



اثر خاک اره صنوبر و بیوچارهای آن بر روند واجذب کادمیم در یک خاک آهکی

فهیمه بهاروندی، محمد فیضیان*، افسانه عالی نژادیان بیدآبادی و صمد عبدی

دانشجوی دکترای علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، لرستان، ایران: Baharvandi.bahar@yahoo.com

نویسنده مسئول، دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، لرستان، ایران. feizian.m@lu.ac.ir

استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، لرستان، ایران. alinezhadian.a@lu.ac.ir

عضو هیات علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان لرستان، لرستان، ایران. Sabdi1100@yahoo.com

«مقاله پژوهشی»

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۱۲ و پذیرش: ۱۴۰۲/۸/۲۷

چکیده

کادمیم یکی از رایج‌ترین و خطرناک‌ترین عناصر سنگین در محیط‌زیست است، که پاک‌سازی آن از محیط‌های آبی و خاکی امری ضروری و مهم است. در پژوهش حاضر، در قالب طرح کاملاً تصادفی، اثر خاک اره و بیوچار تهیه‌شده از آن در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بر روند واجذب کادمیم در یک خاک لوم سیلتی، در دانشکده کشاورزی لرستان در بهار ۱۴۰۱ بررسی شد. به همین منظور خاک اره و بیوچارهای حاصل از آن در سه سطح صفر، ۲٪ و ۴٪ وزنی به یک خاک آهکی آلوده‌شده به ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم افزوده شد. نمونه‌برداری از خاک‌های تیمار شده، ۹۰ روز بعد از آلوده شدن خاک‌ها با کادمیم و خوابانیدن تحت شرایط رطوبت مزرعه، انجام گرفت. به منظور بررسی روند واجذب، در دوره‌های زمانی مختلف از ۵ تا ۲۸۸۰ دقیقه، نمونه‌ها به وسیله عصاره گیر EDTA عصاره‌گیری و غلظت کادمیم موجود در نمونه‌ها تعیین شد. نتایج نشان داد که کمترین میزان واجذب کادمیم در تیمار ۴٪ وزنی بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه سلسیوس بود که نسبت به شاهد به میزان ۵/۸۰٪ کاهش داشت. مقادیر کادمیم واجذب شده در خاک‌های تیمار شده با خاک اره نسبت به شاهد تفاوت معنی‌داری نداشتند. واجذب کادمیم در تمامی تیمارها در زمان‌های اولیه بیشترین مقدار بود و با گذشت زمان کاهش یافت. به عبارت دیگر ۵۰٪ واجذب کادمیم در ۲ ساعت اولیه رخ داد. بر اساس ضریب تعیین (۰/۹۴) و خطای استاندارد (۰/۲۳)، معادله تابع توانی به عنوان بهترین معادله پیش‌بینی کننده روند واجذب کادمیم در خاک مورد بررسی به دست آمد؛ بنابراین در این تحقیق تیمار ۴٪ وزنی بیوچار خاک اره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان بهترین تیمار به منظور کاهش آلودگی ناشی از کادمیم معرفی می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: گرماکافت، خاک آلوده به کادمیوم، پاک‌سازی کادمیوم

* آدرس ایمیل نویسنده مسئول: feizian.m@lu.ac.ir



آلودگی خاک به آلاینده‌های مختلف، یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب‌کننده خاک در دنیا به شمار می‌رود که سلامت محصولات کشاورزی و متعاقب آن سلامت بشر را با خطرات جدی مواجه ساخته است (لیو و همکاران، ۲۰۱۳). آلاینده‌ها به سبب سمیت برای ریز جانداران خاک، گیاهان و درنهایت انسان موردتوجه قرار گرفته‌اند (آکوتو و همکاران، ۲۰۰۹). منشأ این آلاینده‌ها از منابع صنعتی، کودهای حیوانی، کودهای شیمیایی، پساب کارخانه‌های صنعتی لجن فاضلاب‌های شهری و علف‌کش‌ها است (خان و همکاران، ۲۰۲۰).

کادمیم فلزی نرم، انعطاف‌پذیر، به رنگ سفید و براق از گروه ۲ فرعی جدول تناوبی است. از مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های محیطی منشأ گرفته از ریخته‌گری، معدن‌کاری، جوشکاری‌های صنعتی و ناخالصی موجود در زغال‌سنگ، نفت، گازوئیل و کودهای شیمیایی است که در گیاهان تجمع کرده و علاوه بر کاهش رشد گیاه، سلامت بشر را تهدید می‌کند (سان و همکاران، ۲۰۲۳). کادمیم به‌راحتی توسط ریشه گیاهان جذب‌شده و اثرات منفی بر فیزیولوژی گیاهان از جمله بر فتوسنتز، تنفس و انتقال آب دارد، همچنین مانع جذب، انتقال و جابجایی، پتاسیم، آهن، منگنز و روی در ریشه و کاهش تقسیم سلولی می‌شود (جیانگ و همکاران، ۲۰۲۰). غلظت معمول کادمیم کل در خاک ۱ میکروگرم بر گرم و حد مسمومیت آن ۳-۸ میکروگرم بر گرم و حد بحرانی آن در گیاه ۵-۳۰ میکروگرم بر گرم است (سماوات و همکاران، ۱۳۸۴). تحرک و قابلیت در دسترس بودن کادمیم در خاک همچون دیگر فلزات سنگین به‌وسیله میزان و سرعت واکنش‌های جذب و واجذبی که در حدفاصل آب و کلونیدهای خاک رخ می‌دهد کنترل می‌شود (هاشمی، ۲۰۱۲).

پالایش فلزات سنگین، برخلاف آلاینده‌های آلی که در محیط خاک قابل تجزیه می‌باشند، بسیار مشکل و هزینه‌بر است، بنابراین بررسی و مطالعه روش‌های پالایش

کم‌هزینه با کمترین اثرات زیست‌محیطی بر اکوسیستم خاک، ضروری است. تثبیت یکی از روش‌های پالایش خاک محسوب می‌شود که می‌تواند بخش‌های متحرک فلزات سنگین باقابلیت دسترسی زیاد برای موجودات زنده و گیاهان را کاهش دهد (صفاری و همکاران، ۲۰۱۵). تثبیت فلزات سنگین در خاک‌های آلوده تغییری در میزان کل عنصر نخواهد داشت، بلکه می‌تواند تغییرات مؤثری بر بخش‌های متحرک و قابل‌دسترس آن عنصر ایجاد کند که بررسی این تغییرات می‌تواند از طریق روش‌های مختلفی از جمله بررسی آبشویی (سان و همکاران، ۲۰۲۳)، واجذبی (صفاری، ۱۳۹۸)، تعیین شکل‌های شیمیایی عنصر (روانبخش و همکاران، ۱۳۹۰)، مقدار جذب عنصر توسط گیاه و ریز جانداران (رسولی و همکاران، ۱۳۹۲) و یا شناسایی تغییرات فعالیت‌های آنزیمی به‌عنوان شاخص بیوشیمیایی سمیت خاک (یانگ و همکاران، ۲۰۱۱) انجام گیرد. تثبیت فلزات سنگین به‌وسیله بهسازهای مختلف می‌تواند در نتیجه فرآیندهای مختلفی از جمله جذب، تشکیل کمپلکس، رسوب یا رسوب مجدد انجام شود (کیومپنی و همکاران، ۲۰۰۸). استفاده از بهسازهای ارزان‌قیمت باران‌دمان بالای تثبیت، از اهداف مهم پژوهشگران در تثبیت فلزات سنگین است. در سال‌های اخیر استفاده از ضایعات کشاورزی، مانند کربن فعال (فو و همید، ۲۰۰۹) و بیوچار (لهمان و همکاران، ۲۰۱۸) به‌عنوان بهسازهای مناسب برای حذف و تثبیت عناصر سنگین در محیط‌های آبی و خاکی، رو به گسترش بوده که تهدیدهای زیست‌محیطی ضایعات کشاورزی را تبدیل به فرصتی مناسب برای رفع این چالش‌ها کرده است.

بیوچار یک ماده متخلخل، غنی از کربن و ریزدانه است که از گرمادهی بقایای آلی مانند ضایعات بخش کشاورزی و صنایع چوب در دماهای ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس در یک محیط بدون اکسیژن یا با میزان اکسیژن محدود به دست می‌آید (.) سطح ویژه بالا (لاپرد و همکاران، ۲۰۱۰)، ظرفیت تبادل کاتیونی قابل‌قبول (نیگوسی و همکاران، ۲۰۱۲) و ترکیب شیمیایی خاص

دریا در بهار ۱۴۰۰ جمع‌آوری شد. پس از هوا خشک کردن نمونه‌ها و عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه از جمله بافت خاک به روش هیدرومتری (بایکاس، ۱۹۶۲)، قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره گل اشباع توسط دستگاه هدایت سنج الکتریکی (روآدس و همکاران، ۱۹۹۶)، pH در خمیر اشباع توسط دستگاه pH متر (توماس و همکاران، ۱۹۹۶)، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جانشینی کاتیون‌ها با استات سدیم (چاپمن و همکاران، ۱۹۶۵)، همچنین، مقدار ماده آلی با روش اکسایش مرطوب (نلسون و سومر، ۱۹۹۶)، کربنات کلسیم معادل به روش ختنی‌سازی با اسیدکلریدریک (الیسون و مودی، ۱۹۶۵)، فسفر قابل استفاده با روش بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار در pH حدود ۸/۵ (اولسون و همکاران، ۱۹۵۴)، نیتروژن کل با روش کج‌لدال (برمنز و همکاران، ۱۹۹۶)، پتاسیم قابل استخراج توسط استات آمونیوم (هلماک و اسپارکس، ۱۹۹۶) و عناصر کم‌مصرف و کادمیم با روش عصاره‌گیری با DTPA و تعیین غلظت با دستگاه جذب اتمی (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) اندازه‌گیری شدند (جدول ۱).

(عظیم زاده و همکاران، ۱۳۹۸) سبب شده است که بیوچار به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت برای حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی در محیط‌زیست معرفی شود (لی‌ئو و همکاران، ۲۰۱۸). راندمان این بهساز در تثبیت فلزات سنگین در خاک با توجه به خصوصیات مختلف آن (تفاوت در نوع ماده اولیه، دمای تهیه آن و زمان گرمادهی) و نوع خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و حتی کانی‌شناسی خاک بسیار متفاوت گزارش شده است (چانگ و همکاران، ۲۰۱۷).

بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، هدف از این پژوهش بررسی و مقایسه اثرات خاک آره (ضایعات فراوان و بدون استفاده‌ی کارگاه‌های چوب‌بری و مبل‌سازی شهرستان خرم‌آباد) و بیوچارهای حاصل از آن در دو دمای مختلف به‌عنوان بهسازهای آلی، بر میزان رهاسازی کادمیم در یک خاک آهکی است.

مواد و روش‌ها

جهت انجام این آزمایش، مقدار کافی خاک از افق سطحی صفر تا ۳۰ سانتیمتری خاک از مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه لرستان (Typic calcixerept) با طول جغرافیایی ۴۸ درجه و ۲۲ دقیقه شرقی، عرض جغرافیایی ۳۳ درجه و ۲۹ دقیقه شمالی و ارتفاع ۱۱۲۵ متر از سطح

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

مقدار	ویژگی (واحد)
لوم سیلتی	بافت
۲۱	سیلت (%)
۵۲	شن (%)
۲۷	رس (%)
۰/۰۹	نیتروژن کل (%)
۱۲	فسفر قابل دسترس (mg kg)
۲۶۳	پتاسیم قابل استفاده (mg/kg)
۴/۶۸	آهن قابل استفاده (mg/kg)
۱/۰۳	روی قابل استفاده (mg/kg)
۱/۱۰	مس قابل استفاده (mg/kg)
۸/۳۱	منگنز قابل استفاده (mg/kg)
۰/۶۴	کربن آلی (%)
۲۱/۳	کربنات کلسیم معادل (%)
۷/۸۵	pH
۰/۲۶	قابلیت هدایت الکتریکی (ds/m)
۱۹/۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg)
غیر قابل قرانت	کادمیم
۲۹	ظرفیت زراعی (%)

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار

برای انجام آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار ابتدا از الک نیم میلی‌متر عبور داده و جمع‌آوری شدند. سپس برخی خصوصیات آن مانند pH در نسبت ۱:۲۰ بیوچار به آب (راچکویچ و همکاران، ۲۰۱۱)، هدایت الکتریکی (راچکویچ و همکاران، ۲۰۱۱)، کربن کل، نیتروژن کل و هیدروژن کل به روش سوزاندن خشک (BS EN 15104: SASTM D5219) دستگاه ECS 4010 CHNSO Analyzer در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه لرستان اندازه‌گیری گردیدند.

برای اندازه‌گیری مقادیر فسفر، پتاسیم و کادمیم کل بقایای اولیه و بیوچارهای تولیدشده، مقدار ۱ گرم از آن را وزن نموده و به‌وسیله حرارت دهی در کوره، با دمای ۵۵۰ درجه خشک کرده و سپس به مدت ۸ ساعت نگهداری شد. عصاره‌گیری از خاکستر با اسید کلریدریک دو مولار انجام شد. برای این کار به کروزه چینی حاوی خاکستر ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک دو مولار اضافه شد بعد از حل کردن در اسید با میله شیشه‌ای با آب مقطر جوشیده به بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و بعد از سرد شدن با آب مقطر به حجم رسانده شد. غلظت عناصر

برای تهیه بیوچارها از ضایعات صنایع چوب (خاک اره) شهرستان خرم‌آباد استفاده شد. نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و به مدت دو روز در دمای ۷۵ درجه سلسیوس در گرمخانه قرار گرفتند. سپس این نمونه‌ها در ظروفی دربسته، فشرده‌شده و برای انجام فرآیند گرماکافت^۱ به‌صورت جداگانه به کوره الکتریکی، تحت گاز نیتروژن به مدت ۴ ساعت در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند (کیم و همکاران، ۲۰۱۲). دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به این دلیل انتخاب شده که در دمای کمتر از ۳۰۰ همه مواد آلی به دلیل کم بودن حرارت به بیوچار تبدیل نمی‌شود و بالاتر از ۶۰۰ درجه سلسیوس عملکرد به دلیل تولید محتوای زیاد خاکستر بشدت کاهش می‌یابد (لوا و همکاران، ۲۰۰۴). به‌منظور ایجاد شرایط فاقد اکسیژن، گاز نیتروژن با جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه به درون کوره برقی تزریق شد. ظرفیت کوره مذکور ۲/۵ کیلوگرم بوده و در دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز است. پس از طی فرآیند گرماکافت بیوچارهای حاصل در دمای اتاق سرد شده و به‌منظور انجام آزمایش‌های بعدی در ظروفی درپوش‌دار نگهداری شدند.

¹ Pyrolysis

دو بار دیگر تکرار گردید. در نهایت غلظت سدیم در محلول استخراج‌شده، با دستگاه فلیم فتومتر اندازه‌گیری شد (Gaskin et al. 2008).

$$(1) \quad \text{CEC (cmol kg}^{-1}\text{)} = \text{میلی‌اکی‌والان سدیم} \\ \text{جرم بیوچار} / 100 \times \text{در بالن}$$

برای تعیین سطح ویژه بیوچار به روش تیتراسیون، بر روی ۱/۵ گرم از بیوچارها مقداری آب مقطر افزوده و pH سوسپانسیون با اسید کلریدریک بین ۳ تا ۳/۵ تنظیم شد. ۳۰ گرم سدیم کلرید به سوسپانسیون اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس سوسپانسیون با NaOH ۰/۱ نرمال تیتراژ شد. سطح ویژه (S) از طریق حجم سود مصرف‌شده (V) برای رساندن pH محلول از ۴ به ۹، با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید (گوس و دینس، ۲۰۰۹).

$$(2) \quad S = 32 V - 25$$

برخی خصوصیات بهسازیهای مورد استفاده در این آزمایش در جدول (۲) آورده شده است.

با دستگاه فلیم فتومتر، اسپکتروفوتومتر و جذب اتمی اندازه‌گیری شد (Rowell 1999).

ظرفیت تبادل کاتیونی بالقوه بیوچار، به روش استات آمونیوم اصلاح‌شده یک مولار (pH = ۷) اندازه‌گیری گردید (گاسکین و همکاران، ۲۰۰۸). قبل از شروع استخراج ظرفیت تبادل کاتیونی، ابتدا نمونه‌های بیوچار برای کاهش تداخل نمک‌های محلول با آب مقطر شسته شدند. سپس ۱ گرم بیوچار (از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده‌شده) در داخل یک لوله سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم یک نرمال بافر شده در (pH = ۷) اضافه گردید، سپس پنج دقیقه با ۱۸۰ دور در دقیقه تکان داده شد و پنج دقیقه سانتریفوژ گردید، محلول صاف رویی بعد از عبور از کاغذ صافی واتمن دور ریخته شد. این کار سه بار تکرار گردید تا اطمینان حاصل شود که مکان‌های تبادل با یون سدیم اشباع‌شده بودند. سپس نمونه بیوچارها برای حذف سدیم-های اضافی سه بار با اتانول شستشو داده شدند تا هدایت الکتریکی محلول رویی به کمتر از ۴۰ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر برسد. بعد از آن ۱۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم یک نرمال بافر شده در (pH = ۷) اضافه گردید و پس از پنج دقیقه تکان دادن و پنج دقیقه سانتریفوژ کردن در ۳۰۰۰ دور در دقیقه، محلول زلال رویین جمع‌آوری شد. این کار

جدول ۲- برخی ویژگی‌های بهسازیها

خصوصیت	خاک اره	بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه سلسیوس	بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه سلسیوس
ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی‌مول بر کیلوگرم)	۲۳۰	۳۲/۵۳	۲۴/۹۴
pH	۵/۵۹	۷/۱۱	۷/۶۷
هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر)	۲/۴۸	۰/۰۵	۰/۰۹
سطح ویژه (سانتی‌متر مربع بر گرم)	۷۰	۲۱۹	۲۶۶
ازت کل (%)	۱/۱	۰/۲۲	۰/۷۵
کربن کل (%)	۴۸/۲۲	۶۴/۰۲	۶۸/۸۸
هیدروژن (%)	-	۳/۸۹	۲/۷۰
فسفر (%)	۰/۶۴	۲/۱۶	۳/۲۵
پتاسیم (%)	۰/۴۷	۶/۲۰	۱۰/۸۷
C/N	۴۳/۸	۲۹۱	۹۱/۸۴
کادمیم	غیرقابل تشخیص	غیرقابل تشخیص	غیرقابل تشخیص

اندازه‌گیری رطوبت ظرفیت زراعی به روش توزین

برای تعیین رطوبت ظرفیت زراعی خاک هر تیمار از روش وزنی استفاده شد. برای این کار در یک گلدان با زهکش مناسب مقدار مشخصی خاک ریخته شد و بعد از اشباع کردن نمونه‌ها با آب اجازه داده شد تا آب گلدان کاملاً زهکشی شود. بعد از خروج آب ثقیلی میزان رطوبت باقیمانده به وسیله آن اندازه‌گیری شد و به عنوان رطوبت ظرفیت زراعی در نظر گرفته شد.

اعمال تیمارها و فرایند خوابانیدن

به منظور تعیین اثربخشی بهسازهای مورد مطالعه (جدول ۳) بر میزان واجذب کادمیم در نمونه خاک تهیه شده، آزمایشی به صورت طرح کاملاً تصادفی، با سه تکرار انجام شد. به منظور آلوده‌سازی نمونه خاک به کادمیم، ۵ کیلوگرم خاک تهیه شده بر روی سطح صاف و

پلاستیکی تمیزی به صورت یکنواخت پخش شد و مخلول ۱۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک تهیه شده از منبع نیترات کادمیم، بر روی سطح آن اسپری و بعد از خشک شدن، به صورت کامل مخلوط و درون کیسه پلاستیکی به مدت ۲ ماه (به منظور ایجاد تعادل کادمیم با خاک)، در شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه نگهداری شدند. سپس سه تیمار خاک اره (W) و بیوچار خاک اره تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس (BW₃₀₀) و بیوچار خاک اره تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس (BW₆₀₀) در سه سطح (صفر، ۲ و ۴ درصد وزنی) با سه تکرار به ۲۰۰ گرم از خاک آلوده شده به صورت جداگانه افزوده و کاملاً مخلوط شد و به مدت ۳ ماه دیگر در کیسه نایلونی در شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه (به روش توزین) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در گلخانه خوابانیده شد. لیست تیمارهای اعمال شده به خاک در جدول ۳ زیر آمده است.

جدول ۳ - مشخصات نمونه‌های مورد بررسی در پژوهش

ردیف	شرح نمونه‌ها
۱	تیمار شاهد (Control)
۲	تیمار خاکاره ۲ درصد (W _{2%})
۳	تیمار خاکاره ۴ درصد (W _{4%})
۴	تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۲ درصد (BW ₃₀₀ _{2%})
۵	تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۴ درصد (BW ₃₀₀ _{4%})
۶	تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۲ درصد (BW ₆₀₀ _{2%})
۷	تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۴ درصد (BW ₆₀₀ _{4%})

روند واجذب کادمیم

به منظور انجام فرایند روند واجذب کادمیم، نمونه‌های ۵ گرمی خاک در لوله‌های سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی - لیتری ریخته و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره EDTA ۰/۰۱ مولار (دنگ و همکاران، ۱۹۹۴) به نمونه‌ها افزوده و در دستگاه تکان‌دهنده به صورت جداگانه و برای دوره‌های زمانی (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه) با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از پایان هر زمان تکان دادن، لوله‌ها در دستگاه گریز از مرکز در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد و محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور داده شد و سپس غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده توسط

دستگاه جذب اتمی مدل Buck Scientific 210 VGP اندازه‌گیری شد. معادله‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، تابع توانی، الویچ ساده شده و پخشیدگی سهموی برای پیش‌بینی توصیف روند واجذب کادمیم مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۴). معادلاتی که دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد هستند به عنوان بهترین معادلات پیش‌بینی کننده روند واجذب عنصر کادمیم در خاک انتخاب شدند. سپس ضرایب مربوط به معادلات با قدرت پیش‌بینی بالا محاسبه و میانگین این ضرایب بین تیمارهای مختلف مورد مقایسه قرار گرفت.

ضریب تعیین که به آن ضریب تشخیص نیز گفته می‌شود (Coefficient of Determination) و تقریباً همه جا با علامت R^2 نمایش داده می‌شود، معروف‌ترین معیار سنجش نیکویی برازش مدل است و عبارت است از: مجذور ضریب همبستگی بین y و \hat{Y} یعنی توان دوم ضریب همبستگی بین مقادیر واقعی متغیر وابسته و مقادیر برآورد شده حاصل از مدل. این ضریب توسط معادله ۳ محاسبه می‌شود که در آن \bar{Y} میانگین مقادیر است (Chicco et al., 2021).

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{Y} - \bar{Y})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2} \quad (4)$$

پس از به دست آوردن داده‌های حاصل از تجزیه آزمایشگاهی، داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS با آزمون دانکن در سطح ۵ درصد تجزیه و تحلیل، و اشکال با Excel ترسیم شدند. خطای استاندارد با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$SE = \left[\frac{\sum (qt - qt^*)^2}{n - 2} \right]^{0.5} \quad (3)$$

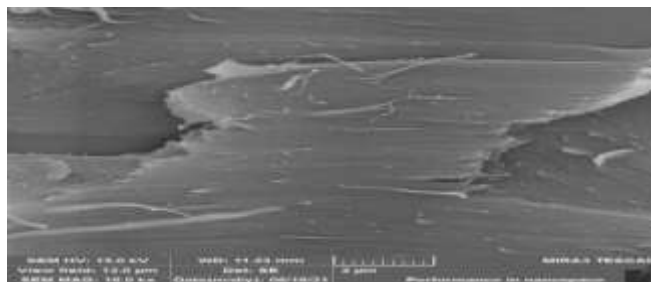
که در این رابطه qt مقدار فلز آزاد شده (mg kg^{-1}) در زمان t (ثانیه)، qt^* مقدار فلز برآورد شده (mg kg^{-1}) از معادلات سرعت در زمان t (ثانیه) و n تعداد مشاهدات است.

جدول ۴- معادلات مورد استفاده در بررسی روند واجذب کادمیم

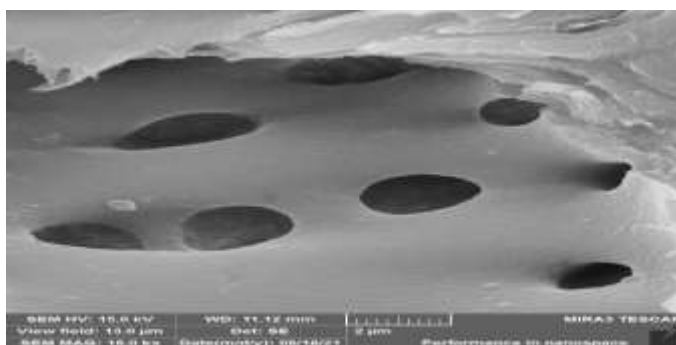
ردیف	مدل	معادله‌ها	ضرایب
۱	مرتبه صفر	$q_t = q_0 - k_0 t$	K_0 ثابت سرعت واجذب ($\text{mg kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
۲	مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	k_1 ثابت سرعت واجذب (s^{-1})
۳	مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	k_2 ثابت سرعت واجذب ($(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$)
۴	مرتبه سوم	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	k_3 ثابت سرعت واجذب ($(\text{mg kg}^{-1})^{-2} \text{s}^{-2}$)
۵	پخشیدگی سهموی	$q_t = q_0 - k_p t^{1/2}$	k_p ثابت سرعت واجذب ($(\text{mg kg}^{-1})^{0.5}$)
۶	الوویج ساده شده	$q_t = 1 / \beta \ln (\alpha_s \beta_s) + (1 / \beta_s) \ln t$	α_s, β_s و $(\text{mg kg}^{-1} \text{s}^{-1})^{-1}$ ، ثابت‌های معادله.
۷	تابع توانی	$q_t = a t^b$	a, b و $(\text{mg kg}^{-1} \text{s}^{-1})^{-1}$ ، ثابت‌های معادله

q_0 : مقدار عنصر آزاد شده در زمان شروع (ثانیه)، q_t : مقدار عنصر آزاد شده در زمان t (ثانیه)

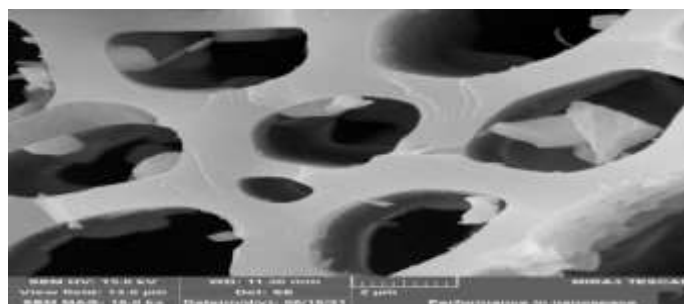
مرفولوژی سطح بیوپاراها و زیست‌توده‌های مورد استفاده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی سطح نمونه‌های بیوپار و زیست‌توده‌های مورد استفاده با کمک تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ بررسی شد (شکل ۱).



الف



ب



ج

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) زیست توده خاکاره، بیوچارهای خاکاره تولید شده در دماهای (ب) ۳۰۰ و (ج) ۶۰۰ درجه سلسیوس)

نتایج و بحث

مورفولوژی سطح بهسازهای مورد مطالعه

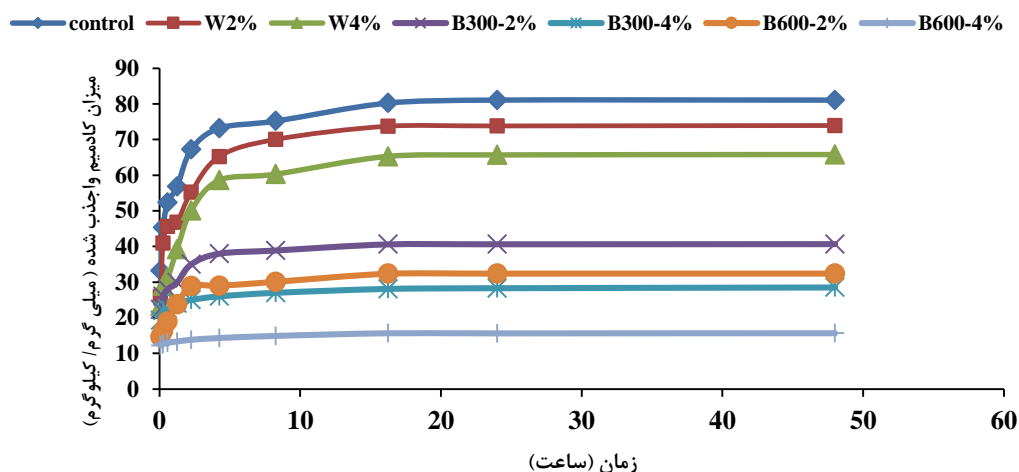
شکل (۱) تغییرات مورفولوژیکی بهسازهای مورد مطالعه متأثر از فرایند گرماکافت را نشان می دهد. بر اساس نتایج، بیوچارهای تولید شده از خاکاره نسبت به ماده اولیه خود افزایش قابل توجهی در میزان تخلخل داشته اند. علت این تغییرات را می توان به خروج بخار آب، مواد قیر مانند قهوه ای رنگ، مواد فرار، گازها، CO_2 ، CH_4 ، CO ، NH_3 بر اثر حرارت دهی در طی فرایند گرماکافت مرتبط دانست (لیانگ و همکاران، ۲۰۱۶). نوع ماده اولیه نیز در میزان تخلخل تأثیرگذار است، به نحوی که معمولاً مواد مبتنی بر پایه چوب (خاکاره)

نسبت به مواد غلفی (کاه و کلش گندم و برگ درختان) تولید زغال زیستی با منافذ درشت تر می نمایند (هوان پارک و همکاران، ۲۰۱۹). همچنین هرچه میزان گرمادهی در طی فرایند گرماکافت بیشتر باشد، بیوچار تولیدی دارای درصد تخلخل بالاتری است. در گرماکافت ۳۰۰ درجه سلسیوس سلولز و همی سلولز تجزیه شده اما در گرماکافت ۶۰۰ درجه سلسیوس علاوه بر سلولز و همی سلولز، لیگنین نیز تجزیه و تخریب شده و ترکیبات حلقوی پایدارتر و به دنبال آن تخلخل بالاتری ایجاد می گردد (لیانگ و همکاران، ۲۰۱۶).

روند واجذب کادمیم

الگوی دوفازی است. در بررسی مقدار تجمعی کادمیم واجذب شده به وسیله‌ی عصاره‌گیری در خاک مورد مطالعه، نشان داد که باگذشت زمان (۵ تا ۲۸۸۰ دقیقه) مقدار واجذب افزایش یافته است (شکل-۲).

تغییرات به وجود آمده از واجذب کادمیم در طول زمان در خاک‌های تیمار شده نشان داد که الگوی واجذب این عنصر در همه نمونه‌ها یکسان و دارای



شکل ۲- واجذب تجمعی کادمیم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در نمونه‌های تیمار شده

تغییرات حاصل شده از میزان کادمیم آزاد شده در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد (سطح صفر بهساز) نشان از اثرات مثبت بهسازهای مورد استفاده در تثبیت کادمیم دارد. نتایج حاصل از تجزیه واریانس اثر تیمارهای مورد استفاده بر واجذب کادمیم در زمان‌های مختلف، نشان از معنی‌دار بودن این تیمارها در همه زمان‌های مورد بررسی، در سطح یک درصد از آزمون دانکن دارد (جدول ۵).

ایجاد الگوی دوفازی در بسیاری از مطالعات انجام شده بر واجذبی فلزات سنگین در زمان‌های مختلف گزارش شده است (صفاری و همکاران، ۲۰۱۶). قاسمی فسایی و جراح (۲۰۱۳) در بررسی روند واجذب روی و کادمیم در ده خاک آهکی نشان دادند که الگوی جذب هر دو عنصر در ابتدای واجذب (دو ساعت ابتدایی) سریع بوده و بعد از آن کاهش نشان داده است. همچنین آنان معادله تابع توانی را به‌عنوان بهترین معادله جهت پیش‌بینی واجذب کادمیم در خاک‌های آهکی معرفی کردند.

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای مورد مطالعه بر واجذب کادمیم در زمان‌های مختلف

منابع تغییرات	درجه آزادی	T ₅	T ₁₅	T ₃₀	T ₆₀	T ₁₂₀	T ₂₄₀	T ₄₈₀	T ₉₆₀
تیمار	۶	۸/۱۷**	۶/۵۹**	۶/۴۹**	۶/۷۹**	۳/۶۸**	۸/۶**	۹/۵۱**	۳/۵**
خطا	۲۰	۰/۸	۰/۴	۰/۳	۰/۰۹	۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۸
CV (%)	-	۴/۹	۶/۶	۹/۵	۱۰/۲	۱۴/۱	۱۰/۷	۸/۵	۱۵/۷

T: زمان‌های روند واجذبی کادمیم، ** معنی‌دار در سطح یک درصد، CV: ضریب تغییرات

کادمیم مربوط به نمونه شاهد (۸۰/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم به‌صورت تجمعی) و کمترین میزان واجذب کادمیم مربوط به تیمار B600₄ (۱۵/۶۴ میلی‌گرم

بر اساس نتایج به‌دست آمده از مقایسه میانگین مقادیر کادمیم واجذب شده در زمان‌های مختلف (جدول ۶)، در همه زمان‌های واجذبی، بیشترین میزان از رهاسازی

کندتر ادامه می‌یابد، مشخص می‌شود. واجذب اولیه سریع فلزات سنگین از خاک مشخص‌کننده واجذب این فلزات از اجزای محلول در آب و همچنین از سایت‌های جذبی بانرژی پیوندی ضعیف است در حالیکه واجذب کند فلزات مشخص‌کننده واجذب فلزات از سایت‌های بانرژی پیوند نسبتاً زیاد است. افزودن خاک‌اره و بیوچار آن به خاک منجر به کاهش واجذب کادمیم در تمام زمان‌های عصاره‌گیری نسبت به شاهد شده است، در بین تیمارهای اعمال شده، تیمارهای B600_{4%}، B600_{2%}، B300_{4%}، B300_{2%}، W_{4%}، W_{2%} و نمونه شاهد، به ترتیب کمترین به بیشترین میزان از واجذب کادمیم را نشان دادند.

بر کیلوگرم کادمیم به‌صورت تجمعی) بود. سرعت واجذب در ابتدا و در زمان‌های اولیه (۲ ساعت اولیه) سریع بوده و سپس باگذشت زمان واجذب با سرعت کمتری (۸ ساعت) و درنهایت رسیدن به تعادل در نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد مشاهده گردید. گزارش‌های متعددی نشان داده است که بیشترین قابلیت دسترسی عناصر بلافاصله پس از افزودن آن عنصر به خاک به دست می‌آید و باگذشت زمان از میزان قابلیت دسترسی آن عنصر کم می‌شود (جلیلی و رستمی، ۲۰۱۱). کندپال و همکاران (۲۰۰۵) با مطالعه واجذب فلزات سنگین از خاک‌های آلوده بیان کردند که الگوی واجذب به‌صورت کلی با یک واکنش اولیه سریع که به‌وسیله یک واکنش

جدول ۶- مقایسه میانگین اثرات بهسازهای مختلف در زمان‌های متفاوت از روند واجذب کادمیم (میلی گرم بر کیلوگرم)

تیمار	T5	T15	T30	T60	T120	T240	T480	T960
control	۲۸/۳۴ ^a	۱۶/۳۳ ^a	۱۳/۶۷ ^a	۵/۳۲ ^a	۴/۷۱ ^a	۴/۴۹ ^a	۳/۹ ^a	۳/۵۱ ^a
W _{2%}	۲۷/۳۳ ^a	۱۵/۶۱ ^a	۱۱/۱۰ ^b	۴/۶۴ ^b	۴/۱۰ ^b	۳/۸۰ ^b	۳/۶۰ ^b	۳/۵۳ ^{ab}
W _{4%}	۲۴/۲۲ ^b	۱۴/۳۲ ^b	۸/۳۳ ^c	۴/۱۳ ^{bc}	۳/۹۰ ^b	۳/۶۰ ^b	۳/۵۱ ^b	۳/۲۳ ^{ab}
B300 _{2%}	۱۸/۳۳ ^c	۸/۴۵ ^d	۴/۳۳ ^d	۳/۱۱ ^d	۱/۹۱ ^d	۱/۷۱ ^c	۱/۵۰ ^e	۱/۳۱ ^d
B300 _{4%}	۱۳/۱۳ ^d	۶/۶۰ ^e	۳/۱۱ ^e	۱/۳۰ ^{ef}	۱/۲۱ ^e	۱/۰۱ ^f	۰/۹۰ ^f	۰/۸۰ ^e
B600 _{2%}	۱۷/۲۱ ^c	۷/۴۰ ^{ed}	۳/۹۱ ^{ef}	۱/۶۳ ^e	۱/۲۷ ^e	۰/۷۰ ^{fg}	۰/۶۳ ^{fg}	۰/۶۱ ^{ef}
B600 _{4%}	۷/۴۳ ^e	۴/۲۵ ^f	۱/۵۴ ^g	۰/۸۲ ^{fg}	۰/۵۱ ^f	۰/۵۰ ^g	۰/۴۰ ^g	۰/۲۱ ^f

T: زمان‌های روندی واجذب کادمیم (دقیقه). تیمار شاهد (Control)، تیمار خاک اره ۲ درصد (w2%)، تیمار خاک اره ۴ درصد (w4%)، تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۲ درصد (BW3002%)، تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۴ درصد (BW3004%)، تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۲ درصد (BW6002%)، تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۴ درصد (BW6004%) حروف آماری اختلاف آماری بر اساس آزمون دانکن در سطح یک درصد را در هر ستون نشان می‌دهند.

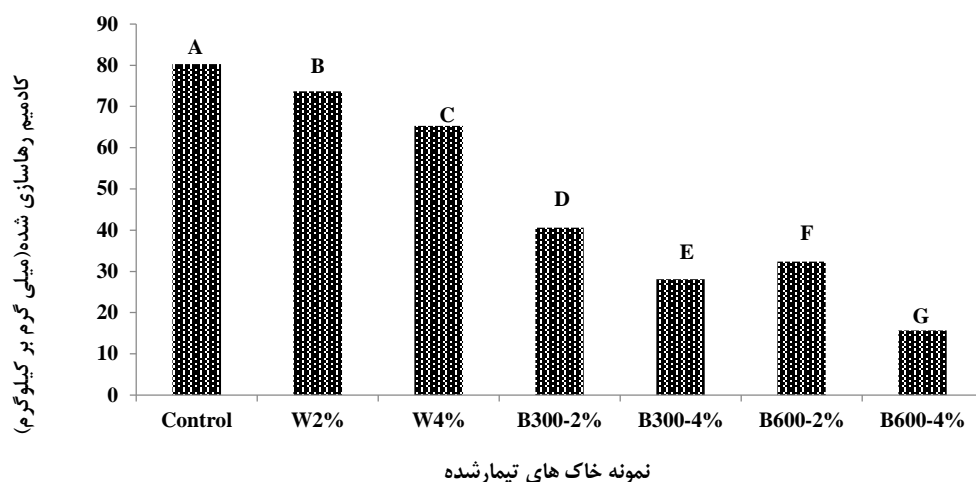
کاربرد خاک اره (W) در خاک مورد مطالعه، کمترین تغییرات را در کاهش واجذب کادمیم دارا بود، به‌نحوی که کاربرد این بهساز در سطوح ۲ و ۴ درصد به ترتیب سبب کاهش ۸/۱۵ و ۱۸/۶۴ درصد از کادمیم رهاسازی شده نسبت به نمونه شاهد شد (شکل ۳). میزان کادمیم تجمعی آزاد شده از خاک‌های تیمار شده نشان می‌دهد که با افزایش سطوح بهسازها میزان واجذب کادمیم کاهش بیشتری نشان می‌دهد که این کاهش، در بیوچار بیشتر از ماده آلی اولیه است. مینداز و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی اثر بیوچار ضایعات کاغذسازی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در سطح ۴ درصد وزنی بر تثبیت نیکل و کادمیم در خاک‌های آلوده نشان دادند که کاربرد بیوچار سبب کاهش تحرک و قابلیت دسترسی این فلزات سنگین در خاک شده است. دیانت مهارلویی و فکری (۱۳۹۹)

شکل (۳) مقادیر نهایی کادمیم واجذب شده از نمونه‌های تیمار شده و شاهد را نشان می‌دهد. بر این اساس، کاربرد B600 در دو سطح ۲ و ۴ درصد وزنی نسبت به سایر تیمارها، کاهش قابل‌توجهی از واجذب کادمیم را شامل شده است. کاربرد B600 در سطح ۲ درصد هرچند کاهش قابل‌ملاحظه‌ای از واجذب کادمیم نسبت به نمونه شاهد را داشته است، اما در مقایسه با تیمار B300 در سطح ۴ درصد، نتوانسته نقش مناسبی از تثبیت کادمیم را ایفا کند. به‌طورکلی، کاربرد B600 در سطح ۲ و ۴ درصد، به ترتیب سبب کاهش ۵۹/۶۹ و ۸۰/۵ درصدی واجذب کادمیم به‌صورت تجمعی نسبت به شاهد شد. نتایج به‌دست‌آمده از کاربرد بهساز B300 در سطح ۲ و ۴ درصد، به ترتیب نشان از کاهش ۴۹/۳۸ و ۶۵ درصدی از واجذب کادمیم نسبت به شاهد، داشت. در طرف مقابل

و برخی نمک‌های محلول هستند، آن‌ها می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی حلالیت فلزات سنگین در خاک را از طریق جذب سطحی و رسوب کاهش دهند (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۳). دلیل اصلی افزایش pH خاک با کاربرد بیوپچار مربوط به کربنات‌های عناصر قلیایی موجود در آن است (سانگ و گو، ۲۰۱۲). مصرف بیوپچار علاوه بر افزایش pH خاک، میزان کربن آلی خاک را نیز افزایش می‌دهد افزایش pH خاک با مصرف بیوپچار به دلیل وجود فلزات قلیایی مانند پتاسیم، سدیم، کلسیم و منیزیم در بخش خاکستر بیوپچار است که به‌راحتی در محلول خاک حل شده، باعث افزایش pH خاک می‌شوند (گال و همکاران، ۲۰۱۵). افزایش pH خاک در نتیجه افزودن بیوپچار باعث افزایش برخی از گروه‌های عاملی اکسیژن و یا سطوح فسفر که دلیل اصلی تشکیل لیگاندها به‌منظور غیرمتحرک شدن فلزات سمی در خاک می‌باشند، می‌شود (کائو و همکاران، ۲۰۱۱). می‌توان گفت که احتمالاً افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و توانایی تشکیل کمپلکس‌های درونی می‌تواند دلیلی بر این روند کاهشی و جذب باشد. ماده آلی نقش مهمی در واکنش‌های فلزات به‌وسیله فراهم کردن بار منفی وابسته به pH، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و مهم‌تر از آن گرایش فلزات برای تشکیل کمپلکس‌های محلول با لیگاندهای آلی است. به‌طورکلی نتایج حاصل از اثر بهسازهای مختلف در تثبیت کادمیم در خاک مورد مطالعه، نشان از اثر مثبت بیوپچار دمای ۶۰۰ به بیوپچار دمای ۳۰۰، به دلیل افزایش تخلخل بیشتر (در اثر حرارت بالاتر در زمان تشکیل) و به دنبال آن احتمالاً افزایش سطح ویژه، همچنین برتری بسیار واضح بیوپچار نسبت به ماده آلی اولیه خود است.

روند واجذب کادمیم در حضور کمپوست پوست نرم بادام و بیوپچار آن در یک خاک آهکی را بررسی کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که کاربرد کمپوست و بیوپچار پوست بادام باعث کاهش واجذب کادمیم نسبت به تیمار شاهد می‌شود، همچنین کمترین میزان واجذب کادمیم در خاک، در سطح ۴ درصد وزنی بیوپچار و کمپوست رخ داد، در حالیکه بیوپچار بیشترین کاهش را در میزان واجذب کادمیم در مقایسه با کمپوست نشان داد. پیلیرا و گیداراکوس (۲۰۱۵) در بررسی اثر بیوپچار (تولید شده در دمای ۴۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس) حاصل از پوسته زیتون بر تحرک کادمیم در خاک، نشان دادند که کاربرد بیوپچار سبب افزایش جذب و کاهش واجذب این عناصر در خاک شد که این کاهش واجذب در نتیجه کاربرد بیوپچار تولیدشده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس مؤثرتر بود. این پژوهشگران همچنین بیان کردند که کاربرد بیوپچار به دلیل افزایش pH خاک، نه‌تنها سبب جذب این عنصر بر روی سطوح خاک شد، بلکه بر اثر افزایش pH تشکیل رسوب این عناصر نیز صورت گرفته است.

در طی تولید بیوپچار، مواد آلی تجزیه‌شده و مقدار کربنات افزایش می‌یابد و در دامنه وسیعی گروه‌های عاملی مانند COO^- و O^- در سطح بیوپچار ایجاد می‌شوند (کیم و همکاران، ۲۰۱۵)؛ بنابراین پس از پیرولیز، بیوپچار به مواد قلیایی تبدیل می‌شوند که با اضافه شدن به خاک pH خاک را افزایش می‌دهند و بارهای سطحی منفی ایجاد می‌شوند که کاتیون‌ها می‌توانند جذب شوند (یان و همکاران، ۲۰۱۱). اثر بیوپچار روی تثبیت فلزات سنگین در خاک ممکن است تحت تأثیر شرایط پیرولیز و مقادیر کاربرد بیوپچار قرار گیرد. از آنجایی که بیشتر بیوپچارها دارای سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، pH بالا



نمونه خاک های تیمار شده

شکل ۳- مقدار کادمیم تجمعی آزاد شده در نمونه خاک های تیمار شده در زمان انتهایی آزمایش (۹۶۰ دقیقه) تیمار شاهد (Control)، تیمار خاک اره ۲ درصد (w2%)، تیمار خاک اره ۴ درصد (w4%)، تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۲ درصد (BW3002%)، تیمار بیوچار خاک اره ۳۰۰ درجه ۴ درصد (BW3004%)، تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۲ درصد (BW6002%)، تیمار بیوچار خاک اره ۶۰۰ درجه ۴ درصد (BW6004%) حروف آماری اختلاف آماری بر اساس آزمون دانکن در سطح یک درصد را نشان می دهند.

روند واجذب کادمیم معرفی شد (جدول ۶) هرچند که معادله الویچ ساده دارای ضریب تعیین مشابه با تابع توانی است اما به دلیل خطای استاندارد برآورد زیاد نتوانست به عنوان معادله مناسب جهت بررسی روند واجذب کادمیم استفاده شود. ایسفیود و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی واجذب کادمیم در ۱۵ خاک آلوده شده به کادمیم نشان دادند که معادلات پخشیدگی سهموی، تابع توان و الویچ ساده توانایی خوبی برای پیش بینی واجذب کادمیم در این خاک ها را دارند. مقادیر ثابت های سرعت α_s و β_s معادله ی الویچ در خاک تغییرات زیادی را نشان می دهد (جدول ۶). افزایش مقدار β_s و کاهش مقدار α_s نشان دهنده کاهش سرعت واجذب کادمیم است و با افزایش β_s سرعت واجذب کاهش پیدا می کند مقدار α_s در خاک هایی که واجذب کمتری دارند مقدار کمتری نشان می دهد و ثابت α_s پارامتر مفیدی برای پیش بینی قابلیت دسترسی عناصر در خاک است این نتایج نشان می دهد که کاربرد سطوح بالاتر بیوچار در خاک سبب کاهش قابلیت دسترسی کادمیم در خاک می شود (دنگ و همکاران، ۱۹۹۴). ضرایب a و b در تابع توانی مربوط به بیوچارهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت که نشان دهنده کاهش واجذب کادمیم بوده است؛ که احتمالاً افزایش در مقدار ضریب a در معادله تابع توان نشان دهنده افزایش در میزان واجذب عناصر در خاک است (دنگ و همکاران،

مقایسه معادلات روند واجذب کادمیم

مقادیر ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) حاصل از برازش داده های واجذب کادمیم با معادلات مورد استفاده برای خاک ۹۰ روز بعد از خوابانیدن تحت تأثیر تیمارهای اعمال شده در جدول ۷ نشان داده شده است. تعیین بهترین معادلات معمولاً بر اساس ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) صورت می گیرد، به عبارت دیگر معادلاتی که ضریب تعیین زیاد و خطای استاندارد کم داشته باشند به عنوان معادلاتی که سرعت واجذب کادمیم را بهتر توصیف می کنند، انتخاب می شوند. نتایج به دست آمده از این معادلات برای خاک تحت تأثیر تیمارهای بیوچار خاک اره تهیه شده در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس و خود خاک اره نشان می دهد که معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم و مرتبه سوم به دلیل کم بودن مقادیر ضریب تعیین قادر به پیش بینی قابل قبولی از واجذب کادمیم در نمونه های خاک نیست. برازش داده های واجذب کادمیم از خاک ها با معادله پخشیدگی سهموی نشان می دهد که به دلیل ضریب تعیین کم و خطای استاندارد برآورد نسبتاً زیاد، این معادله نمی تواند معادله مناسبی برای توصیف واجذب کادمیم از خاک های مورد مطالعه باشد و بر اساس مقادیر به دست آمده از ضریب تعیین و خطای استاندارد برآورد، معادلات تابع توانی به عنوان بهترین معادله توصیف کننده

۱۹۹۴). همچنین مقادیر ثابت‌های K_p و q_0 از معادله پخشیدگی سهموی نسبت به تیمار شاهد کاهش یافته است که بیانگر کاهش و جذب کادمیم در نمونه‌های تیمار شده

جدول ۷- ضریب‌های ثابت، ضریب‌های تعیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات روندی و جذب کادمیم

در خاک تیمار شده با بهسازها							
BW600 _{2%}	BW600 _{2%}	BW300 _{2%}	BW300 _{2%}	W _{4%}	W _{2%}	Control	
۱۶/۴۸	۱۸/۸۸	۱۹/۶۲	۲۲/۱۷	۱۸/۳۲	۱۹/۸۵	۲۱/۳۲	q_0 مرتبه صفر
8×10^{-5}	7×10^{-5}	9×10^{-5}	9×10^{-5}	8×10^{-5}	9×10^{-5}	1×10^{-4}	k_0 Zero order
۰/۳۹	۰/۳	۰/۳۸	۰/۳۳	۰/۳۴	۰/۳۸	۰/۳۹	R^2
۵/۹۶	۶/۲۸	۷/۰۴	۷/۵۱	۶/۲۴	۷/۰۱	۷/۵۵	SE
۲/۷۱	۲/۸۵	۲/۸۷	۳/۰۱	۲/۸۰	۲/۸۹	۲/۹۶	q_0 مرتبه یک
5×10^{-6}	4×10^{-6}	5×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	k_1 First order
۰/۲۷	۰/۲۳	۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۲۷	R^2
۰/۴۷	۰/۴۲	۰/۴۶	۰/۴۳	۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۴۵	SE
۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۰۶	q_0 مرتبه دوم
-3×10^{-7}	-2×10^{-7}	-3×10^{-7}	-2×10^{-7}	-3×10^{-7}	-3×10^{-7}	-3×10^{-7}	k_2 Second order
۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۵	۰/۱۷	۰/۱۷	R^2
۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	SE
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۱	q_0 مرتبه سوم
-6×10^{-8}	-4×10^{-8}	-4×10^{-8}	-3×10^{-8}	-5×10^{-8}	-4×10^{-8}	-4×10^{-8}	k_3 Third order
۰/۱	۰/۱۱	۰/۱	۰/۱۱	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۱	R^2
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	SE
۱۳/۱۴	۱۵/۸۰	۱۵/۷۳	۱۸/۳۷	۱۵/۰۲	۱۵/۹۹	۱۷/۱۳	q_0 پخشیدگی
۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۵	K_p سهموی
۰/۶۳	۰/۵۲	۰/۶۱	۰/۵۵	۰/۵۶	۰/۶۱	۰/۶۲	R^2 Parabolic diffusion
۴/۶۷	۵/۲۲	۵/۵۵	۶/۱۶	۵/۱۰	۵/۵۳	۵/۹۵	SE
۱۰/۸۸	۷/۲	۱۲/۳۲	۹/۸۹	۸/۷۷	۱۱/۹۴	۱۳/۱۱	α_s الویج ساده
۴/۱۹	۴/۴۳	۳/۸۸	۳/۸۷	۴/۱۸	۳/۸۶	۳/۳۳	β_s Elovich
۰/۹۳	۰/۸۶	۰/۹۲	۰/۸۸	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۹۳	R^2
۲/۰۳	۲/۸۱	۲/۴۸	۳/۱۶	۲/۵۸	۲/۴۷	۲/۶۰	SE
۰/۸۵	۱/۲۶	۱/۰۵	۱/۳۵	۱/۱۰	۱/۱۱	۱/۱۶	a تابع توانی
۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۲۲	۰/۲۰	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۲۲	b Power function
۰/۹۲	۰/۸۷	۰/۹۱	۰/۸۸	۰/۹۰	۰/۹۱	۰/۹۴	R^2
۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۲۳	۰/۲۳	SE

تیمار شاهد (Control)، تیمار خاک اره ۲ درصد (w2%)، تیمار خاک اره ۴ درصد (w4%)، تیمار بیوجار خاک اره ۳۰۰ درجه ۲ درصد (BW3002%)، تیمار بیوجار خاک اره ۳۰۰ درجه ۴ درصد (BW3004%)، تیمار بیوجار خاک اره ۶۰۰ درجه ۲ درصد (BW6002%)، تیمار بیوجار خاک اره ۶۰۰ درجه ۴ درصد (BW6004%)، q_0 مقدار عنصر آزاد شده در زمان شروع (ثانیه)، k_1 ، k_2 ، k_3 و β_s ثابت سرعت و جذب در معادلات هستند.

بیوجار ۳۰۰ و خاک‌اره بسیار بیشتر است؛ و دلیل این امر می‌تواند بر مؤثر بودن دمای تولید بیوجار بر آن باشد. بررسی برآزش داده‌های و جذب کادمیم از خاک مورد مطالعه با معادلات مختلف روندی نشان داد که داده‌های و جذب کادمیم، برآزش خوبی با معادله تابع توانی داشت. در این مطالعه می‌توان گفت معادله تابع توانی به‌عنوان بهترین معادله توصیف‌کننده و جذب کادمیم ۹۰ روز بعد از خوابانیدن است. پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی اثر بیوجار با بافت‌های اولیه مختلف (چوبی، علفی،

نتیجه‌گیری

بررسی مقدار کادمیم و جذب شده با عصاره‌گیر EDTA در زمان‌های مختلف نشان داد که مقدار و جذب کادمیم در خاک‌های تیمار شده با مواد آلی به‌عنوان بهساز (خاک‌اره و بیوجار آن در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس) کاهش یافت. با افزایش در سطح تیمارهای بیوجار و خاک‌اره مقدار و جذب کادمیم کاهش بیشتری را نشان داد که این کاهش در تیمار بیوجار ۶۰۰ نسبت به

کودهای دامی و). بیوچارهای اصلاح شده با مواد اسیدی و شود.
قلیایی بر روند واجذب فلزات سنگین مختلف بررسی

فهرست منابع

۱. دیانت مهارلویی، ز؛ و م. فکری. ۱۳۹۹. روند واجذب کادمیم در حضور کمپوست پوست نرم بادام و بیوچار آن در خاک آهکی تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۸، شماره ۳، صفحه ۶۸-۸۲.
۲. رسولی صدقیانی، م.ح. قره‌ملکی، ت. بشارتی، ح؛ و ا. کریمی. ۱۳۹۲. تأثیر ریزجانداران مفید خاکزی بر رشد و جذب کادمیوم توسط ذرت. پژوهش‌های خاک. جلد ۲۷، شماره ۲، صفحه ۲۰۵-۲۱۵.
۳. روانبخش، م. ح. فتوت، ا؛ و غ. حق نیا. ۱۳۹۰. اثر لجن فاضلاب، مقدار رس و زمان بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در چند خاک آهکی آب و خاک. جلد ۲۵، شماره ۳، صفحه ۲۵-۹۶.
۴. سماوات، س.، بایوردی، ا.، ملکوتی، م.ج. و م.م. طهرانی. ۱۳۸۴. حد مجاز کادمیم در کودهای شیمیایی، محصولات زراعی و باغی. نشریه شماره ۴۳۷. انتشارات سنا، وزارت جهاد کشاورزی، موسسه تحقیقات خاک و آب، تهران، ایران، ۳۰ ص.
۵. صفاری، م. ۱۳۹۸. ارزیابی رفتار کادمیم در یک خاک آهکی متأثر از بیوچارهای بقایای پوست گردو پوشش داده شده با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تحقیقات آب و خاک ایران. جلد ۵۰، شماره ۶، صفحه ۱۴۳۷-۱۴۵۱.
۶. صفاری، م. ۱۳۹۴. روند جذب - واجذب، شکل‌های شیمیایی و زیست فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی تیمار شده با چند بهساز. پایان نامه دکتری، بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز.
۷. عظیم زاده، ی.، نجفی، ن.، عبدالملکی، ا.، و ب. امیرلو. ۱۳۹۸. تغییرات برخی ویژگی‌های شیمیایی مواد آلی مختلف پس از تبدیل به بیوچار و هیدروچار تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۷، شماره ۴، صفحه ۱-۱۷.
۸. هاشمی شرف آباد، س.، رحیمی، م.، قائدی، م. و م. دانایی. ۱۳۹۱. حذف فلزات (سرب، کادمیم و کبالت) از محیط آبی به وسیله‌ی مخلوطی از جاذب‌های خاک اره و ساقه درخت بنه، همایش ملی علوم مهندسی آب و فاضلاب، کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته.
9. Akoto, O., Ephraim, J.H., and G. Darko. 2009. Heavy metals pollution in surface soils in the vicinity of abundant railway servicing workshop in kumasi, Ghana. *Int. J. Environ. Res.* 2(4): 359-364.
10. Allison, L.E., and C.D. Moodie. 1965. Carbonate. *In: Page C.A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis, part 2, American. Society, Agronomy, Madison. WI, pp. 1379-1396.*
11. Bremner, J.M. 1996. Nitrogen Total. *In: Page D.L. Sparks et al., (Eds), Methods of Soil Analysis, part 3- American, Society, Agronomy, Madison. WI, pp. 1085 – 1122.*
12. Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils. *Agron. J.* 54 (5): 464-465.
13. Cao, X., Ma L., Liang, Y., Gao, B., and W. Harris. 2011. Simultaneous immobilization of Cadmium and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environ. Sci. Technol.* 45 (11): 4884-4889.

14. Chapman, H.D., and P.F. Pratt. 1961. Method of Analysis for Soils, plants and waters, University of California, Division of agricultural Sciences, pp. 60- 68.
15. Chapman, H.D., and P.F. Pratt. 1965. Methods of Analysis for Soils, plants, and waters, University of California, Division of Agriculture Science, pp. 56-61.
16. Chen, Z.L., Zhang, J.Q., Huang, L., Yuan, Z.H., Li, Z.J., and M. C. Liu. 2019. Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature. *J. Integr. Agric.* 18(1): 201–210.
17. Chicco, D., Warrens. MJ., and G. Jurman. 2021. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *Peer. J Comput. Sci.* 5(7): 6-23.
18. Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., and X. Yang. 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Sci. Total Environ.* 539(1): 566-575.
19. Dang, Y.P., Dalal, R.C., Edwards, D.G., and K.G. Tiller. 1994. Kinetics of zinc and cadmium desorption from vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58 (5): 1392-1399.
20. Gaskin, J., Steiner, C., Harris, K., Das, K., and B. Bibens. 2008. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agriculture use. *Trans ASABE*, 51: 2061-2069.
21. Ghasemi-Fasaei, R., and M. Jarrah. 2013. Adsorption kinetics of cadmium and zinc as influenced by some calcareous soil properties. *Int. J. Agri. Crop Sci.* 5 (5): 479- 483
22. Hall, G., Woodborne, S., and M. Scholes. 2008. Stable carbon isotope ratios from archaeological charcoal as palaeoenvironmental indicators. *Chem. Geol.* 247(3): 384-400.
23. Helmke, P.A., and D.L. Sparks. 1996. Lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium. *In: D.L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical properties.* Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 551-574.
24. Hwan Park, J., Wang, H., He, L., Lu, K., and A. Sarmah. 2019. Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures. *Colloid Interface Sci.* 553: 298-307.
25. Jalali M., and L. Rostaii. 2011. Cadmium distribution in plant residues amended calcareous soils as a function of incubation time. *Arch. Agron. Soil Sci.* 57 (2): 137-148.
26. Kandpal, G., Srivastava P.C., and B. Ram. 2005. Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: Influence of soil type and metal source, *Water Air Soil Pollut.* 161: 353- 363.
27. Karaca, A. 2004. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma.* 122 (2): 297-303.
28. Khan, N., Giri, B. S., Chowdhary, P., and P. Chaturvedi. 2020. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. *Bioresour. Technol.* 306: 123-202.
29. Kim, H.S., Kim, K.R., Kim, H.J., Yoon, J.H., Yang, J.E., Ok, Y.S., Owens, G., and K.H. Kim. 2015. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environ. Earth Sci.* 74:1249–1259.

30. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., and L.M. Kozak. 1999. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of phosphate. *J. Soil Sci.* 164 (12): 888-898.
31. Laird, D.A., Fleming, P.D., Karlen, D.L., Wang, B., and R. Horton. 2010. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma.* 158:436–442.
32. Lehmann, J., and S. Joseph. 2012. *Biochar for environmental management: science and technology*, (Eds.). Routledge, 944p.
33. Liang, H., and L. Chen. 2016. Surface morphology properties of biochars produced from different feedstocks. *International Conference on Civil, Transportation and Environment.* 286: 146-159.
34. 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 (3): 421-428.
35. Liu, H., Xu, F., Xie, Y., Wang, C., Zhang, A., Li, L., and H. Xu. 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.
36. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., and R. Naidu. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42(5): 489-533.
37. Mendez, A., Paz-Ferreiro, J., Araujo, F., and G. Gascó. 2014. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel and cadmium polluted soil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 28(1): 46-52.
38. Nelson, D.W., and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. 3rd Ed. *In: Sparks, D.L., et al., (Ed). Methods of Soil Analysis. Part 3- chemical methods and microbiological properties.* Soil Science of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin. pp. 961-1010.
39. Nigussie, A., Endalkachew, K., Mastawesha, M., and A. Gebermedihin. 2012. Effect of biochar application on soil properties and nutrient uptake of Lettuces (*Lactuca sativa*) grown in chromium polluted soils. *Am. Eurasian. J. Agric. Environ. Sci.* 12 (3):369–376.
40. Olsen, S.R.C., Cole, V., Watanabe, F.S., and L.A. Dean. 1954. Estimation of available phosphorous in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA. Cir, US Govern printing office, Washington, DC, 939 p.
41. Pelleria, F.M., and E. Gidakos. 2015. Effect of dried olive pomace-derived biochar on the mobility of cadmium and nickel in soil. *Environ. Chem. Eng.* 3(2): 1163-1176.
42. Rhoades, J.D., Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., and M.E. Sumner. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods.* pp. 417-435.
43. Rowell, D.L. 1999. *Methods and Applications.* Longman Group, Harlow. Soil Science. 345p.
44. Sun, L., Zhang, G., and W. Hang. 2023. Effects of biochar on the transformation of cadmium fractions in alkaline soil. *Heliyon.* 9(1): 298-307.
45. Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., and Z. Song. 2014. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106: 226-231.
46. Song, W., and M. Guo. 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Anal. Appl. Pyrolysis.* 94: 138-145.
47. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. *In: D.L. Sparks et al., (Eds) Methods of Soil Analysis. part 3-American Society of Agronomy., Madison. WI,* pp. 475- 490.

48. Thomas B.W., Sachdeva V., Gul S., Whalen J.K., and H. Deng. 2015. Physicochemical properties and microbial responses in biochar amended soils: Mechanisms and future directions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 206: 46-59.
49. Xu, C., Wen, D., Zhu, Q., Zhu, H., Zhang, Y., and D. Huang. 2017. Effects of Peanut Shell Biochar on the Adsorption of Cd(II) by Paddy Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98(3). 413-419.
50. Yuan, J.H., Xu, R.K., and H. Zhang. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102:3488–3497.
51. Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., and H. Huang. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (12):8472–8483.

Effect of Poplar Sawdust and Its Biochars on the Desorption Process of Cadmium in a Calcareous Soil

F. Baharvandi, M. Feizian*, A. Alinejadian, and S. Abdi

Ph.D. Student Department of Soil Science, College of Agriculture, Lorestan University, Lorestan, Iran. E-mail:

Baharvandi.bahar@yahoo.com

Corresponding Author, Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Lorestan University, Lorestan,

Iran. E-mail: Feizian.m@lu.ac.ir

Assistant Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Lorestan, Iran. E-mail: Alinezhadian.a@lu.ac.ir

Assistant Professor of Soil and Water research institute, Lorestan Agriculture and Natural Resources Research and Education Center, Agriculture Research Lorestan, Iran. E-mail: Sabdi1100@yahoo.com

Received: July 3, 2023 and Accepted: November 18, 2023

Abstract

Cadmium is one of the most hazardous heavy elements in the environment, and its removal from water and soil environments is necessary and important. In the present study, the effect of poplar sawdust and its biochars at two different temperatures of 300 and 600 °C on the process of cadmium desorption in a silty loam soil was investigated in Lorestan Faculty of Agriculture, in 2021. For this purpose, poplar sawdust and its biochars were added at three levels (zero, 2%, and 4% by weight) to a calcareous soil contaminated with 100 mg/kg of cadmium. Sampling of the treated soils was done 90 days after the soil was contaminated with cadmium and incubated under field moisture conditions. To study cadmium desorption, in different time periods from 5 to 2880 minutes, the samples were extracted by EDTA and the concentration of cadmium in the samples was determined. The results showed that the lowest amount of cadmium desorption was in the 4% sawdust biochar at 600 °C, which showed a decrease of 80.5% compared to the control. Also, cadmium desorption in the sawdust treatment did not show a significant difference compared to the control. Cadmium desorption in all treatments was high in the early times and decreased over time. In other words, 50% of cadmium desorption occurred in the first 2 hours. Based on the R^2 (0.94) and SE (0.23), the power function equation was obtained as the best equation predicting desorption of cadmium in the studied soil. Therefore, in this research, the treatment of 4% by weight of sawdust biochar at 600 °C is introduced as the best treatment to reduce soil pollution caused by cadmium.

Keywords: Pyrolysis, Soil pollution with cadmium, Cadmium removal

* Corresponding author's email: Feizian.m@lu.ac.ir