزایشی در جذب سطحی مشاهده نمی‌شود و به مرحله تعادل می‌رسد (۱۲). همان‌گونه که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، زمان رسیدن به حالت تعادل برای فلزات سنگین مطالعه شده در تیمارهای مختلف متفاوت می‌باشد. زمان تعادل برای جذب سطحی کادمیم بر روی خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوچار (در هر دو سطح به‌کاررفته) به‌ترتیب ۸ و ۲۰ ساعت و هم‌چنین زمان تعادل برای جذب سطحی سرب به‌ترتیب ۸ و ۱۶ ساعت است.

کاربرد بیوچار تفاله هویج در خاک به‌طور معنی‌داری جذب سطحی کادمیم و سرب را نسبت به خاک شاهد افزایش داد. سطح ۸ درصد بیوچار تفاله هویج نسبت به سطح ۴ درصد در افزایش جذب کادمیم و سرب در تمام زمان‌ها مؤثرتر بوده است. میزان جذب تعادلی کادمیم و سرب در خاک تیمارشده با ۸ درصد بیوچار تفاله هویج به‌ترتیب ۳۱۷۷/۴۸ و ۲۰۹۷/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. پارامترهای سینتیکی، ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد (SE) حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های جذب سطحی کادمیم و سرب در



شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوجار تفاله هویج (CPB).

Figure 4. Effect of contact time on the adsorption of Cd and Pb in control soil and soil treated with carrot pulp biochar (CPB).

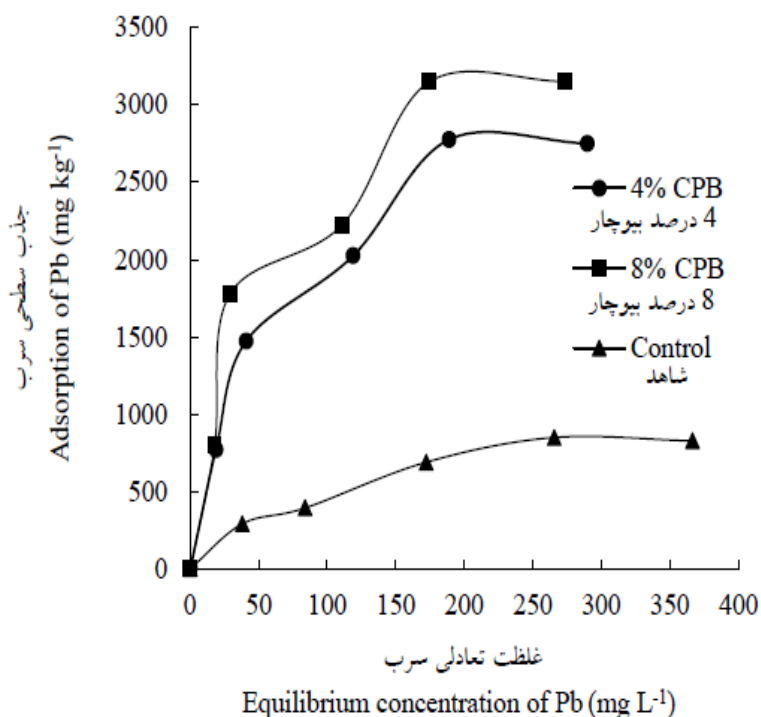
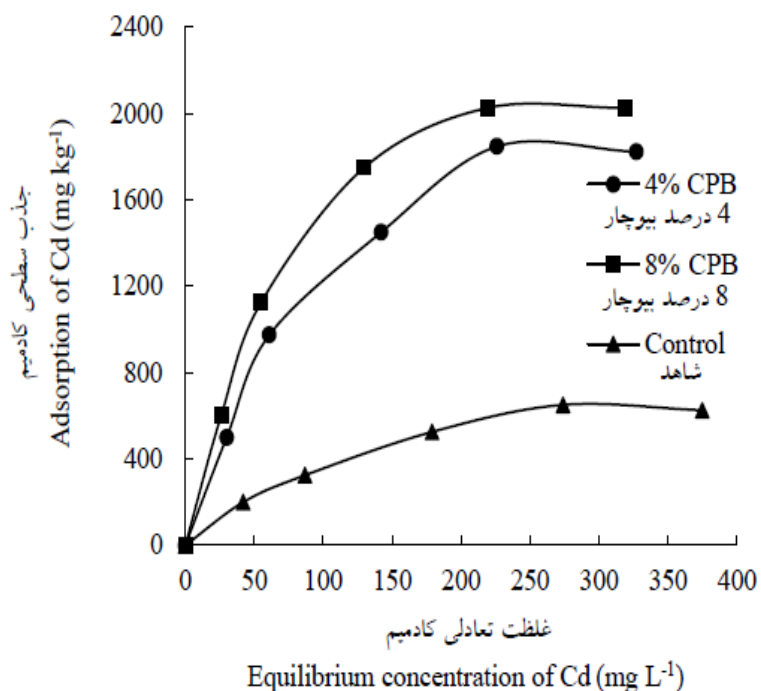
جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الووچ برای جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوجار تفاله هویج (CPB).

Table 3- Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich kinetic models for Cd and Pb adsorption in control soil and soil treated with carrot pulp biochar (CPB).

Treatments تیمارها	Experimental data داده‌های تجربی		Pseudo-first-order شبه مرتبه اول			Pseudo-second-order شبه مرتبه دوم			Elovich الووچ					
	q_e (exp)	K_1 (hr ⁻¹)	q_e (mg kg ⁻¹)	R ²	SE	K_2 (kg mg ⁻¹ h ⁻¹)	q_e (mg kg ⁻¹)	R ²	SE	α	β	R ²	SE	
کادمیم	Control	647.25	0.0031	513.41	0.91	1.15	0.003	601.22	0.96	0.22	440.69	0.0085	0.89	0.93
	شاهد													
	4% CPB	1872.5	0.045	1715.06	0.87	0.94	0.068	1812.9	0.96	0.2	1563.52	0.0023	0.83	1.19
	4 درصد بیوجار													
سرب	Control	2097.3	0.049	1802.7	0.86	1.85	0.071	1994.21	0.97	0.17	1761.86	0.0019	0.85	1.02
	شاهد													
	4% CPB	855.5	0.0029	706.19	0.9	1.28	0.015	794.18	0.98	0.37	538.75	0.0063	0.87	1.45
	4 درصد بیوجار													
سرب	Control	2802.5	0.08	2606.92	0.87	1.71	0.14	2728.69	0.97	0.44	2136.97	0.0026	0.87	1.22
	شاهد													
	8% CPB	3177.48	0.09	2938.21	0.9	1.28	0.21	3084.46	0.98	0.56	2706.11	0.0024	0.88	1.86
	8 درصد بیوجار													

بر روی سطوح تیمارهای مورد مطالعه اتفاق افتاده است (۳۳). مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب سطحی کادمیم (۰/۹۸ - ۰/۹۵) و برای جذب سطحی سرب (۰/۹۸ - ۰/۹۷) است. مقدار ثابت لانگمیر برای جذب سطحی کادمیم در خاک شاهد و خاک تیمار شده با ۴ و ۸ درصد بیوچار به ترتیب ۰/۰۹۶، ۰/۴۸۹ و ۰/۷۴۱ محاسبه گردید. این مقادیر برای سرب به ترتیب ۰/۱۰۲، ۰/۳۱۵ و ۰/۳۲۸ به دست آمد. پارک و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که جذب سطحی کادمیم و سرب بر روی بیوچار تولید شده از کود مرغی با مدل لانگمیر مطابقت داشته و ظرفیت جذب آن‌ها به ترتیب ۱۱/۳ و ۷/۹۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (۳۰). سوی و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی مکانیسم‌های جذب کادمیم بر چند نوع بیوچار نشان دادند که رابطه لانگمیر نسبت به فروندلیچ و تمکین برازش بهتری را بر داده‌های جذب کادمیم داشته است (۶). حداکثر ظرفیت جذب سطحی (Q_{max}) کادمیم از ۶۴۹/۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک شاهد به ۱۸۷۵/۴۲ و ۲۰۷۸/۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب در خاک تیمار شده با ۴ درصد و ۸ درصد بیوچار افزایش یافت. به طور مشابه، حداکثر ظرفیت جذب سطحی سرب از ۸۴۶/۷۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک شاهد به ۲۷۹۶/۵ و ۳۱۸۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک تیمار شده با ۴ و ۸ درصد بیوچار افزایش یافت.

هم دماهای جذب سطحی: هم‌دماهای جذب به طور گسترده به منظور مطالعه ظرفیت جذب و میل شیمیایی یک جاذب برای عناصر مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرند. مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بر داده‌های حاصل از آزمایش جذب برازش داده شدند. جذب سطحی کادمیم و سرب در غلظت‌های معین بر روی خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوچار تفاله هویج در شکل ۵ نشان داده شده است. ضرایب هم‌دماهای جذب سطحی، ضرایب تبیین (R^2)، و خط‌های استاندارد (SE) بر اساس انحراف بین مقدار مشاهده شده و مقدار پیش‌بینی شده در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوچار هم‌دماهای جذب سطحی از دو بخش تشکیل شده‌اند. بخش اول با شیب تند که نشان‌دهنده جذب کادمیم و سرب در غلظت‌های تعادلی پایین و بخش دوم با شیب ملایم که بیانگر جذب سطحی کادمیم و سرب در غلظت‌های بالای فلزات سنگین است. ظرفیت جذب فلزات مورد مطالعه با افزایش غلظت فلز افزایش یافت و در نهایت به دلیل پر شدن مکان‌های جذب سطحی بر روی سطح جاذب، ظرفیت جذب به حالت تعادلی رسید (۸). بر اساس معیارهای انتخاب هم‌دما مناسب (SE) و R^2 ، مدل لانگمیر بر داده‌های جذب کادمیم و سرب توسط جاذب برازش خوبی داشت که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت یا تک‌لایه‌ای مکان‌های فعال در سطح جاذب است و فرایند جذب در مکان‌های همگن



شکل ۵- جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوچار تفاله هویج (CPB).

Figure 5. Adsorption of Cd and Pb in control soil and soil treated with carrot pulp biochar (CPB).

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های فروندلیچ، لانگمیر و تمکین برای جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک شاهد و خاک تیمار شده با بیوجار تفاله هویج (CPB).

Table 4- Parameters of Freundlich, Langmuir and Temkin models for the adsorption of Cd and Pb in control soil and soil treated with carrot pulp biochar (CPB).

Treatments تیمارها	Langmuir (لانگمیر)				Freundlich (فروندلیچ)				Temkin (تمکین)				
	Q _{max} (mg kg ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	SE	Kf [(mg kg ⁻¹) ^{1/n}] (L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R ²	SE	b _T (J mol ⁻¹)	K _T (L mg ⁻¹)	R ²	SE	
Cd کادمیم	Control	649.27	0.096	0.95	0.23	4.09	1.11	0.88	1.29	34.93	2.40	0.83	1.08
	شاهد												
4% CPB 4 درصد بیوجار		1875.42	0.489	0.95	0.22	22.54	1.35	0.86	0.97	10.08	2.29	0.86	1.25
8% CPB 8 درصد بیوجار		2078.29	0.741	0.98	0.15	27.96	1.36	0.89	1.57	8.62	2.34	0.83	1.27
Pb سرب	Control	846.71	0.102	0.97	0.17	3.29	1.04	0.85	0.9	27.64	2.27	0.84	1.19
	شاهد												
4% CPB 4 درصد بیوجار		2796.5	0.315	0.98	0.31	45.63	1.42	0.89	0.87	7.60	6.61	0.84	0.88
8% CPB 8 درصد بیوجار		3182.7	0.328	0.97	0.29	62.17	1.45	0.89	1.64	6.58	8.32	0.85	0.82

تبدیل به هیدروکسیل می‌شوند و به همین دلیل پیوند فلزات سنگین با مکان‌های جذبی خاک افزایش می‌یابد که در نهایت سبب افزایش جذب فلزات سنگین در خاک می‌شود (۴۵).

لو و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی تأثیر بیوچار چوب درخت خیزران و بیوچار کاه برنج بر توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین (کادمیم، مس، سرب و روی) در یک خاک آلوده گزارش کردند که افزودن هر دو نوع بیوچار سبب افزایش pH خاک شده است و سطح ۵ درصد بیوچار نسبت به سطح ۱ درصد در افزایش pH خاک مؤثرتر بوده است. ایشان همچنین بیان کردند که افزایش pH باعث کاهش تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک شده است (۲۱). افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌تواند جذب الکترواستاتیکی فلزات سنگین را افزایش دهد. بشیر و همکاران (۲۰۱۸) بیان کردند تبادل کاتیونی نقش به‌سزایی در مکانیسم‌های جذب سطحی فلزات سنگین دارد و هرچه بیوچار ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتری داشته باشد در جذب فلزات سنگین مؤثرتر است (۲).

یکی از فاکتورهای مهم که بر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک تأثیر می‌گذارد pH خاک است. با افزایش pH به دلیل افزایش بارهای منفی، تبادل کاتیونی نیز افزایش می‌یابد (۲۵). علاوه بر این، گروه‌های عاملی فعال در سطح بیوچار مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل می‌توانند سبب افزایش تبادل کاتیونی شوند و از این رو باعث افزایش جذب فلزات سنگین می‌شوند. همچنین گروه‌های عاملی می‌توانند با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات سنگین سبب افزایش جذب سطحی و کاهش زیست‌فراهمی آن‌ها شوند (۲). لیو و همکاران (۲۰۱۸) دریافتند که کاربرد ۵ درصدی بیوچار پوست نارگیل سبب افزایش ۴۴/۴ درصدی ظرفیت تبادل

همان‌گونه که مشاهده می‌شود در مقایسه با خاک شاهد، کاربرد بیوچار در هر دو سطح ۴ و ۸ درصد سبب افزایش جذب سطحی سرب و کادمیم در خاک شده است ولی میزان افزایش جذب سطحی فلزات سنگین در سطح ۸ درصد بیوچار بیش‌تر بوده است. همان‌گونه که در بخش‌های پیشین ذکر شد، افزودن بیوچار به خاک سبب تغییر خصوصیات خاک می‌شود. بیوچار به دلیل داشتن ماهیت قلیایی می‌تواند pH خاک را افزایش دهد. مطالعات پیشین نشان داده است که pH در فرایندهای انحلال، رسوب، جذب سطحی، واجذبی و سایر واکنش‌ها در خاک نقش مهمی دارد و بر انتقال، تغییر شکل و قابلیت دسترسی آلودگی‌ها در خاک اثر می‌گذارد (۴۵).

جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی تأثیر بیوچار کاه برنج بر تثبیت فلزات سنگین در خاکی که به‌صورت مصنوعی آلوده شده بود نشان دادند در خاک تیمار شده با ۳ و ۵ درصد بیوچار کاه برنج، pH خاک به ترتیب ۱/۳۴ و ۲/۰۸ واحد نسبت به خاک شاهد افزایش پیدا کرد. ایشان بیان کردند که افزایش pH سبب افزایش بارهای منفی شد و در نتیجه تثبیت فلزات سنگین در خاک تیمار شده با بیوچار نسبت به خاک شاهد افزایش معنی‌داری یافت (۱۵). با افزایش pH خاک، بارهای سطحی منفی ایجاد می‌شود که باعث افزایش جذب سطحی فلزات سنگین می‌شود. علاوه بر این، افزایش pH منجر به افزایش هیدرولیز فلزات سنگین شده و همین امر باعث افزایش جذب سطحی فلزات سنگین توسط خاک‌های اسیدی می‌شود، زیرا سطح خاک تمایل بیشتری به جذب گونه‌های هیدروکسیدی فلزات سنگین نسبت به یون‌های آزاد آن‌ها دارد (۱۵ و ۱۶). ژو و همکاران (۲۰۱۵) در بررسی تأثیر بیوچار بر گونه‌بندی فلزات سنگین در خاک نشان دادند که در خاک تیمار شده با بیوچار، با افزایش pH خاک یون‌های با بار مثبت

تثبیت فلزات سنگین از طریق جذب سطحی نقش مهمی دارد و با افزایش تخلخل تثبیت فلزات سنگین نیز افزایش می‌یابد (۲).

نتیجه‌گیری کلی

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، بیوچار تفاله هویج به‌دلیل ساختار متخلخل، ماهیت قلیایی و داشتن گروه‌های عاملی فعال در سطح خود توانست با تغییر خصوصیات خاک، جذب سطحی کادمیم و سرب را افزایش دهد. از بین مدل‌های سینتیک جذب سطحی، مدل شبه مرتبه دوم به‌دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد پایین به‌عنوان بهترین مدل جهت برازش داده‌های جذب وابسته به زمان کادمیم و سرب انتخاب گردید. نتایج برازش مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی بر داده‌های آزمایش جذب کادمیم و سرب توسط خاک تیمارشده با بیوچار تفاله هویج بیانگر این بود که جذب کادمیم و سرب با مدل لانگمیر مطابقت بیشتری داشت و حداکثر ظرفیت جذب کادمیم و سرب در خاک تیمارشده با ۸ درصد بیوچار تفاله هویج به‌ترتیب ۲۰۷۸/۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳۱۸۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، بیوچار تفاله هویج به‌دلیل اصلاح خصوصیات خاک اسیدی و افزایش جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک می‌تواند جاذب ارزان و مناسبی برای افزایش جذب سطحی و کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی باشد.

سیاسگزاری

این پژوهش، با حمایت مالی "صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور" اجرا گردیده که بدین‌وسیله نویسندگان، مراتب سپاسگزاری و قدردانی خود را اعلام می‌دارند.

کاتیونی خاک نسبت به تیمار شاهد شد که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد (۱۹). ایشان افزایش بارهای منفی در اثر افزایش pH خاک و همچنین وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح بیوچار را دلیل افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بیان کردند.

زو و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که بیوچار حاصل از کاه بادام‌زمینی با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک جذب الکترواستاتیکی کادمیم و سرب را افزایش داده است (۴۰). ایشان هم‌چنین بیان کردند که گروه‌های عاملی در سطح بیوچار با کمپلکس کردن فلزات سنگین سبب افزایش جذب سطحی کادمیم و سرب در خاک شده است. جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی جذب سطحی سرب در خاک تیمارشده با بیوچار مشاهده کردند که افزودن بیوچار سبب افزایش جذب سطحی سرب شد. ایشان تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح بیوچار و سرب را دلیل افزایش جذب سطحی سرب بیان کردند (۱۶). لو و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند که برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی بین کاتیون‌های فلزی و پروتون‌های سطح بیوچار یکی از مکانیسم‌های مهم در افزایش تثبیت و کاهش تحرک فلزات سنگین است (۲۱). تان و همکاران (۲۰۱۵) در بررسی تأثیر بیوچارهای مختلف بر تثبیت کادمیم در خاک نشان دادند که تشکیل کمپلکس بین گروه‌های عاملی سطح بیوچار و کادمیم از مکانیسم‌های اصلی افزایش تثبیت کادمیم در خاک تیمار شده با بیوچار است (۳۵).

تخلخل سطح بیوچار فاکتور مهمی است که بر جذب فلزات سنگین تأثیر می‌گذارد. ساختار متخلخل و صفحه‌های نامنظم حفره‌دار در سطح بیوچار سبب افزایش مکان‌های جذب می‌شود. بشیر و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که تخلخل سطح بیوچار در

منابع

1. Abdelhafez, A.A., Li, J., and Abbas, M.H.H. 2014. Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil. *Chemosphere*. 117: 1. 66-71.
2. Bashir, S., Zhu, J., Fu, Q., and Hu, H. 2018. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 12. 11875-11883.
3. Bian, R., Joseph, S., Cui, L., Pan, G., Li, L., Liu, X., Zhang, A., Rutledge, H., Wong, S., Chia, C., Marjo, C., Gong, B., Munroe, P., and Donne, S. 2014. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *J. Hazard. Mater.* 272: 121-128.
4. Bower, C.A., and Hatcher, J.T. 2010. Simultaneous Determination of Surface Area and Cation-Exchange Capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 30: 4. 525.
5. Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T.E., Papiernik, S.K., Malo, D.D., Clay, D.E., Kumar, S., and Gulbrandson, D.W. 2013. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 179: 250-257.
6. Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., and Yang, X. 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Sci. Total Environ.* 539: 566-575.
7. Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., and Yan, Z. 2017. Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *J. Coll. Interface Sci.* 506: 355-364.
8. Elaigwu, S.E., Rocher, V., Kyriakou, G., and Greenway, G.M. 2014. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *J. Ind. Eng. Chem.* 20: 5. 3467-3473.
9. Eren, Z., and Acar, F.N. 2006. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*. 194: 1-3. 1-10.
10. Fathi Dokht, H., Dordipour, E., and Movahedi Naeini, S. 2017. Adsorption and desorption of lead in Iranian acid and alkaline soils amended with sewage sludge-derived biochar. *J. Adv. Environ. Heal. Res.* 5: 2. 59-69.
11. Fellet, G., Marmioli, M., and Marchiol, L. 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Sci. Total Environ.* 468-469: 598-608.
12. Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S., and Shoya, M. 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *J. Coll. Interface Sci.* 278: 1. 1-8.
13. Goswami, R., Shim, J., Deka, S., Kumari, D., Katak, R., and Kumar, M. 2016. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures. *Ecol. Eng.* 97: 444-451.
14. Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. 2013. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*. 57: 196-204.
15. Jiang, J., Xu, R., Kou, J., Jiang, T., Yu, and Li, Z. 2012. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *J. Hazard. Mater.* 229-230: 145-150.
16. Jiang, T.Y., Jiang, J., Xu, R.K., and Li, Z. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*. 89: 3. 249-256.
17. Jia, L., Wang, W., Li, Y., and Yang, L. 2010. Heavy Metals in Soil and Crops of an Intensively Farmed Area: A Case Study in Yucheng City, Shandong Province, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 7: 2. 395-412.

18. Lehmann, J., Gaunt, J., and Rondon, M. 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems - A Review. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.* 11: 2. 403-427.
19. Liu, H., Xu, F., Xie, Y., Wang, C., Zhang, A., Li, L., and Xu, H. 2018. Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 645: 702-709.
20. Lone, M.I., He, Z., Stoffella, P.J., and Yang, X. 2008. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives. *J. Zhejiang Univ. Sci. B.* 9: 3. 210-220.
21. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y. S., Niazi, N. K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., Liu, D., Song, Z., Liu, X., and Wang, H. 2017. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 186: 285-292.
22. Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Bolan, N., Pei, J., and Wang, H. 2014. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agric. Ecosyst. Environ.* 191: 124-132.
23. Mandal, S., Sarkar, B., Bolan, N., Ok, Y.S., and Naidu, R. 2017. Enhancement of chromate reduction in soils by surface modified biochar. *J. Environ. Manage.* 186: 277-284.
24. Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., El-Mallah, N.M., Bassiouny, H.I., Kumar, S., and Abdel-Fattah, T.M. 2016. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 37: 156-167.
25. Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., and Gascó, G. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere.* 89: 11. 1354-1359.
26. Moyo, M., Lindiwe, S.T., Sebata, E., Nyamunda, B.C., and Guyo, U. 2016. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on biosorption of Cd(II) from aqueous solution by biochar. *Res. Chem. Intermed.* 42: 2. 1349-1362.
27. Mohamed, I., Zhang, G., Li, Z., Liu, Y., Chen, F., and Dai, K. 2015. Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application. *Ecol. Eng.* 84: 67-76.
28. Paranavithana, G.N., Kawamoto, K., Inoue, Y., Saito, T., Vithanage, M., Kalpage, C.S., and Herath, G.B.B. 2016. Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil. *Environ. Earth Sci.* 75: 6. 484.
29. Paz-Ferreiro, J., Lu, H., Fu, S., Méndez, A., and Gascó, G. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: A review. *Solid Earth.* 5: 1. 65-75.
30. Park, J.H., Choppala, G., Lee, S.J., Bolan, N., Chung, J.W., and Edraki, M. 2013. Comparative Sorption of Pb and Cd by Biochars and Its Implication for Metal Immobilization in Soils. *Water, Air, Soil Pollut.* 224: 12. 1711.
31. Pagotto, C., Rémy, N., Legret, M., and Le Cloirec, P. 2001. Heavy Metal Pollution of Road Dust and Roadside Soil near a Major Rural Highway. *Environ. Technol.* 22: 3. 307-319.
32. Regmi, P., Kumar, S., Garcia Moscoso, J. L., Mao, J., Schafran, G., and Cao, X. 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 109: 61-69.
33. Sun, L., Chen, D., Wan, S., and Yu, Z. 2015. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresour. Technol.* 198: 300-308.
34. Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., and Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106: 226-231.

35. Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Sun, Z., and Yang, Z. 2015. Immobilization of Cd(II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 16. 12597-12604.
36. Whisler, K.M., Rowe, H.I., and Dukes, J.S. 2016. Relationships among land use, soil texture, species richness, and soil carbon in Midwestern tallgrass prairie, CRP and crop lands. *Agric. Ecosyst. Environ.* 216: 237-246.
37. Xiao, F., Cheng, J., Cao, W., Yang, C., Chen, J., and Luo, Z. 2019. Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars. *J. Coll. Interface Sci.* 540: 579-584.
38. Xu, C., Chen, H., Xiang, Q., Zhu, H., Hua, Wang, S., Zhu, Q., Hong, Huang, D., You, and Zhang, Y. 2018. Effect of peanut shell and wheat straw biochar on the availability of Cd and Pb in a soil-rice (*Oryza sativa* L.) system. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 2. 1147-1156.
39. Xu, C., Wen, D., Zhu, Q., Zhu, H., Zhang, Y., and Huang, D. 2017. Effects of Peanut Shell Biochar on the Adsorption of Cd(II) by Paddy Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98: 3. 413-419.
40. Xu, R., Kou, and Zhao, A., Zhen. 2013. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 12. 8491-8501.
41. Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Huang, H., Lu, K., Guo, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z., and Wang, H. 2016. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and enzyme activity in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23: 2. 974-984.
42. Yuan, J.H., Xu, R.K., and Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102: 3. 3488-3497.
43. Zhang, R.H., Li, Z.G., Liu, X.D., Wang, B., Cai, Zhou, G.L., Huang, X.X., Lin, C.F., Wang, A., Hua, and Brooks, M. 2017. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. *Ecol. Eng.* 98: 183-188.
44. Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., and Huang, H. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 12. 8472-8483.
45. Zhu, Q., Wu, J., Wang, L., Yang, G., and Zhang, X. 2015. Effect of Biochar on Heavy Metal Speciation of Paddy Soil. *Water, Air, Soil Pollut.* 226: 12. 429.



The effect of carrot pulp derived biochar on the adsorption of cadmium and lead in an acidic soil

L. Gholami¹ and *Gh. Rahimi²

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Bu-Ali Sina University of Hamedan,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Bu-Ali Sina University of Hamedan

Received: 07.23.2019; Accepted: 04.28.2020

Abstract

Background and Objectives: Soil contamination with heavy metals has become a global concern because of its adverse effects on ecosystem health and food security. Soil amendments including biochar can reduce the bioavailability of heavy metals in contaminated soils and reduce their risk of entering the food chain. Biochar is a carbon-rich material obtained by pyrolysis of biomass, such as agricultural residues and manures in conditions without oxygen or with limited oxygen content. Recent studies have shown that biochar also has great potential for immobilizing heavy metals in soil, because of its highly porous structure, active functional groups, and generally high pH and cation exchange capacity (CEC). In the country, most of the studies on biochar are related to calcareous soils or aqueous solutions and biochar has received little attention as an efficient adsorbent for the adsorption of heavy metals in acidic soils. The goal of this study was to investigate the effect of biochar derived from carrot pulp on properties of acidic soil and adsorption of lead and cadmium in soil.

Materials and Methods: In this study, biochar derived from carrot pulp was produced through pyrolysis at 550 °C with a heating rate of 25 °C min⁻¹. Carrot pulp biochar was added to acidic soil at 0, 4 and 8% application rates and was incubated for 60 days. After the incubation period, to investigate the effects of time on Cd and Pb adsorption, 25 mL of 400 mg L⁻¹ of Cd and Pb were added to 1 g of soil samples and then samples were shaken for different times (4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 and 40 h). Then, the concentration of Cd and Pb were measured. The results were fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic models. To determine the adsorption isotherms of Cd and Pb, 25 mL of heavy metals solution with concentrations ranging from 0 to 400 mg L⁻¹ were added to 1 g of soil samples, and then samples were shaken for 24 h, and finally the adsorption data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models.

Results: The application of biochar significantly increased the pH, cation exchange capacity and electrical conductivity of the soil, although the 8% application rate more effective than the 4% application rate in increasing the pH, cation exchange capacity and electrical conductivity of the soil. The results of fitting the data to the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models showed that the surface adsorption of Cd and Pb on the control soil and soil treated with biochar is consistent with Langmuir isotherm model. The pseudo-second-order kinetic model was introduced as the best kinetic model of adsorption of Cd and Pb. The maximum adsorption capacity of Cd and Pb increased from 649.27 mg kg⁻¹ and 846.71 mg kg⁻¹ (in control soil) to 2078.29 mg kg⁻¹ and 3182.7 mg kg⁻¹ (in soil treated with 8% biochar), respectively.

* Corresponding Author; Email: g.rahimi@basu.ac.ir

Conclusion: This study showed that carrot pulp biochar increased the adsorption of Cd and Pb in acidic soil by increasing the pH and cation exchange capacity of the soil. Therefore, carrot pulp biochar can be used as an effective and inexpensive adsorbent to improve acidic soil properties and increase the adsorption of Cd and Pb in soil.

Keywords: Adsorption, Biochar, Cadmium, Kinetic, Lead

Arc