

اثر کاربرد سطوح مختلف کود گاوی و بیوجار حاصل از آن بر سینتیک جذب نیکل در یک خاک آهکی

طیبه رحیمی، عبدالامیر معزی* و سعید حجتی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۲۳)

چکیده

بیوجار یک ماده اصلاحی خاک است که ظرفیت بالایی در جذب فلزات سنگین دارد. هدف این پژوهش مطالعه تأثیر کود گاوی و بیوجار حاصل از آن بر جذب نیکل و انتخاب بهترین معادله برای ارزیابی سینتیک جذب نیکل است. کود گاوی و بیوجار حاصل از آن در سطوح صفر، ۲ و ۴ درصد به خاک افزوده و به مدت ۹۰ روز خوابانده شدند. به نمونه‌های خاک محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیکل افزوده و در دوره‌های زمانی ۱ تا ۲۸۸۰ دقیقه تکان داده شدند و سپس غلظت نیکل اندازه‌گیری شد. داده‌های جذب نیکل با هفت مدل رایج در سینتیک جذب برازش داده شدند. نتایج نشان داد که کاربرد کود گاوی و بیوجار حاصل از آن در تمام زمان‌ها و سطوح باعث افزایش معنی‌دار جذب نیکل نسبت به تیمار شاهد گردید. سطوح کود گاوی و بیوجار حاصل از آن در جذب نیکل، اختلاف معنی‌داری از نظر آماری در سطح ۵ درصد نشان دادند به طوری که سطح ۴ درصد بیوجار میزان جذب نیکل را نسبت به سطح مشابه کود گاوی و تیمار شاهد به ترتیب ۲۳ و ۴۴ درصد افزایش داد. معادله تابع توانی به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد پایین به عنوان بهترین معادله سینتیک جذب نیکل معرفی شد. هرچند که ضریب تبیین معادله الویچ ساده شده مشابه با معادله تابع توانی بود، اما به دلیل خطای استاندارد برآورد بالا نتوانست به عنوان معادله مناسب جهت بررسی سینتیک جذب نیکل استفاده گردد. معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم و پخشیدگی سهموی نتوانستند جذب نیکل را توصیف کنند.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، بیوجار، کود گاوی، نیکل

۱. گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: Moezzi251@gmail.com

مقدمه

امروزه یکی از مسائل زیست محیطی، آلوده شدن خاک‌های زیر کشت به فلزات سنگین است (۴). از بین این عناصر سنگین می‌توان به نیکل اشاره نمود که به دلیل سمیت زیاد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۲۴). تحقیقات زیادی در رابطه با کاهش آلودگی‌های خاک انجام شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از مواد آلی و بیوچار جهت تثبیت فلزات سنگین اشاره کرد. امروزه استفاده از بیوچار به عنوان اصلاح کننده آلی خاک‌ها رو به افزایش است. بیوچار زغال تهیه شده از زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی است که سوختن آنها در حضور مقدار کم و یا عدم حضور اکسیژن انجام می‌شود، این ماده به علت سرعت تجزیه بسیار کند، نسبت به سایر مواد آلی ظرفیت زیادی برای کاهش تصاعد گازهای گلخانه‌ای از قبیل دی‌اکسید کربن و متان دارد و می‌تواند به دلیل تولید اشکال مقاوم کربن، کربن را برای دوره‌های طولانی در خاک ذخیره کند (۱۸). خصوصیات بیوچار بستگی به منبع مورد استفاده و شرایط تولید بیوچار دارد. اضافه کردن بیوچار به خاک باعث بهبود ساختمان و خصوصیات خاک از جمله ظرفیت نگهداشت آب، مقدار ماده آلی، شرایط تهویه، ظرفیت تبادل کاتیونی و تشکیل خاکدانه می‌گردد. شستشوی نیتروژن و فسفر از خاک در حضور بیوچار کاهش می‌یابد. علاوه بر این بیوچار دارای ساختمان متخلخل، سطح باردار و گروه‌های عاملی کربوکسیل، کربونیل و غیره می‌باشد که بر انتقال، تغییر شکل و قابلیت دسترسی آلودگی‌ها در خاک اثر می‌گذارد.

مکانیزم‌های جذب عناصر سنگین توسط بیوچار شامل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک، تبادل یونی، رسوب شیمیایی و کمپلکس با گروه‌های عاملی در سطح بیوچار می‌باشد (۲۷). کایو و همکاران در بررسی اثر بیوچار تولید شده از کود حیوانی و کربن فعال شده از چوب درختان بر همدماهای جذبی سرب نشان دادند که بیوچار نسبت به کربن فعال دارای حداکثر جذب می‌باشد (۶). کالادینسکا و همکاران (۱۷) گزارش کردند کاربرد بیوچار حاصل از کود گاوی و خوکی به‌طور مؤثری

باعث جذب عناصر مس، سرب، روی و کادمیم از محیط آبی شده است همچنین مدل مرتبه دوم کاذب داده‌های سینتیک جذب را بهتر توصیف کرده است. الزینگا و اسپارکس با مطالعه تأثیر شرایط واکنش بر جذب نیکل توسط سوسپانسیون ایلیت، ملاحظه کردند که در pH بالاتر از ۶/۵ با افزایش زمان واکنش از سه ساعت به یک هفته میزان جذب سطحی نیکل افزایش یافت و دلیل این افزایش تشکیل هیدروکسید دو لایه Al-Ni می‌باشد (۹).

جیانگ و همکاران سطوح صفر، ۳ و ۵ درصد بیوچار حاصل از بقایای برنج را بر جذب سرب از خاک بررسی و گزارش نمودند که با افزایش سطوح کاربردی بیوچار در خاک جذب سرب افزایش یافته است؛ همچنین بیوچار باعث کاهش فعالیت و قابلیت دسترسی سرب برای گیاه شده است (۱۶). قاسمی و جراح در مطالعه سینتیک جذب کادمیم در خاک‌های آهکی نشان دادند که معادله تابع توانی قابلیت توصیف جذب کادمیم را در این خاک‌ها دارد (۱۱). نگاسیو و همکاران گزارش کردند که به دلیل جذب بالای بیوچار تولید شده از بقایای ذرت، غلظت کروم در کاهو کاهش یافت (۲۳). هیپاک و همکاران نیز نشان دادند که بیوچار تولید شده از کود مرغی و زباله سبز به‌طور معنی‌داری زیست‌توده ریشه و ساقه خردل هندی را افزایش داده است، ایشان این افزایش را به کاهش سمیت فلزات سنگین از طریق تثبیت توسط بیوچار مربوط دانسته‌اند (۱۴). سو و همکاران نیز عنوان کردند که بیوچار، عملکرد دانه گندم را افزایش داده و باعث کاهش جذب کادمیم توسط اندام هوایی و دانه گندم شد؛ همچنین قابلیت دسترسی کادمیم خاک در تیمارهای حاوی بیوچار به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (۷). ادهمی و همکاران گزارش کردند که رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، pH و ماده آلی فاکتورهای اصلی در جذب نیکل در چند خاک انتخاب شده از ایران هستند و کربنات کلسیم تأثیر معنی‌داری بر جذب نیکل ندارد (۲). جهت اطلاع از رفتار شیمیایی فلزات در خاک مطالعه سینتیک جذب آنها امری لازم و ضروری می‌باشد. با توجه به مطالب گفته شده و با توجه به

جدول ۱. برخی خصوصیات خاک مورد مطالعه

Fe	Cu	Ni	Zn	OM	EC _e	pH	CEC	CaCo ₃	بافت
		(Mgkg ⁻¹)		(%)	(dSm ⁻¹)		(cmolc kg ⁻¹)	(%)	
۶/۱۵	۰/۴۶	۰/۲	۲/۴	۰/۹	۲/۹	۷/۴	۱۵/۳	۴۵/۷	رسی سیلنتی

جدول ۲. معادلات سینتیکی مورد استفاده در برازش داده های آزمایشی جذب نیکل توسط کود گاوی و بیوجار حاصل از آن

شماره معادله	مدل های سینتیکی	معادله ها	ضرایب
[۱]	مرتبه صفر	$q_t = q_0 - k_0 \cdot t$	K ₀ ثابت سرعت جذب (mg kg ⁻¹ min ⁻¹)
[۲]	مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	k ₁ ثابت سرعت جذب (min ⁻¹)
[۳]	مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	k ₂ ثابت سرعت جذب [(mg kg ⁻¹) ⁻¹]
[۴]	مرتبه سوم	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	k ₃ ثابت سرعت جذب [(mg kg ⁻¹) ⁻² min ⁻¹]
[۵]	پخشیدگی سهموی	$q_t = q_0 - k_p t^{1/2}$	k _p ثابت سرعت جذب [(mg kg ⁻¹) ^{0.5}]
[۶]	الوویج ساده شده	$q_t = 1/\beta \ln(\alpha_s \beta_s) + (1/\beta_s) \ln t$	α _s ، β _s [(mg kg ⁻¹) ⁻¹]; ثابت های معادله اند.
[۷]	تابع توانی	$q_t = at^b$	a، b [(mg kg ⁻¹) ⁻¹]; ثابت های معادله اند.

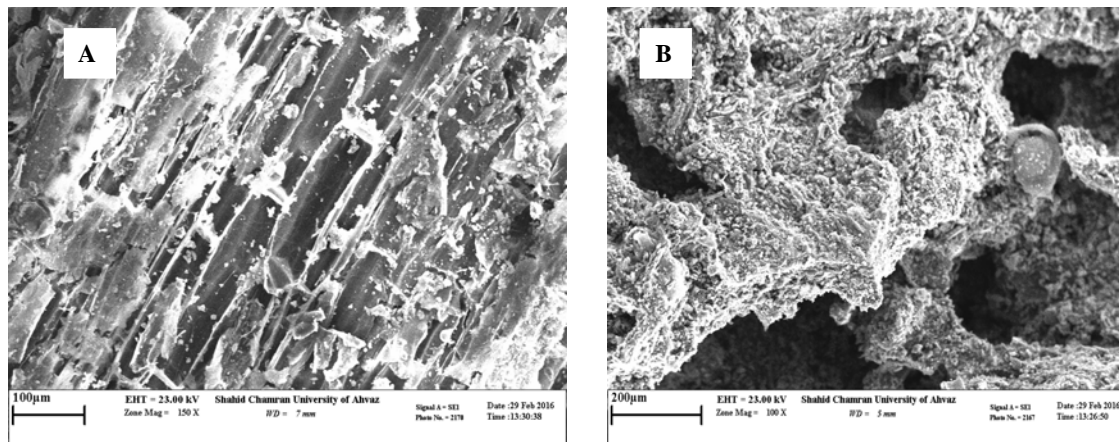
q₀: مقدار عنصر جذب شده در زمان شروع (دقیقه) q_t: مقدار عنصر جذب شده در زمان t (دقیقه)

اینکه در کشور، بیوجار به عنوان یک ماده اصلاحی کمتر مورد توجه قرار گرفته است، هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر کود گاوی و بیوجار حاصل از آن بر سینتیک جذب نیکل می باشد.

مواد و روش ها

برای انجام این آزمایش، ابتدا عمق صفر تا ۳۰ سانتی متری مزارع کشاورزی شهید چمران اهواز نمونه برداری شد. پس از هوا خشک کردن و عبور از الک دو میلی متری برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه از جمله بافت به روش هیدرومتری (۵)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۲۵) ماده آلی به روش اکسایش مرطوب (۲۲)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع به وسیله هدایت سنج الکتریکی، پ هاش در خمیر اشباع به وسیله pH متر، کربنات کلسیم معادل (۲۰)، روی، نیکل و آهن قابل عصاره گیری با DTPA (۱۹) اندازه گیری و نتایج آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

کود گاوی پوسیده شده نیز از دانشکده دامپزشکی دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه گردید و پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی متری مقداری از آن جهت تهیه بیوجار مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که برای تولید بیوجار نیاز به شرایط بی اکسیژن یا کم اکسیژن می باشد، از فویل های آلومینیوم برای ایجاد شرایط کم اکسیژن استفاده گردید. به این صورت که نمونه ها را داخل فویل های آلومینیوم گذاشته و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در داخل کوره با روند افزایش دمای ۱۵ درجه سلسیوس در هر دقیقه به مدت سه ساعت حرارت داده شد. خصوصیات کود گاوی و بیوجار حاصل از آن در جدول (۲) آورده شده است. عکس های SEM از نمونه های کود گاوی و بیوجار (به منظور نشان دادن ساختمان متخلخل بیوجار نسبت به کود گاوی) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران گرفته شده که در شکل (۱) نشان داده شده است. جهت مطالعات سینتیکی جذب نیکل در خاک های تیمار



شکل ۱. میکروگرافهای میکروسکوپ الکترونی روبشی کود گاوی (A) و بیوجار (B)

مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، الویج ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی جهت توصیف سینتیکی داده‌های جذب نیکل (معادلات [۱] تا [۷] جدول (۳) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور ارزیابی دقت تخمین معادله‌های سینتیکی خطای استاندارد هر معادله با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد. معادله‌هایی که دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد باشند، به عنوان بهترین معادله‌های پیش‌بینی کننده سینتیک جذب نیکل انتخاب شدند (۱۳). خطای استاندارد با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$SE = \left[\frac{\sum (Mt - Mt^*)^2}{n - 2} \right]^{1/5} \quad [2]$$

که در این رابطه Mt مقدار فلز جذب شده ($mgkg^{-1}$) در زمان t (دقیقه)، Mt^* مقدار فلز برآورد شده ($mgkg^{-1}$) از معادلات سرعت در زمان t (دقیقه) و n تعداد مشاهدات است. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای Excel، SPSS16.0 و Excel و طبق آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

مطابق با جدول (۱) این خاک، غیر شور و آهکی می‌باشد. بررسی خصوصیات کود گاوی و بیوجار مشتق شده از آن نشان می‌دهد که pH بیوجار حاصله بیشتر از کود گاوی می‌باشد

شده، نمونه‌های خاک به مدت ۹۰ روز تحت شرایط نزدیک به رطوبت ظرفیت مزرعه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به صورت جداگانه با مقادیر صفر، ۲ و ۴ درصد کود گاوی و بیوجار حاصل از کود گاوی خوابانده شدند. در پایان مدت مذکور، پس از هوا خشک کردن خاک، یک گرم از نمونه‌های خاک را در بطری‌های پلاستیکی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات نیکل به آن افزوده و سوسپانسیون حاصل به‌طور مداوم با استفاده از تکان‌دهنده در دمای آزمایشگاه برای زمان‌های ۱، ۵، ۳۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۸۴۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه تکان داده شدند. بعد از اتمام هر دوره با کمک دستگاه سانتریفیوژ محلول رویی جدا و از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس غلظت نیکل با کمک دستگاه جذب اتمی GBC مدل SavantAA اندازه‌گیری شد. مقدار نیکل جذب شده نیز از طریق رابطه زیر محاسبه گردید.

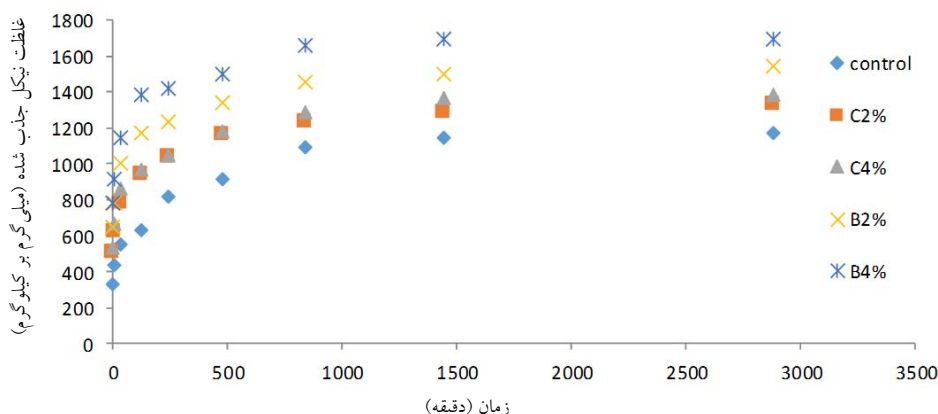
$$M = \frac{(C_i - C_f)V}{W} \quad [1]$$

در این معادله M ، C_i ، C_f ، V و W به ترتیب نشان‌دهنده مقدار نیکل جذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، غلظت اولیه نیکل در محلول (میلی‌گرم در لیتر)، غلظت نیکل در محلول بعد از اتمام هر دوره زمانی (میلی‌گرم در لیتر)، حجم محلول (میلی‌لیتر) و وزن خاک (گرم) مورد استفاده می‌باشد. معادله‌های مرتبه صفر،

جدول ۳. برخی خصوصیات شیمیایی کود گاوی و بیوجار حاصله از آن

ویژگی شیمیایی	کود گاوی	بیوجار حاصل از کود گاوی
pH	۷/۹	۹
ECe (dSm ⁻¹)	۱۱/۹۳	۱۲/۸۸
CEC (cmolc kg ⁻¹)	۴۳	۱۲۹
نیکل کل (mgkg ⁻¹)	ND*	ND
درصد خاکستر	-	۶۴
غلظت آهن کل (میلی گرم بر کیلوگرم)	۸۶۷/۳	۱۰۲۰/۲
غلظت روی کل (میلی گرم بر کیلوگرم)	۲۰۹/۴	۳۲۳/۱۵
غلظت منگنز کل (میلی گرم بر کیلوگرم)	۲۵۶/۵۵	۳۱۸/۱۵

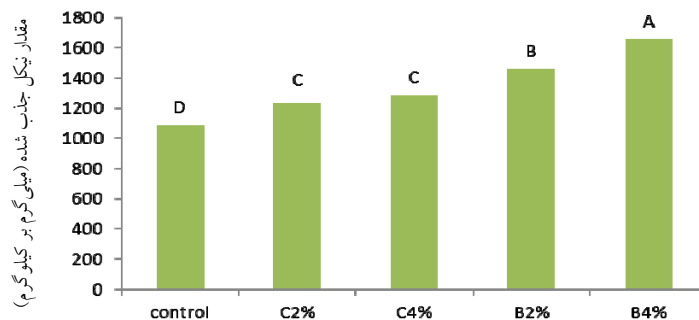
* زیر حد تشخیص دستگاه جذب اتمی



شکل ۲. نیکل جذب شده در زمان های مختلف

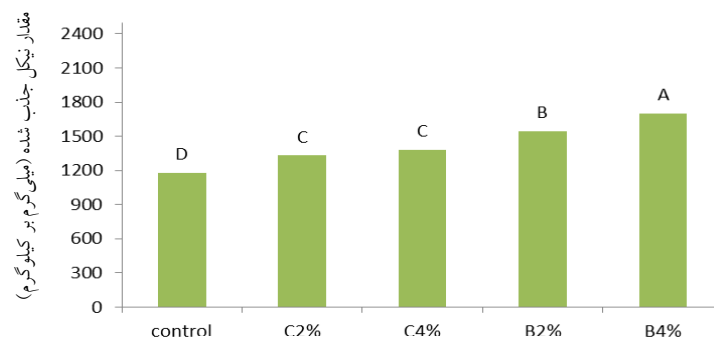
که در طول دوره زمانی از ۱ تا ۲۸۸۰ دقیقه جذب نیکل در همه تیمارها با افزایش زمان فزونی یافت (شکل ۲). بر این اساس، با افزایش زمان در ابتدای فرایند سرعت جذب نیکل در تیمارهای مورد مطالعه بسیار سریع و با گذشت زمان به دلیل پر شدن فضاهای جذب از سرعت جذب آن کاسته شده و به عبارت دیگر ظرفیت جذب کاهش می یابد (۱۵). کاربرد کود گاوی و بیوجار حاصل از آن در تمام زمان ها و سطوح (۰، ۲ و ۴ درصد) به طور معنی داری جذب نیکل را نسبت به شاهد افزایش داد. هرچند سطح ۴ درصد کود گاوی نسبت به سطح ۲ درصد در تمام زمان ها، افزایش جذب را نشان داد اما این افزایش از نظر آماری معنی دار نبود شکل های (۳ و ۴). کاربرد

همچنین EC آن نسبت به کود گاوی افزایش یافته است (جدول ۲). مندوز و همکاران گزارش کردند که بیوجارهای حاصل از لجن فاضلاب در دماهای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه نسبت به خود لجن فاضلاب pH بالاتر و EC کمتری داشته اند آنها عنوان کردند که در نتیجه واکنش های پلیمریزاسیون/ چگالش و آزاد شدن گروه های سطحی اسیدی و غنی شدن کربنات ها در طول فرایند پیرولیز pH بیوجار تولید شده به سمت قلیایی پیش رفته است (۲۱). مقایسه میکروگراف های SEM حاصل از کود گاوی (A) با بیوجار حاصل از آن (B) نشان می دهد که فرایند پیرولیز باعث شده است که بیوجار حاصله نسبت به کود گاوی داری منافذ و در نتیجه سطح بیشتری باشد (شکل ۱). نتایج نشان داد



سطوح کود گاوی و بیوپچار حاصل از آن

شکل ۳. مقایسه تیمارهای مختلف در جذب نیکل در زمان ۸۴ دقیقه. (C2%, C4%, B2%, B4% و control به ترتیب نشان دهنده کود گاوی ۲ درصد، کود گاوی ۴ درصد، بیوپچار ۲ درصد و بیوپچار ۴ درصد و شاهد می باشد). زمان ۸۴° و ۲۸۸° دقیقه به طور مثال نشان داده شده است



سطوح مختلف کود گاوی و بیوپچار حاصل از آن

شکل ۴. مقایسه بین تیمارهای مختلف در جذب نیکل در زمان ۲۸۸ دقیقه. (C2%, C4%, B2%, B4% و control به ترتیب نشان دهنده کود گاوی ۲ درصد، کود گاوی ۴ درصد، بیوپچار ۲ درصد و بیوپچار ۴ درصد و شاهد می باشد). زمان ۸۴° و ۲۸۸° دقیقه به طور مثال نشان داده شده است

کاربرد ۲ و ۴ درصد بیوپچار نسبت به سطوح ۲ و ۴ درصد کود گاوی به ترتیب میزان جذب را ۱۶ و ۲۳ درصد افزایش داد (شکل ۴). بسلی و همکاران در بررسی اثر اصلاح کنندگی بیوپچار و کمپوست ضایعات برگی بر عناصر سنگین در خاک‌های آلوده نشان دادند که هر چند که هر دو اصلاح کننده توان بهبود شرایط خاکی را نشان می دهند اما بیوپچار نسبت به کمپوست مؤثرتر بوده است (۳). آنها عنوان کردند بیوپچار اثر بیشتری بر کاهش غلظت روی و کادمیم محلول داشته است؛ همچنین، بیوپچار قادر است که جوانه زدن گیاه را افزایش داده و سبب حداقل جذب سرب در گیاه شود. سوپادیت بیان کرد

۲ و ۴ درصد کود گاوی نسبت به شاهد جذب نیکل را به ترتیب ۱۳ و ۱۷ درصد افزایش داد (شکل ۴).

بین کود گاوی و بیوپچار حاصل از آن اختلاف معنی داری از نظر آماری در سطح ۵ درصد وجود داشت، چنان که بیوپچار به طور معنی داری در تمام زمان‌ها و سطوح جذب نیکل را نسبت به سطوح کود افزایش داد (شکل ۳ و ۴). بیشترین میزان جذب نیکل در سطح ۴ درصد بیوپچار مشاهده شد، کاربرد سطوح ۲ و ۴ درصد بیوپچار نسبت به تیمار شاهد به ترتیب ۳۱ و ۴۴ درصد جذب نیکل را افزایش دادند (شکل ۴). بین سطوح ۲ و ۴ درصد بیوپچار نیز اختلاف معنی داری وجود داشت.

جدول ۴. ضریب تبیین و خطای استاندارد برآورد سطوح مختلف کود گاوی و بیوجار حاصل از آن

control	B4	B2	C4	C2	معادله
	(درصد)				
۰/۶۷	۰/۵۳	۰/۵۷	۰/۶۰	۰/۵۵	R ^۲
۱۹۶/۲۴	۲۹۶/۴۵	۲۸۶/۱۶	۲۰۸/۸۷	۲۱۳/۰۳	SE
۰/۵۴	۰/۴۶	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۴۶	R ^۲
۰/۳۰	۰/۲۲	۰/۵۰	۰/۲۷	۰/۲۷	SE
۰/۴۷	۰/۳۹	۰/۴۱	۰/۳۹	۰/۳۷	R ^۲
۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۸	SE
۰/۲۸	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۲۹	۰/۲۹	R ^۲
۲/۶۱E-۰۶	۳/۱۷E-۰۷	۴/۴۳E-۰۷	۹/۷E-۰۷	۱/۰۴E-۰۶	SE
۰/۸۷	۰/۷۹	۰/۸۳	۰/۸۴	۰/۸۱	R ^۲
۱۱۹/۴۸	۱۹۴/۰۸	۱۷۹/۸۳	۱۲۷/۴۰	۱۳۶/۸۰	SE
۰/۹۳	۰/۹۷	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۸	R ^۲
۸۶/۸۸	۷۴/۴۲	۹۲/۰۷	۴۶/۰۲	۳۷/۸۶	SE
۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۸	R ^۲
۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۲۸	SE

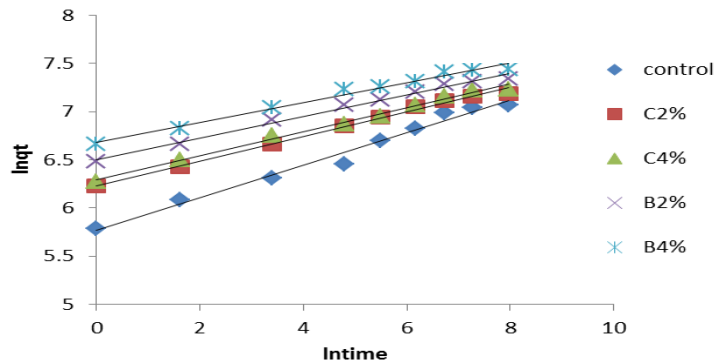
control به ترتیب نشان‌دهنده کود گاوی ۲ درصد، کود گاوی ۴ درصد، بیوجار ۲

درصد، بیوجار ۴ درصد و شاهد می‌باشد

تیمارهای مختلف بین ۰/۹۸ تا ۰/۹۹ و مقدار SE بین ۰/۰۲ تا ۰/۰۶ متغیر است. اگرچه معادله الویج ساده شده ضریب تبیین مشابه با تابع توانی (بین ۰/۹۳ تا ۰/۹۸) را دارا بود، اما به دلیل خطای استاندارد برآورد بالا (بین ۳۷ تا ۹۲) به عنوان معادله مناسب جهت بررسی سینتیک جذب نیکل پیشنهاد نمی‌گردد. صفاری گزارش کرد افزودن بیوجار حاصل از گاه برنج تهیه شده در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در سطوح ۲ و ۵ درصد نسبت به شاهد باعث افزایش مقدار نیکل جذب سطحی شده گردیده است ایشان معادله تابع توانی را به عنوان معادله برتر برازش داده‌های جذب نیکل گزارش نمود (۱). قاسمی و همکاران گزارش کردند که در یک خاک آلوده به ۸۰۰ میلی‌گرم نیکل در هر کیلوگرم خاک، جذب نیکل با معادله‌های تابع توانی، مرتبه اول و دوم به‌خاطر ضریب همبستگی بالا و خطای استاندارد پایین بهترین برازش داشتند و معادله‌های الویج ساده شده و پارابولیکی به‌خاطر خطای

ساختمان فیزیکی متخلخل بیوجار کلید موفقیت آن در کاهش آلودگی عناصر سنگین می‌باشد (۲۶). ژیانگ و همکاران گزارش کردند که بیوجار حاصل از برنج جذب سطحی غیرالکتروستاتیکی سرب را افزایش داده است؛ ایشان همچنین بیان کردند که گروه‌های عاملی سطح بیوجار باعث کمپلس کردن سرب شده و عکس‌های TEM و SEM نشان داده است که بیوجار دارای صفحه‌های نامنظم حفره‌دار هستند که باعث افزایش سایت‌های جذب می‌گردد (۱۶).

بر اساس مقادیر به‌دست آمده از برازش داده‌های جذب نیکل توسط تیمارهای مختلف با توجه به ضریب‌های تبیین و خطای استاندارد برآورد (جدول ۴)، معادله مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، پخشیدگی سهموی، به دلیل SE بالا و R^۲ پایین نتوانستند جذب نیکل را توصیف کنند، اما معادله تابع توانی به دلیل SE پایین و R^۲ بالا به‌عنوان بهترین معادله سینتیک جذب نیکل معرفی شد (شکل ۵) مقدار R^۲ در



شکل ۵. برازش معادله تابع توانی به داده‌های جذب نیکل در سطوح مختلف کود گاوی و بیوجار حاصل از آن. (C2%, C4%, B2%, B4% و control به ترتیب نشان‌دهنده کود گاوی ۲ درصد، کود گاوی ۴ درصد، بیوجار ۲ درصد، بیوجار ۴ درصد و شاهد می‌باشد).

جدول ۵. ضرایب معادله تابع توانی در تیمارهای مختلف

control	B4	B2	C4	C2	
	(درصد)				
۳۲۲/۰۱	۷۹۴/۳۳	۶۶۵/۱۴	۵۴۳/۰۴	۵۰۷/۷	A
۰/۱۶	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۲	۰/۱۳	B تابع توانی
۵۱/۵۲	۸۲/۶۱	۷۳/۳۸	۶۶/۷۹	۶۴/۴۸	Ab

control و B4%, B2%, C4%, C2% به ترتیب نشان‌دهنده کود گاوی ۲ درصد، کود گاوی ۴ درصد، بیوجار ۲ درصد، بیوجار ۴ درصد و شاهد می‌باشد

درصد، بیوجار ۲ درصد، بیوجار ۴ درصد و شاهد می‌باشد

تبادل کاتیونی بیشتر بیوجار نسبت به کود گاوی توجیه نمود (جدول ۲). حال آن که، مقدار ثابت b (شیب معادله که بیانگر آهنگ جذب نیکل در تیمارهای مختلف می‌باشد) اگر چه با کاربرد سطوح مختلف بیوجار و کود گاوی نسبت به شاهد کاهش یافته است، لیکن تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای مختلف مشاهده نمی‌شود. همچنین جدول (۵) نشان می‌دهد که بیشترین مقدار ab (مقدار نیکل جذب سطحی شده در ابتدای واکنش) مربوط به بیوجار ۴ درصد و کمترین آن مربوط به تیمار شاهد می‌باشد. قاسمی و همکاران نیز عنوان کردند که مقدار ab احتمالاً مقادیر نیکل جذب سطحی شده در لحظات اولیه را نشان می‌دهد آنها همچنین خاک‌های آهکی مختلفی را مورد بررسی و گزارش کردند که خاک‌های آهکی از نظر مقدار نیکل جذب سطحی شده در لحظات اولیه اختلاف قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند (۱۲).

استاندارد بالا نتوانستند جذب نیکل را توجیه کنند (۱۲). فونسکا و همکاران در بررسی سینتیک جذب سرب و کروم در یک خاک شنی لومی در مدت زمان ۲۸۸ ساعت نشان داد که از بین سه معادله الویچ، مرتبه اول کاذب و تابع توانی به دلیل جذب سریع سرب توسط ذرات خاک، هیچ‌کدام از معادلات مورد استفاده جهت برازش داده‌های جذب مناسب نبودند، درحالی‌که در رابطه با جذب کروم معادله تابع توانی توانست به‌عنوان بهترین مدل برازش شده بر سینتیک جذب کروم معرفی گردد (۱۰).

مقادیر ضرایب معادله تابع توانی (a, b و ab) در جدول (۵) آورده شده است. بر این اساس، مقادیر ضریب a (عرض از مبدا معادله که نشان‌دهنده مقدار اولیه جذب نیکل می‌باشد) با کاربرد سطوح مختلف بیوجار و کود گاوی نسبت به شاهد افزایش یافته است که این افزایش را می‌توان به واسطه ظرفیت

مطالب فوق الذکر می‌توان کاربرد بیوچار را به‌عنوان یک ماده اصلاحی در خاک‌های آلوده به این عنصر توصیه نمود. همچنین با توجه به اینکه بیوچارهای تولید شده در دماهای مختلف خصوصیات متفاوتی از خود بروز می‌دهند، پیشنهاد می‌گردد که اثر بیوچار تولید شده در دماهای مختلف بر سیتتیک جذب نیکل همراه با کشت گلخانه‌ای جهت تأیید بیشتر نتایج حاصله مورد بررسی قرار گیرد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه شهید چمران برای تأمین وسایل و امکانات و ایجاد تسهیلات لازم صمیمانه قدردانی می‌گردد.

دلال (۸) نشان داد که اگر از معادله دو ثابت $(q = at^b)$ نسبت به زمان مشتق گرفته شود وقتی که زمان به سمت واحد میل کند، حاصل مشتق برابر حاصلضرب ab خواهد بود.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست آمده، کود گاوی و بیوچار حاصل از آن هر دو توانسته‌اند جذب سطحی نیکل را افزایش دهند اما در این رابطه بیوچار به دلیل ساختار متخلخل و داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر به‌طور معنی‌داری موفق‌تر عمل نموده است. از بین معادله‌هایی که برای ارزیابی جذب نیکل مورد استفاده قرار گرفت معادله تابع توانی به دلیل R^2 بالا و SE پایین به‌عنوان بهترین مدل جهت برازش داده‌ها انتخاب گردید. با توجه به

منابع مورد استفاده

۱. صفاری، م. ۱۳۹۴. سیتتیک جذب - واجذب، شکل‌های شیمیایی و زیست فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی تیمار شده با چند بهساز. پایان‌نامه دکتری، بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز.
2. Adhami, E., A. Salmanpour, A. Omidi, N. Khosravi, R. Ghasemi-Fasaei and M. Maftoun. 2008. Nickel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Soil Sediment Contamin.* 17: 643-653.
3. Beesley, L., O. S. Inneh, G. J. Norton, E. Moreno-Jimenez, T. Pardo, R. Clemente and J. J. C. Dawson. 2014. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.* 186: 195-202.
4. Bohert, H. J., D. E. Nelson and R. G. Jensen. 1999. Adaptation to environmental stresses. *The Plant Cell.* 7: 1099-1111.
5. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 15: 462-465.
6. Cao, X., L. Ma, B. Gao and W. Harris. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3285-3291.
7. Cui, L., G. Pan, L. Li and A. Chang. 2012. The reduction of wheat uptake in contaminated soil via biochar amendment: A two-Year field. *Bioresources* 7: 5666-5676.
8. Dalal, R. C. 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using anion- and cation-anion exchange resins. *Soil Sci.* 139: 227-231.
9. Elzinga, E. J. and D. L. Sparks. 2001. Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 65: 94-101.
10. Fonseca, B., H. Maio, C. Quintelas, A. Teixeira and T. Tavares. 2009. Retention of Cr (VI) and Pb (II) on a loamy sand soil: kinetics, equilibria and breakthrough. *Chemical Engin. J.* 152: 212-219.
11. Ghasemi-Fasaei, R. and M. Jarrah. 2013. Adsorption kinetics of cadmium and zinc as influenced by some calcareous soil properties. *Interter. J. Agri. Crop Sci.* 5: 479-483.
12. Ghasemi-Fasaei, R., S. Mayel and M. Jarrah. 2013. Investigation of nickel retention kinetics of selected calcareous soils of southern Iran. *Inter. J. Agri. Crop Sci.* 17: 189-1894.
13. Havlin, J. L., D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
14. Hee Park, J., G. K. Choppala, N. S. Bolan, J. W. Chung and T. Chuasavathi. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil* 348: 439- 451.
15. Huang, G. X., Y. Zhang, J. C. Sun, J. H. Jing, J. T. Liu and Y. Wang. 2012. Effects of different conditions on Pb^{2+}

- adsorption from soil by irrigation of sewage in South China. J. Central South Univers. 19: 213-221.
16. Jiang, T. Y, J. Jiang, R. K. Xu and Z. Li. 2012. Adsorption of Pb (II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. Chemosphere 89: 249–256.
 17. Kolodynska, D., R. Wnetrzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapinski and Z. Hubicki. 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. Chemical Eng. J. 197: 295–305.
 18. Lehmann, J., M. C. Rillig, J. Thies, C. A. Masiello, W. Hockaday and D. Crowley. 2011. Biochar effects on soil biota. A review, Soil Biology Biochem. 43: 1812–1836.
 19. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 421-428.
 20. Loppert, R. H. and D. L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. pp. 437- 474. In: D. L. Sparks et al. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods, 3rd edition, SSSA, ASA, Madison, WI.
 21. Mendez, A., J. Paz-Ferreiro, F. Araujo and G. Gascoba. 2014. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel polluted soil. J. Analyt. Applied Pyrol. 107: 46–52.
 22. Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. pp. 961-1010. In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical methods. 3rd edition, SSSA, ASA Madison, WI.
 23. Nigussie, A., E. Kissi, M. Misganaw and G. Ambaw. 2012. Effect of biochar application on soil properties and nutrient uptake of lettuces (*Lactuca sativa*) grown in chromium polluted Soils. American-Eurasian J. Agri. Environ. Sci. 12: 369-376.
 24. Rooney, C. P., F. J. Zhao and S. P. McGrath. 2007. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. Environ. Pollut. 145: 596-605.
 25. Summer, M. E. and W. P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. PP. 1201-1229. In: D. L. Sparks (Ed.) Method of Soil Analysis. Part 3. SSSA, ASA Madison, WI.
 26. Suppadit, T. 2009. Pollution from Animal Excreta on Environmental Health. Tippanate Printing Press, Bangkok, Thailand.
 27. Zhang, M., B. Gao, S. Varnoosfaderani, A. Hebard, Y. Yao and M. Inyang. 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, Bioresource Tech. 130: 457-462.

The Effects of Different Levels of Cow Manure and its Biochar on the Kinetics of Nickel Adsorption in a Calcareous Soil

T. Rahimi, A. Moezzi* and S. Hojati¹

(Received: May 16-2016; Accepted: May 13-2017)

Abstract

Biochar is a soil amendment that has a high capacity to adsorb heavy metals. The aim of this study was to identify the influence of cow manure and its biochar on nickel adsorption and to determine the best models to describe the kinetics of Ni retention. Accordingly, cow manure and its biochar were added to the soils at the levels of 0, 2 and 4%, and samples were incubated for 90 days. Soil samples were equilibrated with 100 mg L⁻¹ Ni solutions for periods of 1 to 2880 min. Then, the concentration of nickel was measured. The Ni adsorption data were fitted to seven commonly used kinetic models. The results showed that cow manure and its biochar application in all times and levels increased nickel adsorption more than the control. There was also a significant difference ($P < 0.05$) between cow manure and its biochar. Application of 4% biochar, as compared with the same level of cow manure, and the control, increased the Ni adsorption by 23 and 44%, respectively. Power function was the best fitted model describing the patterns of Ni adsorption, as evidenced by the relatively high values of R² and the low values of SE. However, the Elovich function had some R² similar to that of power function, but it could not be used as an adequate function to investigate the kinetics of nickel adsorption due to their high values of SE. The zero order, the first order, the second order, the third order, and parabolic diffusion equations were not well fitted to the Ni adsorption data.

Keywords: Kinetic, Biochar, Cow manure, Nickel.

1. Dept. of Soil Sci., College of Agric., Shahid Chamran Univ. of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

*: Corresponding Author, Email: Moezzi251@gmail.com