



بررسی افزودن آنی انواع جاذب بر پایه بیوچار در غیر متحرک کردن سرب و کادمیوم در یک خاک آلوده به فلزات سنگین

محمد ماله میر چگینی^{۱*}، احمد گلچین^۲، محمد بابا اکبری ساری^۲، اکبر حسنی^۲، پریسا علمداری^۲

- ۱- دانشجوی دکتری دانشگاه زنجان و کارشناس تحقیقات حاصل خیزی خاک و تغذیه گیاه ایستگاه تحقیقات زیتون رودبار، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان گیلان (mohamadmc71@gmail.com)
- ۲- اعضای هیئت علمی گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

چکیده

بیوچار و کربن فعال موادآلی غنی از کربن می باشد که در اثر فرآیند گرماکافت تولید می شوند. فلزات سنگین آلاینده های پایدار خاک هستند که سلامت محیط زیست و انسان را به خطر می اندازند. در این مطالعه اثر کاه و کلش گندم، پوست بادام، گردو، شش نوع بیوچار تولید شده از آن ها در دو دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با زمان ماندگاری دو ساعت و شش نوع کربن فعال حاصل از بیوچارهای فعال شده با ماده اسید فسفریک ۲۰ درصد (وزنی- وزنی) در دو دمای فعال سازی ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس با زمان ماندگاری دو ساعت بافاصله پس از افزودن به یک خاک آلوده خشک بر فراهمی عناصر سنگین سرب و کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مقایسه میانگین ها در سطح احتمال پنج درصد نشان داد کاربرد بیوچار و کربن فعال تأثیر معنی داری ($P < 0.05$) بر غیرمتحرک کردن و کاهش غلظت قابل جذب فلزات سنگین با انجام فرآیندهای رسوب، جذب سطحی، تشکیل کمپلکس های درون و برون کره ای و جذب فیزیکی از طریق افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، pH و میزان بارهای منفی، تخلخل، سطح ویژه و گروه های عاملی سطحی در خاک دارند. کمترین غلظت سرب و کادمیوم استخراج شده با عصاره گیر DTPA به ترتیب مربوط به تیمار کربن فعال حاصل از بیوچارهای کاه و کلش گندم و پوست بادام تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در سطح مصرف ۱۰ درصد به ترتیب با مقدار ۱۸/۹۳ و ۱۱/۵ میلی گرم در کیلوگرم بود، که به ترتیب ۹۳/۶۰ و ۵۷/۴۰ درصد غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA را نسبت به تیمار شاهد کاهش دادند. نتایج این پژوهش نشان داد بکارگیری کربن فعال می تواند به عنوان یک روش کارآمد و پایدار برای پاکسازی خاک های آلوده به فلزات سنگین و افزایش رشد گیاهان در نظر گرفته شود.

واژگان کلیدی: عصاره گیر DTPA، کربن فعال، بیوچار، جذب، گروه های عاملی سطحی.

مقدمه

آب و خاک دو منبع حیاتی در تولید محصولات کشاورزی هستند و هرگونه آسیب به آنها به طور مستقیم بر کیفیت و کمیت محصولات تولیدی اثر می گذارد که این امر می تواند خسارات جبران ناپذیری را به دنبال داشته باشد (Amini et al., 2005). فلزات سنگین از جمله مهم ترین آلاینده های محیط زیست به شمار می آیند که افزایش غلظت آنها در خاک در چند دهه اخیر به دلیل فعالیت های انسانی و توسعه سریع صنعت مورد توجه قرار گرفته است. این عناصر در خاک غیرقابل تجزیه بوده و جزء آلاینده های پایدار به حساب می آیند و ورود آنها به زنجیره غذایی انسان می تواند منجر به بروز بیماری و مشکلات متعدد از جمله آسیب به DNA و ایجاد سرطان شود (Timofeev et al., 2018; Hu et al., 2007). سازمان بهداشت جهانی بیشترین غلظت قابل قبول فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک به ترتیب ۱۰۰، ۳۰۰ و ۰/۲ میلی گرم در کیلوگرم خاک و در گیاه به ترتیب ۰/۳، ۱۰۰ و ۰/۲ میلی گرم در کیلوگرم ماده خشک گیاهی اعلام نموده است (Zolfaghari et al., 2018). به طور کلی دو منبع برای آلودگی خاکها به فلزات سنگین وجود دارد یکی منابع طبیعی شامل آتشفشانها، آتش سوزی جنگلها و مواد مادری که به زمین شناسی منطقه مرتبط بوده و طی هوازدگی مواد مادری، فلزات وارد خاک می شوند. حتی در چنین مناطقی نیز گرد و غبار آلوده به فلزات سنگین از طریق فرورشست های جوی، می تواند عامل انتقال و آلوده سازی آب، خاک و گیاه باشد. دیگری منابع انسانی شامل صنایع آهن و فولاد، معدن کاری، حمل و نقل جاده ای، سوزاندن پسماندها، استفاده از کود شیمیایی فسفره، مواد شیمیایی، لجن، کمپوست زباله های شهری و سوخت های فسیلی که از جمله منابع بسیار مهم ورود فلزات سنگین به خاک و آب در اکوسیستم های سطحی هستند (Hutton and de Meeûs., 2001). خاکها دارای ظرفیت طبیعی برای کنترل قابلیت دسترسی و حرکت فلزات از طریق مکانیسم های مختلف نظیر رسوب، فرآیندهای جذب سطحی و واکنش های اکسایش- کاهش هستند، با این وجود هنگامی که غلظت فلزات سنگین بسیار بالاتر از توانایی خاک برای محدود کردن اثرات آنها باشد، آلاینده ها می توانند متحرک شده و منجر به آلودگی جدی محصولات کشاورزی و یا آب های سطحی و زیرزمینی گردند از این رو شناخت مسائل محیط زیست، روش های حفاظتی، مدیریت و اصلاح خاک های آلوده به فلزات سنگین برای نیل به توسعه پایدار در بخش کشاورزی ضروری به نظر می رسد (Murteza et al., 2009; Shi et al., 2023). یکی از روش های زیستی اصلاح خاک های آلوده استفاده از جاذب های بر پایه بیوپلار می باشد. بیوپلار یک ماده کربن دار، متخلخل و با ساختار آروماتیک است که از تجزیه حرارتی زیست توده در دمای ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس تحت شرایط اکسیژن کم یا بدون اکسیژن تولید می شود (Yaashikaa et al., 2020; Wang et al., 2017; Demirbas and Arin, 2002). ویژگی های منحصر به فرد بیوپلار از جمله pH، ترکیبات عنصری، سطح ویژه بالا، تخلخل گسترده، توزیع اندازه منافذ، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و حضور گروه های عاملی اکسیژن دار فراوان، آن را به یک جاذب مؤثر برای آلاینده های آلی و معدنی تبدیل کرده است (Akhil et al., 2021; Yaashikaa et al., 2020; Ahmad et al., 2014). ویژگی های بیوپلار به شدت تحت تأثیر نوع زیست توده اولیه و شرایط تولید (دما، زمان ماندگاری، سرعت گرمایش) قرار می گیرد (Tomczyk et al., 2020; Ahmad et al., 2014). به طور کلی، بیوپلارهای تولید شده در دمای پایین تر دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتری هستند که می توانند با تشکیل کمپلکس های قوی با فلزات سنگین باعث کاهش تحرک آنها در محیط شوند (Bandara et al., 2020). از سوی دیگر، افزایش دمای تولید باعث افزایش سطح ویژه و تخلخل بیوپلار شده و در نتیجه ظرفیت جذب فیزیکی فلزات سنگین را افزایش می دهد. علاوه بر این، آنیون های موجود در سطح بیوپلار مثل کربنات و فسفات می توانند با فلزات سنگین واکنش داده و آن ها را از طریق مکانیسم تشکیل رسوب غیرمتحرک کنند (Inyang et al., 2016; Janu et al., 2021). با تغییر ویژگی های بیوپلار از طریق روش های اصلاح فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می توان ظرفیت جذب آن را برای حذف انواع آلاینده های آلی و غیر آلی به طور قابل توجهی افزایش داد. یکی از روش های موثر اصلاح شیمیایی استفاده از اسید فسفریک است. این اسید به عنوان یک ماده ارزان، غیرسمی و با خاصیت خوردگی پایین می تواند به طور همزمان

اسکلت کربنی بیوچار را محافظت کرده و تخلخل آن را افزایش دهد (Peng et al., 2017). مطالعات نشان داده‌اند که اسید فسفریک با ایجاد پیوند بین اتم‌های کربن و فسفر در طول فرآیند فعال‌سازی، منجر به تشکیل منافذ جدید و افزایش سطح ویژه بیوچار می‌شود (Sajjadi et al., 2019). به علاوه، این اسید به عنوان یک کاتالیست عمل کرده و دمای مورد نیاز برای فعال‌سازی را کاهش می‌دهد. در نتیجه، واکنش‌های آب‌زدایی و حذف مواد فرار تسریع شده و ساختار و گروه‌های عاملی بیوچار تغییر می‌کنند (Liang et al., 2021; Sajjadi et al., 2019; Cha et al., 2016). بهبود خصوصیات بیوچار پس از فعال‌سازی با اسید فسفریک شامل افزایش تخلخل، تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، ظرفیت تبادل یونی و سطح ویژه است. همچنین تشکیل گروه‌های عاملی فسفات مانند $P=O$ و $P=OOH$ باعث افزایش تمایل بیوچار به تشکیل کمپلکس‌های سطحی قوی با فلزات سنگین می‌شود. این امر منجر به غیرمتحرک شدن فلزات سنگین و کاهش آلودگی محیط‌زیست می‌شود (Wang and Wang 2019; Tang et al., 2018). با این حال، لازم به ذکر است که خصوصیات بیوچار فعال شده با اسید فسفریک (کربن فعال) به عوامل مختلفی از جمله نوع و ویژگی‌های بیوچار اولیه، شرایط گرمایی فعال‌سازی، مقدار اسید فسفریک استفاده شده و نحوه شستشو بستگی دارد (Zeng et al., 2022; Cha et al., 2016).

Shao و همکاران (2024) و Han و همکاران (2024) نشان دادند که اسید فسفریک منجر به افزایش سطح ویژه و تشکیل گروه‌های عاملی فسفردار روی سطح بیوچار شده است. آن‌ها گزارش کردند که بیوچار اصلاح شده نسبت به بیوچار ساده توانایی بالایی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک دارند. بیوچار و بیوچار فعال به وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و فسفات، جاذبه‌های الکترواستاتیکی، تبادل یونی، رسوب، تشکیل کمپلکس‌های درون و برون کره‌ای و جذب فیزیکی باعث کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک می‌شود (Shao et al., 2024; Boostani et al., 2022; Cha, Janu et al., 2021; Yang et al. 2019). Cha و همکاران (2016) گزارش کردند که افزودن عوامل فعال‌کننده شیمیایی به بیوچار باعث افزایش تعداد منافذ، افزایش سطح ویژه، افزایش تعداد منافذ کوچک و تعداد گروه‌های عاملی در بیوچار فعال شده می‌شود. با این حال، خصوصیات آنها با توجه به نوع و ویژگی مواد فعال‌کننده، خصوصیات فیزیکوشیمیایی بیوچار حاصل از زیست‌توده اولیه و شرایط گرمایی بکار گرفته شده در فعال‌سازی متفاوت خواهد بود. در فرآیند فعال‌سازی شیمیایی که به کمک افزودنی‌هایی مانند کلریدهای فلزی و اسید فسفریک انجام می‌شود، دمای فعال‌سازی به ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد (Cha et al., 2016; Kim et al., 2010).

مفید بودن جاذب‌ها بر پایه بیوچار در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک در مطالعات متعددی نشان داده شده است ولی در مورد تأثیر افزودن آنی این جاذب‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک و رقابت آن‌ها با عصاره-گیر DTPA اطلاعات زیادی در دست نیست. در این پژوهش فرض می‌شود که جاذب‌ها بر پایه بیوچار می‌توانند به عنوان یک روش پایدار و سازگار با محیط زیست برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد و جاذب‌ها بر پایه بیوچار در رقابت آنی با عصاره‌گیر DTPA در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک موثر هستند. به همین دلیل هدف این پژوهش بررسی افزودن آنی انواع جاذب بر پایه بیوچار در غیرمتحرک کردن سرب و کادمیوم در یک خاک آلوده به فلزات سنگین می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این آزمایش در سال ۱۳۹۷ در دانشگاه زنجان، دانشکده کشاورزی و در گروه خاکشناسی در مقطع کارشناسی ارشد اجرا شد. به منظور بررسی رقابت آنی بین انواع جاذب بر پایه بیوچار با عصاره‌گیر DTPA در جذب سرب و کادمیوم در یک خاک آلوده به فلزات سنگین یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۱۵ نوع جاذب در چهار سطح و در سه تکرار به صورت گلدانی در شرایط کنترل شده در گلخانه دانشگاه زنجان انجام شد.

تهیه نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین و تجزیه آن

برای انجام آزمایش گلدانی ابتدا یک نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی متر و از اطراف شهرک صنعتی روی زنجان، با طول جغرافیایی ۴۸ درجه، ۲۵ دقیقه و ۲۷/۷۸ ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۶ درجه، ۳۸ دقیقه و ۲/۳۱ ثانیه شمالی، به صورت مرکب تهیه و سپس از الک دو میلی متری عبور داده شد. بعد از همگن نمودن نمونه خاک تهیه شده به طور کامل، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن با روش‌های رایج آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند.

بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، کربن آلی خاک (OC) به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers, 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک با EC متر (Rhoades, 1996)، pH در گل اشباع با pH متر (Thomas, 1996)، کربنات کلسیم معادل (آهک) به روش تیتراسیون برگشتی (Page, 1982)، نیتروژن کل به روش کج‌دال (Bremner and Mulvaney, 1982)، فسفر فراهم به روش اولسن (Olsen, 1954) و پتاسیم فراهم به روش استات آمونیوم (Helmke and Sparks, 1996) اندازه‌گیری شدند. نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱. نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش

| فسفر پتاسیم آهن منگنز مس | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|---------|------|---------------------|------|------------|------|------|------|
| فراهم | فراهم | فراهم | فراهم | فراهم | آهک | نیتروژن | OC | EC | pH | بافت خاک | رس | سیلت | شن |
| mg. kg ⁻¹ | mg. kg ⁻¹ | mg. kg ⁻¹ | mg. kg ⁻¹ | mg. kg ⁻¹ | درصد | درصد | | dS. m ⁻¹ | - | - | | درصد | |
| ۲ | ۳ | ۲ | ۴۵۰ | ۳۰ | ۲۲/۵ | ۰/۰۵ | ۰/۲۵ | ۲/۵۰ | ۷/۴۴ | Sandy clay | ۳۹/۲ | ۱۵/۳ | ۴۵/۵ |

برای تعیین غلظت فراهم آهن، مس، منگنز و فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک از عصاره‌گیر DTPA با غلظت ۰/۰۰۵ مولار با pH = ۷/۳ استفاده شد (Lindsay and Norvell, 1978). غلظت کل فلزات سنگین پس از هضم نمونه خاک با تیزاب سلطانی (اسید نیتریک و اسید کلریدریک غلیظ با نسبت ۱ به ۳) طبق استاندارد ISO 11466 (۱۹۹۵) با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Spectr AA 200 اندازه‌گیری شد. غلظت کل و فراهم فلزات سنگین، در خاک مورد استفاده در آزمایش، در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲. غلظت فراهم و کل فلزات سنگین در خاک مورد استفاده در آزمایش

| عصاره‌گیر | | | mg. kg ⁻¹ | |
|-----------|------|---------|------------------------|--|
| سرب | روی | کادمیوم | | |
| ۳۰۰ | ۱۵۰۰ | ۲۷ | غلظت فراهم فلزات سنگین | |
| ۱۵۰۰ | ۵۵۰۰ | ۴۵ | غلظت کل فلزات سنگین | |

تهیه جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش

برای تهیه جاذب‌های آلی مورد استفاده در آزمایش گلدانی، از ضایعات آلی شامل کاه و کلش گندم، پوست گردو و پوست بادام استفاده شد. مراحل تهیه جاذب‌ها به شرح زیر بودند:

تهیه بیوجار

ابتدا ضایعات آلی خرد و از الک یک میلی‌متر عبور داده شدند. سپس ضایعات آلی خرد شده در شرایط اکسیژن محدود و در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت گرماکافت شدند تا به شش نوع بیوجار تبدیل گردید (ماله‌میر چگینی و همکاران، ۱۳۹۹ الف).

تهیه کربن فعال

برای این منظور بیوچارهایی که در دمای گرماکافت ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس و با زمان ماندگاری دو ساعت تولید شده بودند با محلول اسید فسفریک ۲۰٪ (وزنی-وزنی) تیمار شدند. پس از آن بیوچارهای تیمار شده با اسید فسفریک در همان دمایی که بیوچار در آن تولید شده بود (دمای گرماکافت ۳۰۰ یا ۵۰۰ درجه سلسیوس) با زمان ماندگاری دو ساعت فعال و به شش نوع کربن فعال تبدیل شدند (ماله میر چگینی و همکاران، ۱۳۹۹ ب). بعد از تهیه بیوچارها و کربن‌های فعال، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری شد (جدول ۳).

جدول ۳. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های کاربردی در آزمایش

| C/N | کربن آلی | BD | Ash | CEC | EC | pH | نوع جاذب | نوع ضایعات آلی |
|-------|----------|---------------------|-------|------------------------|---------------------|-------|------------------|----------------|
| - | % | g. cm ⁻³ | % | Cmol. kg ⁻¹ | dS. m ⁻¹ | - | | |
| ۸۷/۷۹ | ۴۵/۴۳ | ۰/۲۱ | ۱۴/۱۳ | ۳۸/۰۲ | ۳/۲۰ | ۶/۰۵ | زیست توده | |
| ۴۳/۸۳ | ۴۷/۰۱ | ۰/۱۸ | ۲۷/۷۱ | ۶۶/۰۰ | ۴/۴۶ | ۸/۱۵ | بیوچار ۳۰۰ °C | |
| ۹/۳۳ | ۸/۴۷ | ۰/۱۷ | ۳۶/۶۱ | ۳۶/۹۵ | ۶/۱۵ | ۱۰/۳۵ | بیوچار ۵۰۰ °C | کاه و کلش گندم |
| ۲۷/۶۴ | ۲۸/۱۶ | - | - | ۸۸/۱۵ | ۰/۲۸ | ۲/۹۱ | کربن فعال ۳۰۰ °C | |
| ۵/۸۱ | ۴/۶۰ | - | - | ۵۸/۰۴ | ۰/۵۴ | ۳/۰۶ | کربن فعال ۵۰۰ °C | |
| ۵۴/۷۴ | ۴۳/۳۷ | ۰/۴۴ | ۲/۱۱ | ۳۹/۵۶ | ۰/۵۴ | ۵/۲۶ | زیست توده | |
| ۲۸/۳۶ | ۳۰/۸۶ | ۰/۴۰ | ۴/۷۳ | ۶۲/۴۴ | ۰/۳۸ | ۷/۵۸ | بیوچار ۳۰۰ °C | |
| ۱۱/۹۲ | ۱۰/۱۴ | ۰/۳۱ | ۷/۴۳ | ۴۳/۷۲ | ۰/۷۴ | ۱۰/۰۴ | بیوچار ۵۰۰ °C | پوست گردو |
| ۱۴/۱۲ | ۱۳/۸۴ | - | - | ۸۵/۷۸ | ۰/۳۴ | ۲/۹۳ | کربن فعال ۳۰۰ °C | |
| ۵/۳۹ | ۴/۷۵ | - | - | ۵۲/۷۴ | ۰/۶۴ | ۳/۶۳ | کربن فعال ۵۰۰ °C | |
| ۹۱/۵۱ | ۴۱/۷۷ | ۰/۶۶ | ۲/۸۰ | ۲۴/۷۶ | ۰/۷۰ | ۵/۵۴ | زیست توده | |
| ۳۳/۳۹ | ۲۶/۲۲ | ۰/۴۵ | ۹/۴۹ | ۶۴/۵۷ | ۱/۳۱ | ۹/۳۴ | بیوچار ۳۰۰ °C | |
| ۸/۵۶ | ۵/۵۳ | ۰/۴۲ | ۱۰/۸۱ | ۴۳/۰۵ | ۱/۹۳ | ۹/۹۳ | بیوچار ۵۰۰ °C | پوست بادام |
| ۱۷/۷۲ | ۱۱/۵۰ | - | - | ۸۲/۰۱ | ۰/۱۴ | ۳/۵۷ | کربن فعال ۳۰۰ °C | |
| ۶/۱۳ | ۴/۰۰ | - | - | ۵۲/۵۰ | ۰/۱۵ | ۴/۰۵ | کربن فعال ۵۰۰ °C | |

در این آزمایش از ۱۵ نوع جاذب آلی استفاده شد: سه نوع زیست توده گیاهی (شامل کاه و کلش گندم، پوست گردو و پوست بادام)، شش نوع بیوچار (شامل سه نوع زیست توده آلی که در دو دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس گرماکافت شده بودند)، شش نوع کربن فعال (شامل شش نوع بیوچار که با اسید فسفریک فعال شده بودند).

انجام آزمایش گلدانی

جاذب‌های بر پایه بیوچار پس از تهیه، هر کدام در چهار سطح (صفر، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) و در سه تکرار به نمونه‌های خاک آلوده به فلزات سنگین در گلدان‌های پلاستیکی اضافه گردیدند. بلافاصله قبل از آبیاری و رساندن به رطوبت ظرفیت مزرعه از هر گلدان نمونه خاک تهیه شد تا رقابت آبی بین انواع جاذب بر پایه بیوچار با عصاره‌گیر DTPA در جذب سرب و کادمیوم در یک خاک آلوده به فلزات سنگین بدون گذراندن شرایط خوابانیدن بررسی شود. تعداد گلدان‌های پلاستیکی ۱۸۰ عدد و مقدار خاک و جاذب در هر گلدان دقیقاً ۴/۵ کیلوگرم بود. غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک با عصاره‌گیر DTPA به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Spectr AA 200 اندازه‌گیری شد (Sastre et al., 2002). برای تعیین درصد غیرمتحرک شدن فلزات سنگین در خاک از رابطه (۱) استفاده شد (Park et al., 2011).

$$A = \frac{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری شده در تیمار B} - \text{غلظت عنصر عصاره‌گیری در تیمار A}}{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری در تیمار A}} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

تجزیه‌های آماری

این پژوهش به صورت فاکتوریل با دو فاکتور نوع جاذب با ۱۵ نوع (سه نوع ضایعات آلی، شش نوع بیوجار و شش نوع کربن فعال) و مقدار مصرف جاذب در چهار سطح (صفر، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار اجرا گردید. تعداد تیمارهای آزمایش ۶۰ عدد و با لحاظ نمودن سه تکرار در مجموع ۱۸۰ عدد گلدان که جامعه آماری آزمایش را تشکیل می‌داد وجود داشت. تجزیه واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اثر نوع و مقدار مصرف جاذب بر غلظت فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با DTPA

نتایج تجزیه واریانس اثرات نوع و سطوح جاذب بر غلظت عناصر سرب و کادمیوم استخراج شده با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار بود. مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطح جاذب در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که افزودن جاذب‌ها به خاک تأثیر معنی‌داری بر کاهش فراهمی فلزات سنگین در خاک دارند و با افزایش سطح جاذب تا ۱۰ درصد در خاک غلظت فلزات سنگین سرب و کادمیوم در فاز محلول و تبادل (عصاره‌گیری شده با DTPA) کاهش یافت (جدول ۴). ترتیب کاهش غلظت فلزات سنگین استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA در خاک به ترتیب مربوط به ذغال‌های فعال تولیدی در دمای ۵۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس، بیوجارهای تولیدی در دمای ۵۰۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس و تیمارهای ضایعات آلی نسبت به تیمار شاهد بود. کمترین غلظت سرب و کادمیوم استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA به ترتیب مربوط به تیمار کربن فعال حاصل از بیوجارهای کاه و کلش گندم و پوست بادام تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در سطح مصرف ۱۰ درصد به ترتیب با مقدار ۱۸/۹۳ و ۱۱/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بود، که به ترتیب ۹۳/۶۰ و ۵۷/۴۰ درصد غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA را نسبت به تیمار شاهد کاهش دادند (جدول ۵ و ۴).

جدول ۴- اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت عناصر سرب و کادمیوم

| mg. kg ⁻¹ | | | نوع جاذب |
|----------------------|-----------|-----------------|--------------|
| سرب | کادمیوم | سطح مصرف (%) | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | ماده خام |
| ۲۴۵ b | ۲۶/۵ ab | ۲/۵ | |
| ۱۸۵/۵ G | ۲۴/۵ de | ۵ | |
| ۱۴۸/۴ j | ۲۳ gf | ۱۰ | بیوجار گندم |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | |
| ۱۹۴/۲۴ | ۲۵/۴ cdb | ۲/۵ | |
| ۱۷۰/۴ i | ۲۲/۶ g | ۵ | |
| ۱۲۱/۳ l | ۱۸/۶۳ nml | ۱۰ | بیوجار ۳۰۰°C |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | |
| | | | بیوجار ۵۰۰°C |

| | | | | |
|----------|------------|-----|-----------------|----------------|
| ۱۸۷/۲۵g | ۲۳/۸ fe | ۲/۵ | | |
| ۱۴۷/۵۴ j | ۲۰/۶ jhi | ۵ | | |
| ۹۵/۵ o | ۱۵/۴ sr | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۱۶۵ i | ۲۱/۴ h | ۲/۵ | ذغال فعال ۳۰۰°C | |
| ۱۲۲/۵ l | ۱۸/۲nmol | ۵ | | |
| ۷۴/۲ s | ۱۵/۴ sr | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | ذغال فعال گندم |
| ۸۱/۳۳ rq | ۱۸/۴ nmol | ۲/۵ | ذغال فعال ۵۰۰°C | |
| ۶۱/۳۳ tu | ۱۵/۴ sr | ۵ | | |
| ۱۸/۹۳ y | ۱۲/۱ wx | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۲۲۵ c | ۲۷ a | ۲/۵ | ماده خام | پوست گردو |
| ۱۸۵/۵ g | ۲۵ cd | ۵ | | |
| ۱۵۲/۵z | ۲۳/۷ gfe | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۲۱۴/۸ d | ۲۱ jhi | ۲/۵ | بیوچار ۳۰۰°C | |
| ۱۱۱/۶ m | ۱۸/۸ ml | ۵ | | |
| ۷۵/۴ rs | ۱۵/۴ sr | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | بیوچار گردو |
| ۱۳۵/۳۳ k | ۲۰/۲ jki | ۲/۵ | بیوچار ۵۰۰°C | |
| ۱۰۵/۵ n | ۱۵/۲ sr | ۵ | | |
| ۵۷/۴ vu | ۱۲/۸ wv | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۱۴۸/۴ j | ۱۹/۲ kl | ۲/۵ | ذغال فعال ۳۰۰°C | |
| ۸۷/۷ p | ۱۷/۵ nop | ۵ | | |
| ۴۳/۵ w | ۱۴ tu | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | ذغال فعال گردو |
| ۹۶/۳۳o | ۱۸/۳۳ nmol | ۲/۵ | ذغال فعال ۵۰۰°C | |
| ۵۲/۸ v | ۱۶/۱۳ qr | ۵ | | |
| ۳۲/۴۶ x | ۱۳/۱۳ wuv | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۲۴۶ b | ۲۶/۵ ab | ۲/۵ | ماده خام | پوست بادام |
| ۱۹۵/۵f | ۲۶ ab | ۵ | | |
| ۱۷۷/۵ h | ۲۵/۶ cdb | ۱۰ | | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | | |
| ۲۰۶/۵ e | ۲۳/۲ gf | ۲/۵ | بیوچار ۳۰۰°C | بیوچار بادام |

| | | | |
|----------|-----------|-----|-----------------|
| ۱۴۷/۵۳ j | ۱۹/۲ kl | ۵ | |
| ۷۸/۵ rs | ۱۷/۶ nmop | ۱۰ | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | |
| ۱۸۵/۵ g | ۲۱/۲ hi | ۲/۵ | بیوجار ۵۰۰°C |
| ۱۱۲/۵ m | ۱۸/۴ nmol | ۵ | |
| ۶۵/۶۶ t | ۱۳/۴ uv | ۱۰ | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | |
| ۱۳۸ k | ۲۰ jk | ۲/۵ | ذغال فعال ۳۰۰°C |
| ۸۵/۵ pq | ۱۷ qp | ۵ | |
| ۴۵/۱۳ w | ۱۵ tsr | ۱۰ | |
| ۲۹۵/۶۶ a | ۲۷ a | ۰ | ذغال فعال بادام |
| ۱۱۴/۵ m | ۱۷/۴ op | ۲/۵ | ذغال فعال ۵۰۰°C |
| ۵۵/۴ vu | ۱۴/۵۳ ts | ۵ | |
| ۳۳/۶۶ x | ۱۱/۵ x | ۱۰ | |

جدول ۵- درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در اثر کاربرد انواع جاذب در سطح مصرف ۱۰ درصد در خاک

| % | | نوع جاذب و مقایسه | |
|-------|---------|---|--|
| سرب | کادمیوم | | |
| ۳۸/۸۲ | ۱۷/۳۳ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به بیوجار ۳۰۰°C | |
| ۲۱/۴۲ | ۸۰/۱۷ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به بیوجار ۵۰۰°C | |
| ۲۲/۳۰ | ۰ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به بیوجار ۵۰۰°C | |
| ۷۴/۴۸ | ۲۱/۴۲ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به کربن فعال ۳۰۰°C | |
| ۲۱/۲۶ | ۱۷/۳۳ | بیوجار ۵۰۰°C نسبت به بیوجار ۳۰۰°C | |
| ۷۴/۹۰ | ۴۳ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۹۳/۶ | ۵۵/۲ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۵۹ | ۳۱ | بیوجار ۳۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۶۷/۷ | ۴۳ | بیوجار ۵۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۴۹/۸ | ۱۸/۸۱ | زیست توده اولیه نسبت به شاهد | |
| ۴۲/۴۰ | ۹/۱ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به بیوجار ۳۰۰°C | |
| ۴۳/۵ | -۲/۵ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به بیوجار ۵۰۰°C | |
| ۲۴/۲۱ | -۹/۳۷ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به بیوجار ۵۰۰°C | |
| ۲۵/۳۷ | ۶/۲۱ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به کربن فعال ۳۰۰°C | |
| ۲۳/۸۷ | ۱۶/۹ | بیوجار ۵۰۰°C نسبت به بیوجار ۳۰۰°C | |
| ۸۵/۲۸ | ۴۸/۱۴ | کربن فعال ۳۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۸۹/۰۲ | ۵۱/۳۷ | کربن فعال ۵۰۰°C نسبت به شاهد | |
| ۷۴/۵ | ۴۳ | بیوجار ۳۰۰°C نسبت به شاهد | |

| | | | |
|-------|--------|---|------------|
| ۸۰/۶ | ۵۲/۶ | بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به شاهد | |
| ۴۸/۴۲ | ۱۲/۲۲ | زیست توده اولیه نسبت به شاهد | |
| ۴۲/۵ | ۱۴/۷۷ | کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C | |
| ۴۸/۷۳ | ۱۴/۱۷ | کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C | |
| ۳۱/۲۶ | -۱۱/۹۴ | کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به بیوچار ۵۰۰ °C | |
| ۲۵/۴۲ | ۲۳/۳۳ | کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به کربن فعال ۳۰۰ °C | |
| ۱۶/۳۵ | ۲۳/۸۶ | بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به بیوچار ۳۰۰ °C | پوست بادام |
| ۸۴/۷۳ | ۴۴/۴۴ | کربن فعال ۳۰۰ °C نسبت به شاهد | |
| ۸۸/۶۱ | ۵۷/۴۰ | کربن فعال ۵۰۰ °C نسبت به شاهد | |
| ۷۳/۴۴ | ۳۴/۸۱ | بیوچار ۳۰۰ °C نسبت به شاهد | |
| ۷۷/۸ | ۵۰/۳۷ | بیوچار ۵۰۰ °C نسبت به شاهد | |
| ۴۰ | ۵/۲ | زیست توده اولیه نسبت به شاهد | |

منفی نشان دهنده فراهمی و بدون علامت نشان دهنده غیرمتحرک کردن در خاک می‌باشد

همان‌طور که در جدول ۴ و ۵ مشاهده می‌شود قدرت جاذب‌های مختلف در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب و کادمیوم تحت تاثیر نوع ماده آلی اولیه، دمای بکار رفته برای گرماکافت آن‌ها، نرخ افزایش دمای گرماکافت (گرماکافت کند، متوسط و سریع)، مدت ماندگاری ضایعات آلی در دمای گرماکافت، نوع ماده فعال‌کننده بیوچار، دمای فعال‌سازی بیوچارها و روش فعال‌سازی قرار می‌گیرد (Bousdra et al., 2023). این عوامل بر راندمان تولید بیوچار از مواد اولیه، pH بیوچارهای تولیدی، میزان بار سطحی بیوچارها (میزان بنیان‌های عاملی بیوچارها و قدرت تبادل کاتیونی آن‌ها)، میزان تخلخل و سطح داخلی بیوچارها، پایداری بیوچارها در برابر تجزیه میکروبی و میزان خاکستر تولید شده و درصد کربن آلی بیوچارها تاثیر می‌گذارند.

علت بالا بودن راندمان جاذب‌های تولیدی از کاه و کلش گندم در جذب و غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک به خصوصیات جاذب شامل بالا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی، گروه‌های عاملی سطحی فراوان، سطح ویژه بالا، میزان خاکستر بالا و چگالی ظاهری پایین و در نتیجه تلقیح حجم بیشتری از خاک با جاذب ولی با وزن یکسان نسبت به سایر جاذب‌های تولیدی از پوست بادام و گردو می‌باشد. هرچند که نتایج نشان داد جاذب‌های حاصل از پوست بادام و گردو علاوه بر خصوصیات ذکر شده به دلیل میزان کربن و لیگنین بالا، میزان خاکستر پایین و درجه آروماتیسسه بالا توانایی بالایی در کاهش فراهمی فلزات سنگین در خاک داشتند (ماله‌میر چگینی و همکاران، ۱۳۹۹ الف و ب).

Lu و همکاران (2021) و Kołodyńska و همکاران (2017) بیان نمودند که خصوصیات مکانیسم جذب و واجذب برای هر دو جاذب مربوط به سطح ویژه، پتانسیل بار در نقطه صفر (pHZPC) و گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد. وقتی که pH کمتر از pHZPC باشد، سطح جاذب بار مثبت داشته و منجر به دفع الکتریکی جاذب با فلزات سنگین می‌شود. بارهای منفی سطح جاذب وقتی که pH بیشتر از pHZPC باشد بروز می‌کند. سپس نیروی جاذبه بین سطح جاذب و فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس افزایش می‌یابد. افزایش pH منجر به افزایش بارهای منفی سطح بیوچار برای جذب فلزات سنگین می‌شود. کارایی بیوچار و کربن فعال در مدیریت آلودگی خاک به سطح ویژه، توزیع اندازه منافذ، ظرفیت تبادل کاتیونی و گروه‌های عاملی سطحی بیوچار بستگی دارد. نتایج جدول ۵ همچنین نشان داد که توانایی جاذب‌های مختلف برای غیرمتحرک کردن سرب بیشتر از کادمیوم است. همچنین این نتایج نشان داد که کربن فعال ۳۰۰ سلسیوس نسبت به بیوچار ۵۰۰ سلسیوس باعث فراهمی کادمیوم به دلیل عدم زمان کافی جهت وقوع سیکل‌های تر و خشک شدن و رسیدن سیستم به تعادل در نتیجه آن عدم وقوع فرآیندهای جذب و تبادلی بین فلز، جاذب و سایر اجزای معدنی خاک شده است. لذا برای حل این مشکل، خواباندن جهت وقوع فرآیندهای جذب و تبادلی و رسیدن

سیستم به تعادل جهت مطالعه رفتار جاذب در خاک ضروری می‌باشد و روش عصاره‌گیری مرحله‌ای مانند تسییر درک بهتری از این فرآیندها به ما می‌دهد. بنابراین نوع فلز سنگین و زمان خواباندن نیز بر موثر بودن جاذب تاثیر می‌گذارد. دمای گرماکافت نقش کلیدی در شکل دادن خواص بیوچار دارد (He et al., 2019). حلالیت و تحرک فلزات سنگین به‌طور معنی‌داری همبستگی منفی با pH دارد. به این معنی که در pH های پایین فلزات به‌آسانی قابل حل و متحرک بوده و این امر موجب افزایش فراهمی و جذب بیولوژیکی آن‌ها توسط گیاه می‌شود (Liang et al., 2017). در دماهای پایین گرماکافت، معمولاً مقدار بیوچار تولیدی از مواد آلی اولیه بیشتر است و سطوح بیوچار تولید شده نیز بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار (بنیان‌های هیدروکسل (-OH) و کربوکسیل (-COOH) بیشتری دارند. این بنیان‌های عاملی زمانی که تفکیک می‌شوند، می‌توانند با یون‌های فلزی پیوند الکترواستاتیکی برقرار کرده و آن‌ها را جذب سطحی کنند. به همین دلیل بیوچارها می‌توانند برای جذب عناصر غذایی و آلاینده‌ها مفید باشند. وجود این بنیان‌های عاملی اکسیژن دار یکی از دلایل بالاتر بودن میزان CEC در بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت ۳۰۰ درجه در مقایسه با بیوچارهای تولید شده در دمای بالاتر از پایداری کمتری برخوردار بوده و سریعتر در محیط تجزیه شده و عناصر جذب سطحی شده را آزاد می‌کنند. در ضمن این بیوچارها دارای pH کمتری نسبت به بیوچارهای تولید شده در دمای گرماکافت بالا می‌باشند. درمقابل، مقدار بیوچار تولیدی از مواد آلی اولیه در دماهای گرماکافت بالا، کمتر است ولی بیوچارهای تولید شده از پایداری بیشتر برخوردارند. این بیوچارها بنیان‌های عاملی کمتری دارند که از ظرفیت آن‌ها برای تبادل کاتیونی می‌کاهد. در عوض دمای گرماکافت بالا، باعث ایجاد تخلخل زیاد در بیوچارها می‌شود که موجب ایجاد سطوح داخلی گسترده در بیوچارها می‌شود و توانایی آن‌ها را برای جذب آلایندها به‌شدت افزایش می‌دهد (Zhang et al., 2022; Peng et al., 2017). بنابراین توانایی بیوچارهای تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه در جذب یون-های فلزی از بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوان سطحی آن‌ها ناشی می‌شود، توانایی بیوچارهای تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس از سطح داخلی گسترده آن منشاء می‌گیرد. نتایج مندرج در جدول ۳ و ۴ به‌وضوح این امر را نشان می‌دهد. بسته به نوع ضایعات اولیه بکار رفته برای تولید بیوچار، کارایی بیوچارهای تولیدی برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مختلف متفاوت است. این ویژگی در جذب فلزات سنگین توسط گیاه خردل مشاهده شده است (Kloss et al., 2015).

فعال‌سازی بیوچارها با اسید فسفریک باعث تغییر خواص آن‌ها می‌شود (Daffalla, 2023). فعال‌سازی با اسید با تاثیر بر روی ساختمان بیوچارها باعث افزایش سطوح داخلی آن‌ها می‌شود که این امر ظرفیت جذب کربن‌های فعال تولیدی را برای جذب آلاینده‌ها افزایش می‌دهد. علاوه بر این شیمی سطح کربن‌های فعال نیز با توجه به نوع ماده فعال‌کننده تغییر می‌کند. وارد کردن بنیان فسفات (PO_4^{3-}) در سطوح بیوچارها توسط اسید فسفریک طی فرایند فعال‌سازی باعث جذب زیاد یون‌های فلزی در اثر نیروی الکترواستاتیکی می‌شود. به‌علاوه ایجاد سطح داخلی گسترده این ویژگی را تشدید می‌کند. بنابراین فعال‌سازی، افزایش سطح داخلی و افزایش بنیان‌های عاملی سطحی را توأم با بیوچارها اضافه می‌کند. به‌همین دلیل کربن‌های فعال تولیدی به‌مراتب توانایی جذب یون‌های فلزی بیشتری در مقایسه با بیوچارها دارند (Shao et al., 2024; Han et al., 2024). بیوچارهای فعال شده به‌دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، سطح ویژه و تخلخل بالا، داشتن گروه‌های عاملی کربوکسیل (-COOH)، هیدروکسیل (-OH) و فسفردار (P-O-P، P-O-C و P=O، P=OOH) قوی و فراوان و همچنین تشکیل منافذ ریز از طریق قرار دادن پیوند P-O-P در داخل شبکه کربن طی فرایند فعال‌سازی با اسید فسفریک که منجر به تورم و تقویت فرم آمورف و برهم زدن شبکه ساختار کربن و افزایش نگهداری کربن نسبت به بیوچار معمولی می‌توانند به‌وسیله مکانیسم‌های جذب و کمپلکس سطحی بین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، جذب به درون منافذ بیوچار (جذب فیزیکی) و تشکیل رسوب مانند سرب-فسفات-سلیکات ($5PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$) و رسوب هیدروکسی پیرومورفیت ($Pb_5(PO_4)_3(OH)$) باعث غیرمتحرک کردن و کاهش

زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک و در نتیجه کاهش جذب توسط گیاه نسبت به تیمارهای بیوچار معمولی شوند (Shao et al., 2024; Daffalla, 2023; Lu et al., 2021; Akhil et al., 2021; Zhao et al., 2017) و همکاران (2016) گزارش کردند که افزودن بیوچار به یک خاک آلوده باعث غیرمتحرک شدن فلزات سرب، کادمیوم و روی به دلیل افزایش بارهای منفی وابسته به pH در اثر افزایش pH خاک و جذب الکتریکی سطح بیوچار با کاتیون‌های مثبت می‌شود. درحالی‌که دلیل تحرک بالای مس و آرسنیک در محلول خاک را به ترتیب بالا بودن میزان کربن آلی محلول و تشکیل کمپلکس‌های محلول مس با این مواد و بسته شدن منافذ بیوچار توسط کربن آلی محلول و دفع الکتریکی بین آنیون‌های آرسنیک و سطح بیوچار بیان کردند. Cha و همکاران (2016) گزارش کردند بیوچارهای فعال شده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی، سطح ویژه و تخلخل بیش‌تری نسبت به بیوچارهای فعال نشده دارند. سطح ویژه به‌طور معنی‌داری بر روی جذب فلزات سنگین به‌وسیله بیوچار فعال شده تأثیر می‌گذارد. معمولاً بیش‌ترین جذب فلزات سنگین توسط بیوچار غیرفعال تولید شده در دمای پیرولیز بالا صورت می‌گیرد. این نتایج مشابه با یافته‌های آن-ها بود (جدول ۴ و ۵).

Zhou و همکاران (2017) گزارش کردند که که سطوح مختلف اسید فسفریک تأثیر بالایی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب مانند درجه کربونیزاسیون، میزان pH، مقدار گروه‌های عاملی سطحی و متعاقب آن تأثیر بر مکانیسم جذب فلزات سنگین کاتیونی روی سطح بیوچار دارد. نتایج نشان داد که بیوچار فعال تهیه شده به‌وسیله اسید فسفریک با غلظت بالا، بالاترین درجه کربونیزاسیون، کم‌ترین میزان pH و گروه‌های عاملی اسیدی کمتری دارد، درحالی‌که میزان پایین غلظت اسید فسفریک نمی‌تواند واکنش‌های تخریب را به‌طور کامل انجام دهد و در نتیجه مقدار بیش‌تری گروه‌های حاوی اکسیژن در بین موکلول‌ها قفل شده است که نمی‌تواند در فرآیند جذب شرکت کند. همچنین بیان کردند که بهترین درصد تلقیح بیوچار با اسید فسفریک میزان ۳۰ درصد تلقیح می‌باشد، که بهترین خصوصیت جذب فلزات سنگین را از خود نشان داد. همچنین آنان گزارش کردند که این مقدار جذب بالای فلزات سنگین توسط بیوچار فعال به دلیل مقدار بالای گروه‌های عاملی اسیدی روی سطح بیوچار و مکانیسم‌های جذب شامل ترکیبی از کمپلکس-های سطحی، تبادل کاتیونی و رسوب می‌باشد بیوچار فعال شده یا به عبارت دیگر کربن فعال نیز توانایی بالایی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک و کاهش جذب آن‌ها توسط گیاه دارد. گزارش شده است که کاربرد بیوچار و بیوچار اصلاح شده با اسید فسفریک منجر به کاهش زیست‌فراهی فلزات سنگین در خاک و گیاه و همچنین افزایش وزن زیست‌توده گیاهی شد. تشکیل رسوبات فسفوری و کربناتی، جذب سطحی و فیزیکی فلزات سنگین با گروه‌های عاملی سطحی و منافذ بیوچار و بیوچار اصلاح شده علت این امر بیان گردید (Ahmad et al., 2018).

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج این پژوهش کاربرد بیوچار و کربن فعال سبب کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) غلظت قابل جذب فلزات سنگین در خاک مورد مطالعه شد. بیش‌ترین کاهش غلظت فلزات سنگین در خاک و گیاه مربوط به تیمارهای کربن فعال حاصل از بیوچارهای تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و فعال‌سازی در همین دما و در سطح مصرف ۱۰ درصد بود. کاربرد بیوچار و کربن فعال موجب بهبود خصوصیات شیمیایی خاک از جمله افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق افزایش pH و میزان بارهای منفی، افزایش سطح ویژه و افزایش گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار و فسفردار در خاک و در نهایت غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک از طریق فرآیندهای رسوب، جذب سطحی، تشکیل کمپلکس‌های درون و برون کره‌ای و جذب فیزیکی گردید. با تولید و فعال‌سازی بیوچار در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس توسط اسید فسفریک ۲۰ درصد گروه‌های عاملی سطحی، سطح ویژه و میزان کربن آروماتیک افزایش و آن را به یک کربن فعال با راندمان جذب بالا برای فلزات سنگین در خاک تبدیل کرد. همچنین این نتایج نشان داد که وقوع سیکل‌های تر و خشک شدن جهت وقوع فرآیندهای جذب و تبادلی بین فلز، جاذب و سایر اجزای معدنی خاک جهت مطالعه رفتار جاذب در خاک لازم و ضروری می‌باشد.

منابع

ماله میر چگینی، م.، گلچین، احمد، خادم مقدم ایگده لو، و مروج، کامران. (۱۳۹۹ الف). تأثیر دمای گرماکافت و نوع ضایعات آلی بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی بیوچارهای تولیدی. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۰ (۳)، ۵۹۳-۵۷۵.

ماله میر چگینی، م.، گلچین، احمد، خادم مقدم ایگده لو، و مروج، کامران. (۱۳۹۹ ب). مقایسه تأثیر دماهای گرماکافت و مواد فعال ساز بر ویژگی بیوچارهای اصلاح شده. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۱ (۹)، ۲۴۱۵-۲۴۰۵.

References

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D. and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ahmad, M., Usman, A. R., Al-Faraj, A. S., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M. I. (2018). Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere*, 194, 327-339.
- Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D. V. N., Arun, J., & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2261-2297.
- Amini, M., Afyuni, M., Khademi, H., Abbaspour, K. C. and Schulin, R. (2005). Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of Central Iran. *Science of the Total Environment*, 347(1): 64-77.
- Bandara, T., Franks, A., Xu, J., Bolan, N., Wang, H., & Tang, C. (2020). Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(9), 903-978.
- Boostani, H.R., Hardie, A.G., Najafi-Ghiri, M., Zare, M., 2022. Chemical speciation and release kinetics of Ni in a Ni-contaminated calcareous soil as affected by organic waste biochars and soil moisture regime. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-15.
- Boudra, T., Papadimou, S. G., & Golia, E. E. (2023). The use of biochar in the remediation of Pb, Cd, and Cu-contaminated soils. The Impact of biochar feedstock and preparation conditions on its remediation capacity. *Land*, 12(2), 383.
- Bremner, J. M., & Mulvaney, C. (1982). Nitrogen—total. *Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 595-624.
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., and Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15.
- Daffalla, S. (2023). Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Palm Leaf-Derived Biochar: Kinetic and Isothermal Studies. *Separations*, 10(4), 260.
- Demirbas, A. and Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources*, 24(5), 471-482.
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical methods*, 5, 383-411.
- Han, Y., Yin, Y., Zhang, H., Sun, S., Huang, Z., Deng, Y., & Bao, L. (2024). Adsorption Effect of Phosphate Modified Grape Branch Biochar on Cd²⁺. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 12(4), 59-77.
- He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P. C., & Xu, J. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental pollution*, 252, 846-855.
- Helmke, P. A., & Sparks, D. L. (1996). Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 5, 551-574.
- Hu, N., Luo, Y., Wu, L. and Song, J. (2007). A field lysimeter study of heavy metal movement down the profile of soils with multiple metal pollution during chelate-enhanced phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 9(4): 257-268.
- Hutton, M., & De Meeus, C. (2001). Analysis and conclusions from Member States' Assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers. *European Commission-Enterprise DG, Brussels, Belgium*.
- Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., ... & Cao, X. (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433.

- ISO 11466, (1995), Soil quality, Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia. International Organization for Standardization. Genf, Schweiz.
- Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36-46.
- Kim, S., Shon, H., & Ngo, H. (2010). Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 344-349.
- Kloss, S., Zehetner, F., Buecker, J., Oburger, E., Wenzel, W. W., Enders, A., Lehmann, J., & Soja, G. (2015). Trace element biogeochemistry in the soil-water-plant system of a temperate agricultural soil amended with different biochars. *Environmental Science & Pollution Research*, 22, 4513-4526.
- Kołodzyńska, D., Krukowska, J., and Thomas, P. (2017). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, 307, 353-363.
- Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., & Luo, Y. (2017). Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere*, 181, 281-288.
- Liang, M., Lu, L., He, H., Li, J., Zhu, Z., & Zhu, Y. (2021). Applications of biochar and modified biochar in heavy metal contaminated soil: A descriptive review. *Sustainability*, 13(24), 14041.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Lu, Z., Zhang, H., Shahab, A., Zhang, K., Zeng, H., Bacha, A. U. R., ... & Ullah, H. (2021). Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing Eucalyptus as a precursor. *Journal of Cleaner Production*, 303, 127046.
- Murtaza, G., Ahmed, Z., Eldin, S. M., Ali, I., Usman, M., Iqbal, R., ... & Tariq, A. (2023). Biochar as a green sorbent for remediation of polluted soils and associated toxicity risks: a critical review. *Separations*, 10(3), 197.
- Nelson, D. W. and L. E. Sommers. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. PP. 961-1010. In: Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
- Page, A. L. (1982). Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.
- Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and soil*, 348, 439-451.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., & Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution*, 229, 846-853.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., & Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars. *Environmental Pollution*, 229, 846-853.
- Rhoades, J. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 417-435.
- Sajjadi, B., Zubatiuk, T., Leszczynska, D., Leszczynski, J., & Chen, W. Y. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(7), 777-815.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., & Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462(1), 59-72.
- Shao, M., Ding, Z. C., Yang, Y. Z., Zhang, Z. P., & Wan, Y. S. (2024). Phosphoric acid-modified biochar enhances electrokinetic in situ leaching technology to remediate Pb²⁺ contaminated soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-12.
- Shi, W. Y., Shao, H. B., Li, H., Shao, M. A., & Du, S. (2009). Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 1-6.
- Tang, L., Yu, J., Pang, Y., Zeng, G., Deng, Y., Wang, J., ... & Feng, H. (2018). Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*, 336, 160-169.

- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 475-490.
- Timofeev, I., Kosheleva, N., & Kasimov, N. (2018). Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment. *Science of the total environment*, 642, 63-76
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191-215.
- Wang, B., Gao, B., & Fang, J. (2017). Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical reviews in environmental science and technology*, 47(22), 2158-2207.
- Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. J. B. R. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology reports*, 28, e00570.
- Yang, X., Zhang, S., Ju, M., & Liu, L. (2019). Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. *Applied Sciences*, 9(7), 1365.
- Zeng, X. Y., Wang, Y., Li, R. X., Cao, H. L., Li, Y. F., & Lü, J. (2022). Impacts of temperatures and phosphoric-acid modification to the physicochemical properties of biochar for excellent sulfadiazine adsorption. *Biochar*, 4(1), 14.
- Zhang, H., Shao, J., Zhang, S., Zhang, X., & Chen, H. (2020). Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil. *Journal of hazardous materials*, 390, 121349.
- Zhang, X., Zhao, B., Liu, H., Zhao, Y., & Li, L. (2022). Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102288.
- Zhao, L., Zheng, W., Mašek, O., Chen, X., Gu, B., Sharma, B. K., and Cao, X. (2017). Roles of phosphoric acid in biochar formation: synchronously improving carbon retention and sorption capacity. *Journal of environmental quality*, 46(2), 393-401
- Zhou, N., Chen, H., Feng, Q., Yao, D., Chen, H., Wang, H. and Lu, X. (2017). Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb (II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. *Journal of Cleaner Production*, 165, 221-230.
- Zolfaghari, G., Atash, Z. A. S., & Sazgar, A. (2018). Baseline heavy metals in plant species from some industrial and rural areas: Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment. *MethodsX*, 5, 43-60.

Evaluating the Immediate Application of Various Biochar-Based Adsorbents for Immobilizing Lead and Cadmium in a Heavy Metal-Contaminated Soil

Mohammad Maleh Mir Chegini^{1*}, Ahmad Golchin², Mohammad Babaakbari Sari², Akbar Hasani², Parisa Alamdari²

- 1- PhD student at zanjan university and expert in soil fertility and plant nutrition research at the rudbar olive research station, agricultural and natural resources research and education center of guilan province (mohamadmc71@gmail.com)
- 2- Faculty members, department of soil science and engineering, faculty of agriculture, university of zanjan, zanjan, iran

Abstract

Biochar and activated carbon are carbon-rich organic materials produced through pyrolysis. Heavy metals are persistent soil pollutants that threaten environmental and human health. This study investigated the immediate effects of wheat straw, almond shells, walnut shells, six types of biochar produced from these materials at pyrolysis temperatures of 300°C and 500°C (with a residence time of two hours), and six types of activated carbon derived from biochar (chemically activated with 20% phosphoric acid (w/w) at activation temperatures of 300°C and 500°C for two hours) on the availability of lead (Pb) and cadmium (Cd) in a dried contaminated soil. mean comparisons at a 5% significance level ($P < 0.05$) revealed that the application of biochar and activated carbon significantly influenced the immobilization and reduction of bioavailable heavy metal concentrations. This was achieved through processes such as precipitation,

surface adsorption, inner- and outer-sphere complexation, and physical adsorption, mediated by increased cation exchange capacity (CEC), pH, negative surface charges, porosity, specific surface area, and functional groups in the soil. the lowest DTPA-extractable Pb and Cd concentrations were observed in treatments with activated carbon derived from wheat straw and almond shell biochars produced at 500°C (applied at 10%), recording values of 18.93 mg/kg and 11.5 mg/kg, respectively. These treatments reduced DTPA-extractable heavy metal concentrations by 93.60% (Pb) and 57.40% (Cd) compared to the control. the findings demonstrate that activated carbon can serve as an efficient and sustainable method for remediating heavy metal-contaminated soils and enhancing plant growth.

Keywords: DTPA extractant, Wetting-drying cycle, Activated carbon, Biochar, Adsorption, Surface functional groups.