Archive Of SID

مجله پژوهش علف‌های هرز
جلد ۷، شماره ۱، ۱۳۹۴
صفحات ۲۰-۱

مروری بر تأثیر بیوچار در جذب و آبشویی علف‌کش‌ها

The Effects of Biocahr on Sorption and Leaching of Herbicides: A review

امید الستی[۱*]، جاوید قرخلو[۲]

چکیده:

افزایش تقاضا و نیاز جهانی برای تأمین انرژی، با توجه به کاهش منابع تجدید ناپذیر، در شرایط حاضر امری ضروری به نظر می‌رسد. زیست‌توده‌ها طی فرآیند پیرولیز توانایی تبدیل‌شدن به انرژی‌های زیستی (بیوچار)، به‌عنوان منابع تجدید پذیر انرژی را دارا می‌باشند. بیوچار به‌عنوان ابزاری در جهت ترسیب کربن، کاهش گازهای گلخانه‌ای، انرژی تجدید پذیر، بهبود ساختار و حاصلخیزی خاک شناخته می‌شود. مطالعات کمتری بر روی مزایای زراعی و کیفی آن صورت پذیرفته است. میزان جذب مواد شیمیایی کاربردی در کشاورزی و خطر آلودگی منابع آب زیرزمینی به‌وسیله آن‌ها، از موارد مهم در تمام سطوح زیستی به‌حساب می‌آید. علف‌کش‌ها از موارد پرکاربرد در زراعت به‌حساب می‌آیند که می‌توانند با نفوذ به لایه‌های زیرین خاک و نشت به منابع آب زیرزمینی، خطرات جبران‌ناپذیری را بر روی زندگی موجودات زنده ایجاد نمایند. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار در خاک‌های زراعی تا حدودی می‌تواند باعث افزایش جذب و نیز کاهش آبشویی علف‌کش‌ها شود. لذا مطالعات بیشتر بر روی تأثیر بیوچارهای گوناگون، می‌تواند راهکارهای مناسبی را به‌منظور کاهش آلودگی این مواد شیمیایی ارائه نماید.

واژه‌های کلیدی: زغال زیستی، پسماند، پیرولیز، مواد شیمیایی

مقدمه

خطرهای متعددی نظیر تغییر اقلیم، فقر غذایی به دلیل کاهش تولیدات کشاورزی، فقدان آب، کمبود کودها و نیز وجود تلاطم در شرایط اجتماعی و سیاسی، شرایط زندگی در مناطق مختلف دنیا را تحت تأثیر خود قرار داده‌اند. راه‌حل‌های کاربردی جهت کاهش آسیب‌های فوق در کشاورزی، مستلزم اجرای برنامه‌های منطقه‌ای و در پی آن تهیه الگوهای جهانی برای این منظور می‌باشند. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود شرایط پایدار و مدیریت محیط‌زیست، استفاده از انرژی‌های تجدیدشونده به‌منظور بهره‌وری و ثبات بیشتر از محیط‌زیست می‌باشد، در این میان تولید

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۲۷

۱- دانشجوی دکتری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
۲- عضو هیات علمی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
*- نویسنده مسئول E-mail: o.alasti@gmail.com

www.SID.ir

Archive Of SID

بیوچار (زغال زیستی) از زیست‌توده‌های موجود در طبیعت و نیز کاربرد آن در زیست‌بوم‌های کشاورزی، می‌تواند به‌عنوان راهکاری مناسب برای به حداقل رساندن فشار به محیط پیرامون ما به کار گرفته شود (Lehmann *et al.*, 2009).

در اکثر منابع علمی، بیوچار محصول فرآیند تجزیه گرمایی مواد آلی، تحت شرایط محدودیت و یا عدم حضور اکسیژن و در معرض دماهای نسبی بالا (اغلب کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) در نظر گرفته می‌شود (Lorenz and Lal, 2014). اغلب مواد آلی و پسماندهایی مثل فاضلاب زراعی، فاضلاب کارخانه‌های کشاورزی، فاضلاب شهری، کود حیوانی، جلبک‌های آبی، گیاهان آبی و غیره می‌توانند به‌صورت بالقوه، جزء مواد خام موردنیاز به‌منظور تولید بیوچار مورداستفاده قرار گیرند (Woolf *et al.*, 2010).

استفاده از بیوچار در علوم کشاورزی به‌عنوان اصلاح‌کننده خاک پیشینه زیادی داشته و مفهومی جدید به‌حساب نمی‌آید. برای مثال کاربرد هدفمند جمعیت سرخپوست در حوزه آمازون از زغال و بقایای سوزانده شده در زمین‌های تحت استفاده آن‌ها، طی قرن‌های گذشته باعث پدیدار شدن زمین‌های حاصلخیزی تحت عنوان زمین‌های سیاه (*Terra preta*) گردیده است، میانگین حضور کربن از بیوچار مدفون‌شده در خاک این منطقه، به‌احتمال فراوان حداقل به ۱۰۰۰ سال یا حتی زمان بیشتری می‌رسد (Sohi *et al.*, 2010). این بررسی‌ها نشان داده است که باوجود خاک‌های غیر حاصلخیز، اما به دلیل غنی بودن خاک سیاه، کشاورزی نیمه فشرده در این مناطق طی قرن‌ها صورت پذیرفته است.

کاربرد بیوچار در مدیریت محیط‌زیست در جهت بهبود ساختمان خاک (Steiner *et al.*, 2007)، مدیریت پسماندها (Borchard *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2011)، کاهش خطر تغییر اقلیم (Lal, 2011; Macdonald *et al.*, 2014) و تولید انرژی می‌باشد که هرکدام از این عوامل به‌صورت مجزا و یا ترکیبی از یکدیگر، باعث سود بری اجتماعی - اقتصادی در هر منطقه می‌گردند (Spokas *et al.*, 2012).

مطالعات نشان داده است که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوچار به نوع ماده خام کاربردی و نیز شرایط شیمیایی- حرارتی (شکل ۱) تشکیل بیوچار بستگی دارد (Lehman, 2007).

بیوچار به‌عنوان ماده الحاقی به خاک، توانایی تحریک میکروارگانیسم‌های مفید خاک (Warnock *et al.*, 2007; Lehmann *et al.*, 2009)، تأثیر مثبت بر کارایی مصرف منابع و نهاده‌های کشاورزی و عملکرد گیاهان زراعی (به دلیل چگالی سطحی بالا و میزان سطح ظاهری بیشتر در بهبود راندمان تولیدات زراعی) (Smith *et al.*, 2010; Chan *et al.*, 2008)، کاهش هدر رفت نیتروژن (دنیتریفیکاسیون) و در نتیجه جذب بیشتر نیتروژن (Van Zwieten *et al.*, 2010) را دارا بوده و نیز در القای مکانیسم‌های دفاعی به‌وسیله افزایش فعالیت میکروارگانیزم‌ها و یا جذب بیشتر آفت‌کش‌ها برای مبارزه با بیماری‌های گیاهی می‌تواند مفید واقع شود (Graber *et al.*, 2012; Atkinson *et al.*, 2010).

www.SID.ir

Archive Of SID

جذب و آبشویی مواد شیمیایی کشاورزی

سرنوشت (از لحاظ آبشویی و نرخ جذب این مواد) و میزان اثربخشی آفت‌کش‌ها یا علف‌کش‌ها، به‌شدت تحت تأثیر واکنش و میزان توانایی در نگهداری آن‌ها، توسط اجزای خاک و مواد آلی آن می‌باشند. مولکول‌های نهاده‌های شیمیایی توانایی اتصال و جدا شدن از محلول خاک را از طریق جذب و یا اتصال به سطوح مواد آلی و اجزای خاک (رونشینی[1]) یا حرکت به سمت ماتریک خاک (جذب داخلی[2]) را دارا هستند. به دلیل عدم تفکیک در بیشتر آزمایش‌ها بین دو نوع جذب فوق، به هر دو نوع آن فرآیند جذب اطلاق می‌گردد (Kookana *et al.*, 2011). جذب، نفوذ و تأثیرگذاری مواد شیمیایی در کشاورزی، از فرآیندهای کنترل‌کننده اصلی در تأثیر و نیز میزان آبشویی آلودگی‌ها به سطوح پایینی خاک محسوب می‌شوند. فرآیندهای شیمیایی، فتوشیمیایی و یا زیستی، مسئول تجزیه مولکول‌های آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها به شمار می‌آیند (Thorstensen and Lode, 2001).

تعیین میزان جذب، به‌وسیله خصوصیات ماده شیمیایی موردنظر شامل: حلالیت در آب، pH، ضریب انتشار، ضریب تقسیم اوکتانول/ آب و عوامل دیگر صورت می‌گیرد که بررسی این عوامل می‌توانند به توصیف واکنش این مواد شیمیایی مصرفی در محیط، کمک شایانی کند. میزان جذب مواد شیمیایی همچنین به خصوصیات خاک مانند میزان آب، مواد آلی، رس، شن و میزان اکسیژن آن بستگی دارد (Wauchope *et al.*, 2002). فعالیت‌های کشاورزی که در جهت بهبود محتوای مواد آلی خاک صورت می‌پذیرند، اغلب باعث نگهداری مواد شیمیایی و جذب بیشتر می‌شوند (Lehmann *et al.*, 2009).

زغال از زمان‌های قدیم به‌منظور دفع ناخالصی‌ها از سیستم‌های آبی کاربرد داشته است (Ippolito *et al.*, 2012b). لذا در شرایط حاضر، بررسی‌ها بر روی پتانسیل عمل بیوچار به‌عنوان ابزاری برای جذب فلزات سنگین و آلاینده‌های شیمیایی در کشاورزی کاربرد دارند.

توانایی بیوچارها در جذب آلاینده‌ها و مواد شیمیایی در کشاورزی از ابعاد زراعی و زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. ساختمان دارای منافذ ریز و سطح مقطع بالا در اغلب بیوچارها، نقش اساسی در فرآیندهای موجود در خاک ایفا می‌کنند. با توجه به نوع بیوچار کاربردی، تغییرات در خصوصیات خاک با توجه به کاربرد آن، می‌تواند بر روی نرخ، راندمان و سرنوشت نهاده‌های شیمیایی در خاک، برای مدیریت زراعی تأثیرگذار باشد.

بیوچار با جذب سیالات و نیز مواد ریز، آب عبور کرده از خود را تصفیه نموده و باعث کاهش آبشویی و در نتیجه باعث افزایش راندمان استفاده از نهاده‌های شیمیایی به‌کاربرده شده در خاک می‌شود. با بهبود زهکشی و هواگیری، بیوچار می‌تواند باعث افت خطرهای حاصل از غرقاب، مثل اسیدی شدن خاک شود (Kasozi *et al.*, 2010).

بیوچار به‌وسیله توانایی در جذب و خنثی‌سازی بالای خود در مواجهه با ترکیبات آسیب‌زا مثل آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، هیدروکربن‌های حلقوی، عناصر بالقوه سمی، کاهش میزان آلودگی و خطر غنی شدن آب‌ها[3]، می‌تواند در بسیاری از موارد مسائل زیست‌محیطی مفید و مؤثر واقع شود (Beesley *et al.*, 2011; Spokas *et al.*, 2009; Ahmad *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2012).

جذب آلاینده‌های حلقوی به بیوچارها به‌وسیله برهم‌کنش، الکترون دهنده‌ها و گیرنده‌های π-π،

[1] Adsorption
[2] Absorption
[3] Eutrophication

www.SID.ir

Archive Of SID

مکانیسم پر شدن خلل و فرج و نیز فعل‌وانفعالات آب‌گریزی صورت می‌پذیرند (Wang *et al.*, 2007; Sohi *et al.*, 2010).

در کشور ما بسیاری از نقاط با آبشویی علف‌کش‌ها در مزارع مختلف خسارت غیرقابل جبرانی را بر روی سلامت محیط‌زیست می‌گذارند. آلودگی منابع آب زیرزمینی می‌تواند بستری را برای پدیدار شدن بیماری‌های گوناگون در موجودات زنده پدیدار نماید. لذا این بخش از مطالعه به بررسی جذب و آبشویی علف‌کش‌های کاربردی در مزارع و تأثیر بیوچار بر روی این فرآیندها در خاک، تخصیص داده‌شده است.

مطالعات نشان داده است که اختلاط بیوچار با خاک، باعث جذب بیشتر علف‌کش‌ها شده است (Yu *et al.*, 2009). کنترل علف‌های هرز در خاک‌های اصلاح‌شده با بیوچار، می‌تواند با سختی صورت پذیرد، زیرا احتمال می‌رود تأثیر علف‌کش‌های خاک مصرف، به دلیل جذب توسط بیوچار کاهش یابد، اما این موضوع با توجه به کاهش در نفوذ و آلودگی شیمیایی منابع زیرزمینی می‌تواند نقشی تعدیل‌کننده داشته باشد (De Melo Carvalho *et al.*, 2014).

بررسی تأثیر کاربرد بیوچار در جذب و آبشویی علف‌کش‌ها

معادلات جذب علف‌کش‌ها

جذب هر علف‌کش و به‌طورکلی آفت‌کش مهم‌ترین فرآیند در تعیین سرنوشت کاربردی آن در خاک به شمار می‌رود. مکانیسم جذب در خاک به‌وسیله ثابت تفکیک K_f (نسبت غلظت آفت‌کش در فاز جامد به غلظت آن در فاز مایع (تحت شرایط تعادلی)) تعیین می‌گردد (Wauchope *et al.*, 2002).

ایزوترم جذب ترکیبات آلی در خاک یا خاک تیمار شده، معمولاً به‌وسیله برازش آن به‌وسیله مدل فروندلیش (۱۹۲۶) مشخص می‌شود (Calvet, 1989):

$$Log\ Q_e = Log\ K_f + n\ Log\ C_e$$

یا

$$Q_e = K_F\, C_e^{\,n}$$

در این معادله Q_e غلظت علف‌کش جذب‌شده، C_e غلظت تعادلی فاز مایع، K_f ضریب کارایی فروندلیش و n توان فروندلیش (تعیین میزان غیرخطی بودن ایزوترم) در نظر گرفته می‌شوند. هنگامی‌که میزان n به عدد ۱ برسد، مدل فروندلیش به سمت معادله خطی میل می‌کند. میزان K_f بالا (بالاتر از ۱۰۰) به این موضوع اشاره می‌کند که میزان بالای ماده شیمیایی در محلول به‌وسیله فاز جامد جذب‌شده و مقدار کمی از ماده شیمیایی باقیمانده در محلول خاک را دارا می‌باشد

همچنین می‌توان ایزوترم جذب را به‌وسیله مدل لانگمویر (۱۹۱۶) برازش داد، اما در تعریف این مدل، سطح جاذب دارای مکان‌های محدودی برای جذب بوده و انرژی جذب‌کنندگی در تمام سطوح، یکسان در نظر گرفته می‌شود:

$$q = K_l\, C_e / 1 + b\, C_e$$

در این معادله q میزان آفت‌کش جذب‌شده در واحد وزن خاک، C_e غلظت تعادلی علف‌کش در محلول خاک، K_l ظرفیت جذب لانگمویر و b ضریب کشش لانگمویر می‌باشند.

لذا به‌منظور بررسی میزان جذب و ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک و تعیین نرخ آبشویی آن‌ها، در مطالعات اغلب از معادله جذب فروندلیش استفاده می‌شود (Yu *et al.*, 2009; Cao *et al.*, 2009).

www.SID.ir

Archive Of SID

تأثیر دمای پیرولیز بر میزان ماندگاری علف‌کش‌ها در بیوچار

با توجه به دمای پیرولیز در تولید بیوچارهای گوناگون، می‌توان آن‌ها را نسبت به درجه کربنی شدن، سطح ظاهری، میزان حلقوی بودن و مکانیسم‌های جذب و دفع خود، بر اساس اجزای کربنی و غیر کربنی آن طبقه‌بندی نمود (Atkinson *et al.*, 2010).

نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که با توجه به دماهای بالاتر در تولید بیوچار، محصول تولیدی به دلیل دارا بودن منافذ ریزتر و سطح مخصوص ظاهری بالاتر، جذب علف‌کش‌ها در آن‌ها بهتر صورت می‌پذیرد (Hao *et al.*, 2013).

سطح مخصوص ظاهری[1] (SSA)، ساختار حلقوی و دارا بودن منافذ ریز، یکی از دلایل مهم در توانایی جذب بالای بیوچارها می‌باشند (شکل ۲). میزان توانایی در جذب علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در خاک، با افزایش میزان حلقوی بودن مواد آلی خاک بهبود پیدا می‌کند. یانگ و همکاران (Yang *et al.*, 2010) تأثیر دما بر روی تولید بیوچارها از مواد خام آن‌ها، به‌منظور افزایش کارایی را با اهمیت‌تر معرفی کردند.

گزارش‌های دیگر نیز نشان داد که ماندگاری و میزان جذب علف‌کش دیورون در بیوچار تولیدشده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با بیوچار دمای پیرولیز ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، بیشتر می‌باشد (Yu *et al.*, 2006).

جذب علف‌کش‌های مختلف و کاربرد بیوچار

در آزمایشی تأثیر دو نوع بیوچار (تراشه‌های چوب و کاه و کلش با دماهای پیرولیز ۷۲۵ درجه سانتی‌گراد) بر روی دو نوع خاک لومی شنی و نیز شنی به ترتیب در غلظت‌های ۳/۵ گرم بر ۱۰۰ گرم خاک شنی و ۴/۱ گرم بر ۱۰۰ گرم خاک لومی شنی یا در مقیاس ۵۰ تن در هکتار در هر مزرعه برای دو نوع خاک، به‌منظور بررسی تجزیه MCPA صورت پذیرفته است (Muter *et al.*, 2014).

۴-کلرو ۲-متیل فنوکسی استیک اسید (MCPA) از گروه فنوکسی‌ها، علف‌کشی هورمونی، سیستمیک و انتخابی است که توسط برگ‌ها و ریشه‌های گیاهی جذب و برای کنترل علف‌های هرز یک‌ساله و دوساله در غلات و باریک برگ‌ها کاربرد دارد. این علف‌کش بیش از ۲۰۰۰ تن از این علف‌کش در اروپای غربی هرساله استفاده می‌شود (Bojanowska-Czajka *et al.*, 2007).

به دلیل متحرک بودن در خاک، پتانسیل زیادی در آلوده کردن آب‌های زیرزمینی دارد (Hiller *et al.*, 2010). آزمایش‌ها بر روی شناسایی وجود این علف‌کش در برکه‌ها، رودخانه‌ها و نیز آب‌های زیرزمینی صورت گرفته است و تائید بر وجود آن در این آب‌ها داشته‌اند (Comoretto *et al.*, 2007). اضافه کردن بیوچار به خاک، تأثیر چشمگیری بر تجزیه، دفع، آبشویی و جذب MCPA در گیاهان می‌گذارد که این موضوع می‌تواند در کاهش اثرات نامطلوب زیست‌محیطی باقیمانده این نوع علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها نقش فوری ایفا کند (Tatarková *et al.*, 2013). آبشویی MCPA به درون آب‌های زیرزمینی، همبستگی مثبتی با میزان کل کربن آلی خاک و نیز همبستگی منفی با pH خاک دارا می‌باشد (Yu *et al.*, 2011). جذب MCPA در حضور یون‌های فسفات و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم کاهش می‌یابد (Hiller *et al.*, 2012).

خصوصیات جذبی بیوچار برای ترکیبات آلی آب‌گریز همانند آلاینده‌های حلقوی بستگی به نسبت کربنی و غیر کربنی شده میزان سطح و حجم آن‌ها دارد (Chen *et al.*, 2008a).

[1] Specific Surface Area

www.SID.ir

Archive Of SID

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در خاک‌های شنی با کاربرد بیوچار کاه و کلش، میزان ماندگاری MCPA در خاک بعد از ۳۷ و سپس ۱۰۰ روز، در مقایسه با بیوچار تراشه‌های چوب بیشتر می‌باشد، همچنین میزان MCPA در خاک‌های بدون تیمار بیوچار به‌صورت معناداری ناچیز بوده است (شکل ۳).

نتایج آزمایش‌های گوناگون در خاک‌ها نشان داده است که بیشترین میزان EC و کندترین تجزیه MCPA در خاک‌های شنی حاوی علف‌کش و بیوچار (کاه و کلش) اتفاق می‌افتد. موتر و همکاران (Muter *et al.*, 2014) گزارش کردند که میزان نیمه‌عمر MCPA در خاک‌های لومی شنی و نیز شنی با کاربرد بیوچار افزایش پیداکرده است. تغییرات در تجزیه MCPA در خاک به نوع خاک و بیوچار نسبت داده‌شده است که نقش کند کنندگی در فرآیند تجزیه MCPA ایفا می‌کنند.

بررسی‌های دیگر در همین مطالعه نشان داد که طی جوانه‌زنی، طول ریشه‌چه و ساقه‌چه با توجه به کاربرد علف‌کش موردنظر در خاک‌های شنی حاوی بیوچار کاه و کلش کاهش معناداری پیدا کرده است. همچنین کند شدن تجزیه MCPA در هر دو نوع خاک تحت تیمار بیوچار مشاهده گردیده است (شکل ۴).

جذب علف‌کش‌های قابل یونیزه شدن مثل MCPA معمولاً با افزایش pH کاهش می‌یابد. قابلیت حل شدن در ترکیبات قابل یونیزه شدن به pH وابسته می‌باشد. حضور بیوچار تولیدی از کاه و کلش در خاک‌های شنی افزایش معنی‌داری را در طول ماندگاری MCPA تحت شرایط مطالعه فوق از خود نشان داد (Muter *et al.*, 2014).

مطالعه دیگری بر روی تأثیر بیوچارهای تولیدی از مواد خام مختلف بر روی میزان جذب و آبشویی علف‌کش‌های MCPA و فلومتیورون نشان داده است که کمترین میزان آبشویی در خاک‌های حاوی بیوچارهای با سطح ظاهری بالاتر (دمای پیرولیز ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده شده است (Cabrera *et al.*, 2011). همچنین در یک بررسی، از بیوچار درخت (*Eucaliptus dunni*)، بر روی میزان جذب علف‌کش ایزوپروتیورون (با نام تجاری پستانال[1]) استفاده شد. نتایج نشان داد که خاک منطقه وارویک در انگلستان با کاربرد ۱ تا ۲ در صد بیوچار توانایی بیشتری در جذب، کاهش تجزیه و دفع علف‌کش‌ها به منابع آب زیرزمینی از خود نشان می‌دهد (Sopeña *et al.*, 2012).

سیمازین (۲-کلرو ۴-بیس اتیل آمینو-تریازین) نیز علف کشی است که برای کنترل گراس‌های یک‌ساله و دوساله و علف‌های پهن‌برگ در زمین‌های زراعی کشت‌شده کاربرد دارد (Flores *et al.*, 2009). سیمازین یکی از علف‌کش‌های شناسایی‌شده است که تحت رواناب و آبشویی به‌عنوان آلاینده در آب‌های سطحی و زیرزمینی نمایان می‌شود (Power *et al.*, 1999). علف‌کش‌های گروه تریازین مثل سیمازین و آترازین می‌توانند همانند دهنده‌های الکترون π (π*) مثل ترکیبات حلقوی، نقش ایفا کنند، به دلیل اینکه علف‌کش‌های گروه تریازین می‌توانند نقش مکانیسم باند هیدروژنی دهنده و پذیرنده را در جذب به خاک، رسوبات و اجزای آلی خاک ایفا کنند (Chefetz *et al.*, 2004). تحقیقات نشان می‌دهد که وجود سیمازین در آب‌ها با اختلال در ترشح پرولاکتین در غدد هیپوتالاموس جانوران باعث کاهش فعالیت در غدد درون‌ریز می‌شوند. لذا این موضوع می‌تواند در درازمدت بر روی زندگی انسان‌ها و نیز جانوران مسئله‌ساز باشد. به دلیل خطرناک بودن این نوع از علف‌کش‌ها، راهکارهایی برای به حداقل رساندن این‌گونه نگرانی‌ها موردنیاز است. تولید بیوچار در

[1] Pestanal®

www.SID.ir

Archive Of SID

دماهای مختلف و استفاده از آن می‌تواند در بحث جذب و آبشویی این‌گونه آلاینده‌های آلی مهم باشد.

در تحقیق دیگری از معادله ایزوترم جذب فروندلیش در مطالعه خود برای بررسی میزان جذب علف‌کش سیمازین در بیوچار با دماهای مختلف (از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده کردند (Zhang *et al.*, 2011). نتایج آزمایشات در بررسی میزان جذب علف‌کش سیمازین در بیوچار تولیدشده در دماهای مختلف نشان داد که در تولید بیوچار طبق معادله ایزوترم فروندلیش با افزایش دما از ۱۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد جذب آلاینده‌های آلی توسط خاک افزایش پیداکرده است (شکل ۵).

نتایج این بررسی نیز حاکی از آن است که بیوچار تولیدی از کاه و کلش ذرت در دماهای بالاتر، توانایی جذب سیمازین بیشتری را در خود داشته و باعث کم شدن خطر آبشویی و هدر رفتن علف‌کش‌ها در خاک می‌شود (شکل ۶) (Zhang *et al.*, 2011).

آترازین (۶- کلرو – N- اتیل- 'N- (اتیل متیل) – ۱، ۳ و ۵ تریازین – ۲ و ۴ – دی آمین) نیز علف کشی از خانواده تریازین‌ها می‌باشد که وظیفه کنترل گراس‌های یک‌ساله و علف‌های پهن‌برگ را در مزارع ذرت بر عهده دارد (Kulikova *et al.*, 2003). این علف‌کش نیز از ترکیبات مخرب در فعالیت غدد برون‌ریز انسان‌ها و جانوران به‌حساب می‌آید (Lasserre *et al.*, 2009). به دلیل ایجاد رواناب و آبشویی در زمین‌های زراعی، غلظت بالایی از بقایای این علف‌کش در منابع آب زیرزمینی، رودخانه‌ها و برکه‌ها مشاهده شده است (Gerecke *et al.*, 2003).

مطالعه بر روی جذب آترازین به‌وسیله برخی ترکیبات آلی (اسید هیومیک، کربن سیاه و بیوچار تولیدی از چوب و فضولات حیوانی) کاربرد شده در خاک مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که بیوچار چوب و بقایای حیوانی باعث جذب بیشتر آترازین می‌شود و در نتیجه خطر آبشویی و رواناب این علف‌کش را در خاک نیز کاهش می‌دهد (Cao *et al.*, 2009; Kulikova *et al.*, 2003).

در بررسی صورت گرفته بر روی ساختار مولکولی بیوچار چوب ذرت و مکانیزم جذب آترازین مشخص گردید که بخش کربنی و غیر کربنی بیوچار در دماهای مختلف، مکانیسم‌های مختلفی را در فرآیند جذب از خود نشان می‌دهند. بدین‌صورت که بیوچار فوق در بخش کربنی خود، دارای مکانیسم جذب غیرخطی (دمای پیرولیز بالاتر) و در بیوچاری که قسمت‌های غیر کربنی بیشتری را دارا می‌باشند (دمای پیرولیز پایین‌تر) از ایزوترم خطی تبعیت می‌نمایند.

ایزوترم جذب آترازین در بیوچار تولیدی با دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد شکلی خطی دارد، درحالی‌که ایزوترم بیوچارهای تشکیل‌شده در دماهای پیرولیز ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای منحنی برازش غیرخطی و مقدار n (ضریب غیرخطی ایزوترم) آن‌ها بر مبنای معادله فروندلیش از ۰/۷۷ به ۰/۴۴ با بالا رفتن دمای پیرولیز تنزل یافته است (شکل ۷).

ایزوترم جذب معادله فروندلیش مطالعه فوق نشان می‌دهد، همبستگی منفی بین لگاریتم ضریب توزیع وابسته به غلظت ($\text{Log } K_{oc}$) و نسبت‌های H/C و (O+C)/C باعث بیان این موضوع می‌شود که حضور کربن‌های حلقوی، اتصالات پیوندی دهنده- گیرنده و ساختار آب‌گریز و پر از منافذ بیوچار، باعث جذب آترازین بیشتر و لذا آلودگی کمتر آب‌های زیرزمینی می‌شوند (شکل ۸). رابطه بین $\text{Log } K_{oc}$ و n در شکل (۸-a) نشان‌دهنده همبستگی منفی بین آن‌ها می‌باشد. در این آزمایش K_{oc} به‌عنوان ضریب نرمال کربن آلی در نظر گرفته‌شده است که به‌منظور مقایسه توانایی جذب بیوچارها در ۳ غلظت تعادلی (C_e) در مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ محلول آب خاک در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

$$K_{oc}\ (L/Kg\ OC) = Q_e/C_e\ f_{oc}$$

www.SID.ir

Archive Of SID

در معادله فوق Q_e غلظت جذب علف‌کش در بیوچار، C_e غلظت تعادلی علف‌کش در محلول آب خاک، f_{oc} میزان مواد آلی موجود در بیوچار می‌باشند. در شکل (۸- b) میزان n همبستگی مثبتی با نسبت H/C دارد. مقدار کم n ارتباط با خصوصیات غیرخطی و بخش غیر کربنی در بیوچار تولیدی دارد. بدین گونه که با افزایش دمای پیرولیز، تجزیه حرارتی و خالص شدن کربن سیاه در کاه و کلش ذرت (تبدیل کربن نرم به نوع سخت آن) پدیدار می‌شود. درنتیجه شکل (۸-c) رابطه منفی بین Log K_{oc} و نسبت H/C را نشان می‌دهد.

پیرولیز باعث ایجاد خاصیت آب‌گریزی بیشتر و تشکیل گروه‌های قطبی کمتر می‌شود. نسبت پیوندهای قطبی (O+C/C) در بیوچار تولیدی با دمای پیرولیز ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۲۰۴ و ۰/۲ و در دماهای ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۱۱۱ و ۰/۱ می‌باشند. باوجوداین نسبت‌های مشابه، اما تغییرات در میزان K_{oc} این بیوچارها زیاد است و لذا همبستگی منفی بین مقدار Log K_{oc} و نسبت O+C/C وجود دارد (شکل ۸-d).

در آزمایش مزرعه‌ای و آزمایشگاهی، به‌منظور بررسی میزان آبشویی علف‌کش آترازین در خاک مرکز بازیافت دانشگاه کرنل (آمریکا) از ترکیبات آلی پیت و بیوچار (دمای پیرولیز ۳۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) و نیز ترکیبی از آن‌ها استفاده گردیده شده است (Delwiche *et al.*, 2014).

نتایج نشان داد که خاک‌های حاوی دو نوع بیوچار (به ترتیب با pH پایین‌تر و نیز با pH در حدود ۸) از میزان غلظت کمتر آترازین و درنتیجه آبشویی کمتر (۵۲ در صد) به آب‌های زیرزمینی در مقایسه با خاک‌های فاقد تیمار بیوچار برخوردارند (شکل ۹).

همچنین میزان جذب آترازین در محلول خاک حاوی بیوچار در مقایسه با خاک شاهد بیشتر است و نتایج نشان می‌دهد که خاک‌های دارای بیوچار از توانایی جذب بیشتری در مقایسه با دیگر خاک‌ها بهره می‌برند (شکل ۱۰). همچنین جذب علف‌کش استوکلر (علف‌کش گروه کلرو استانیلید) در شرایطی که در خاک از بیوچار استفاده‌شده بود، طبق معادله فروندلیش مقدار K_f از ۴/۱ به ۶/۶ میلی‌گرم بر لیتر افزایش‌یافته است (Spokas *et al.*, 2009).

در مطالعه‌ای تأثیر بقایای زیتون و نیز بیوچار حاصل از بقایای مواد آلی بر روی جذب و آبشویی علف‌کش بنتازون و قارچ‌کش تری سیکلازول در خاک مزارع آندولوس اسپانیا مورد ارزیابی قرار گرفت (García-Jaramillo *et al.*, 2014).

بنتازون علف کشی است از گروه بنزوتیادیازینون که دارای خاصیت تماسی و انتخابی بوده و جهت کنترل علف‌های هرز پهن‌برگ یک‌ساله و چندساله و خانواده اویارسلام اغلب در مزارع برنج و به‌صورت پس از رویش (Post-emergence) بر روی علف‌های هرز سبز شده مصرف می‌گردد. همچنین قارچ‌کش تری سیکلازول نیز در این مزارع به‌منظور بیماری بلاست مورد استفاده قرار می گیرد (Padovani *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 1996). نتایج این آزمایش نشان داد که بیوچار تولیدی به دلیل سطح مخصوص ظاهری بالاتر در مقایسه با بقایای زیتون از میزان جذب بالاتری برای این دو آفت‌کش برخوردار است و لذا میزان آلودگی آب‌های زیرزمینی با توجه به آبشویی کمتر کاهش می‌یابد

در تحقیق دیگری نیز افزایش ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ برابری جذب علف‌کش دیورون را در خاک لومی رس تیمار شده با خاکستر کاه و کلش گندم و برنج در مقایسه با خاک‌های شاهد مشاهده گردید (Yang and Sheng, 2003).

بررسی‌ها نشان داده‌اند که میزان جذب علف‌کش‌های آمترین و بروموکسینیل در pH پایین‌تر نسبت به pH

www.SID.ir

Archive Of SID

بالاتر افزایش می‌یابد (Sheng *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2004). با توجه به ماهیت بیوچار (با دماهای پیرولیز بالای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) و کربن سیاه در دارا بودن pH بالا و خاصیت جذب‌شوندگی بیشتر این علف‌کش‌ها در pH < ۴/۰۶ (به دلیل ساختار مولکولی) و لذا کاهش خاصیت آب‌گریزی آن‌ها، میزان جذب این دو علف‌کش در شرایط فوق کاهش می‌یابد.

بررسی‌های انجام‌شده، دفع پروتون در گروه هیدروکسی فنول، افزایش فعل‌وانفعالات الکترواستاتیک و ایجاد نیروی دافعه بین آنیون و کاتیون و بارهای الکتریکی موجود در خاک یا خاک تیمار شده با کربن آلی را عامل کاهش جذب بروکسینیل و آمترین با توجه به افزایش pH بیان کردند (Sheng *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2004). البته این موضوع می‌تواند به‌وسیله تهیه بیوچار در دماهای پایین‌تر و طی فرآیند کندتر، این اثر افزایش pH را در خاک‌های کاربرد شده با بیوچار را کاهش و لذا میزان جذب علف‌کش‌ها را افزایش دهد.

در مطالعه دیگری از بقایای گیاهی، فضولات حیوانی و فاضلاب شهری به‌عنوان ماده خام بیوچار استفاده‌شده است، نتایج این بررسی نشان می‌دهد که کاربرد ۰/۵ تا ۲ تن در هکتار از بیوچار در سطح مزرعه باعث افزایش جذب علف‌کش آلاکلور (K_f = ۵–۱۴) در مقایسه با خاک‌های فاقد بیوچار گردیده است (Guo *et al.*, 1993).

در آزمایشی گلدانی، پتانسیل تأثیر بیوچار، زغال لیمو و بقایای گیاهی را بر روی ماندگاری گلایفوسیت در خاک منطقه تاملا (فنلاند) صورت پذیرفته است (Hagner *et al.*, 2013). گلایفوسیت (N– (فسفونو متیل) گلایسین)، علف کشی غیرانتخابی و پس از کاشت در سیستم زمین‌های زراعی و یا غیر زراعی (آیش) مورداستفاده قرار می‌گیرند (Giesy *et al.*, 2000). به دلیل جذب سریع در خاک و تجزیه میکروبی در خاک تصور می‌شود که گلایفوسیت پس از اسپری کردن به گیاه سریعاً غیرفعال می‌شود؛ اما مطالعات نشان داده است که احتمال این موضوع وجود دارد که پس از کاربرد این علف‌کش در گیاهان، با توجه به انتقال آن از ساقه به ریشه‌ها، پس از مدتی در محیط رایزوسفر، به دلیل پوسیدگی ریشه‌ها و فعالیت میکروب‌ها در خاک، آبشویی این ماده شیمیایی از لایه‌های بالاتر به لایه‌های زیرین خاک و درنهایت آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی صورت پذیرد (Gimsing *et al.*, 2004).

نتایج آزمایش‌ها در فنلاند نشان داده است که آبشویی گلایفوسیت از گلدان‌های حاوی تیمار بیوچار، ۲۴ در صد کمتر از گلدان‌های شاهد (فاقد بیوچار) می‌باشد. با توجه به کاربرد بیوچار در این آزمایش، میزان آبشویی گلایفوسیت و درنتیجه خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی به‌وسیله این علف‌کش کاهش می‌یابد (Hagner *et al.*, 2013).

با توجه به این موضوع که کاربرد علف‌کش‌ها در مناطق مختلف و بسته به گیاه با توجه به علف هرز مهاجم متفاوت می‌باشد، لذا بررسی بر روی علف‌کش‌های مختلف در مزارع و میزان آبشویی آن‌ها می‌تواند در واکنش به اثرات مخرب آن‌ها مفید باشد. لذا بررسی‌های بیشتری در رابطه بامطالعه میزان جذب و آبشویی علف‌کش‌ها تحت تیمار بیوچار در شرایط مختلف موردنیاز است.

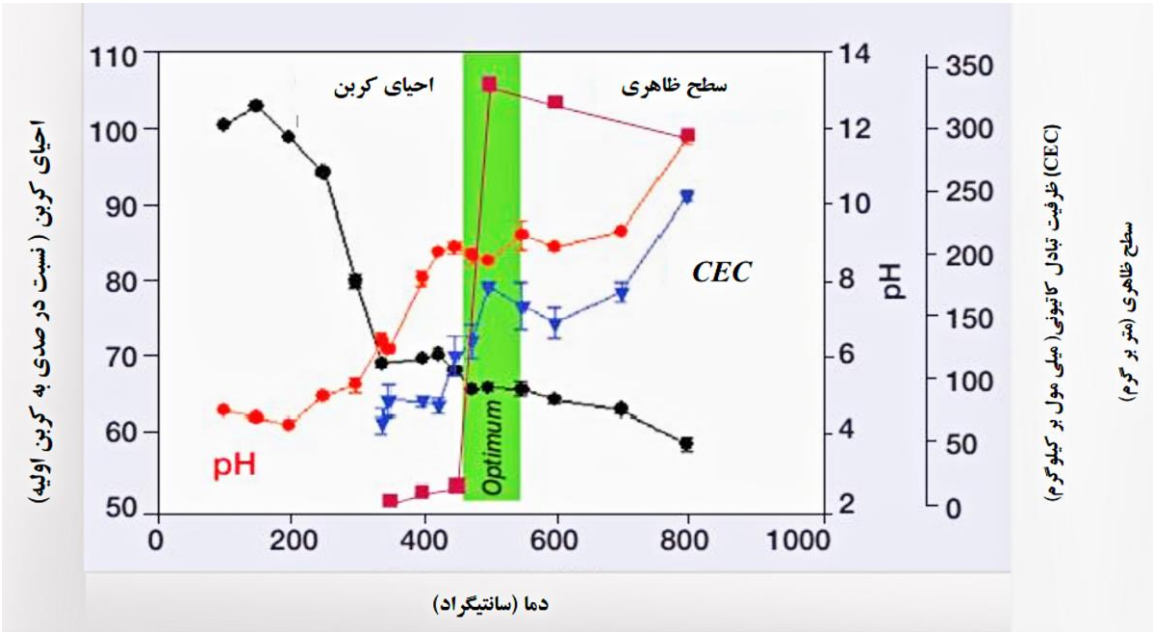
نتیجه‌گیری

بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهند، تولید بیوچار از بقایا و فضولات گیاهی و جانوری و نیز کارخانجات می‌تواند راهکار مناسبی در جهت کاهش تقاضا برای کودها، انرژی زیستی، ترسیب کربن و بهبود پایداری در کشاورزی و نیز توسعه زمین‌های غیر حاصلخیز به شمار بیاید. دمای پیرولیز و نوع ماده خام برای تهیه بیوچار، به دلیل تأثیر بر روی خصوصیات آن، از عوامل مهم و تأثیرگذار در نوع کاربر آن‌ها به‌حساب می‌آیند. لذا

www.SID.ir

Archive Of SID

بررسی بیوچارهای مختلف با شرایط تولید مختلف در آزمایش‌ها زراعی می‌تواند به بررسی بیشتر این ماده آلی در خاک کمک نماید. توانایی بیوچارها در جذب ترکیبات شیمیایی، یکی از موارد کاربردی آن‌ها می‌باشد که علاوه بر قابلیت‌های دیگر آن‌ها، در مطالعات جدید موردبررسی قرارگرفته‌اند. یکی از موارد مهم در سلامت محیط‌زیست بقایای این مواد شیمیایی و آبشویی آن‌ها به منابع آب‌های زیرزمینی می‌باشند. علف‌کش‌ها که به‌منظور حصول عملکرد پتانسیل محصولات زراعی به‌حساب می‌آید، می‌توانند با آبشویی به سطوح پایین‌تر موجبات آلودگی محیط‌زیست را فراهم سازند. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار در خاک‌های زراعی باعث افزایش جذب و نیز کاهش آبشویی علف‌کش‌ها شده‌اند. با توجه به جدید بودن کاربرد این ماده آلی در خاک‌ها، می‌توان از مزایای آن در سطح ایران و توسعه پایداری در کشاورزی کشور بهره جست. درک بهتر مزایای کاربرد بیوچار نیازمند بررسی‌های درازمدت و مستمر در مباحث زراعی و زیست‌محیطی می‌باشد. لذا مطالعه بر روی توانایی ماندگاری در بحث مواد شیمیایی کشاورزی و علی‌الخصوص علف‌کش‌ها اجتناب‌ناپذیر است.

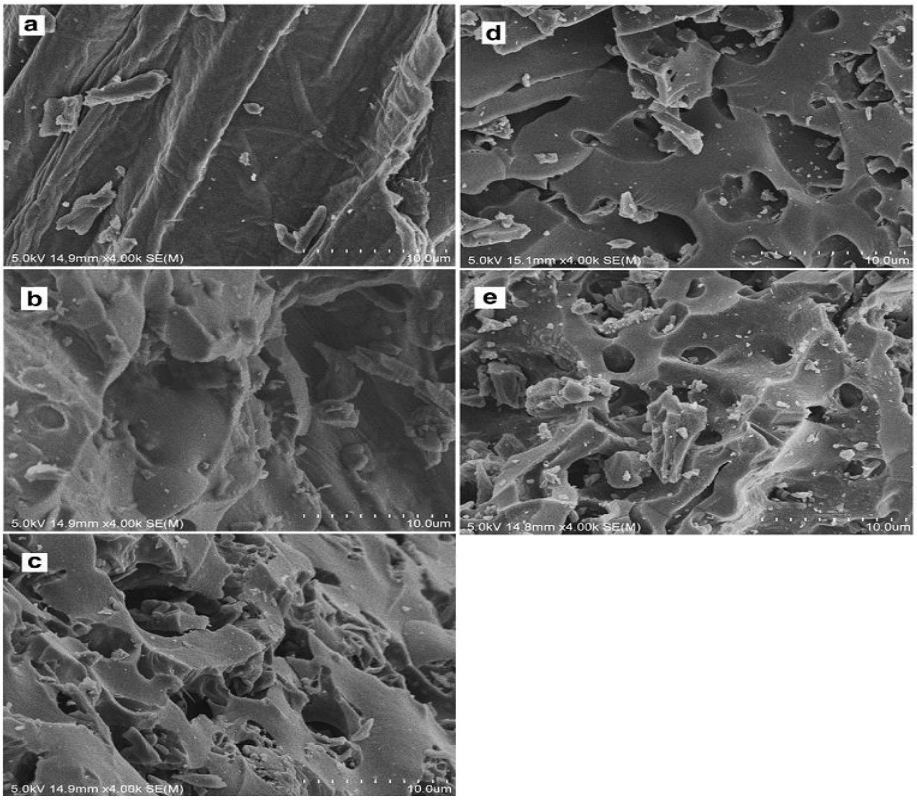


شکل ۱- واکنش تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی بیوچار نسبت به دماهای پیرولیز (Lehmann *et al.*, 2007).

Fig 1- The response of the physical and chemical properties of Biochar to the pyrolysis temperatures (Adaptation from Lehmann *et al.*, 2007).

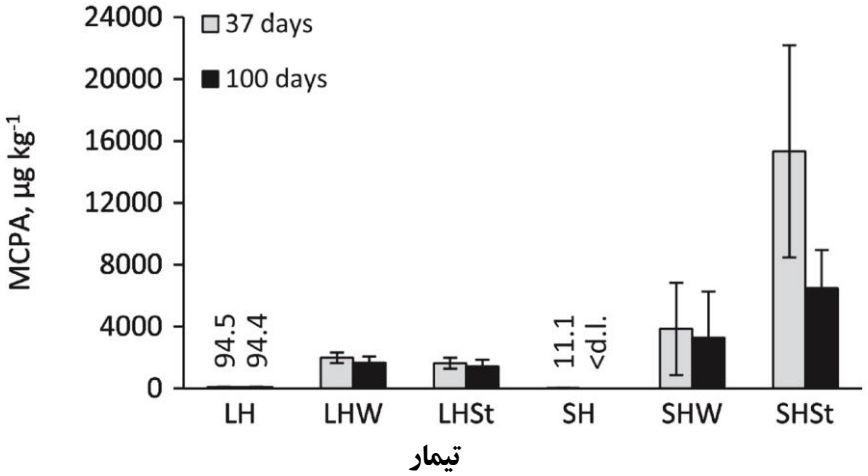
www.SID.ir

Archive Of SID



شکل ۲- مقایسه سطح مخصوص ظاهری چوب ذرت و بیوچارهای تولیدی از آن در دماهای پیرولیز متفاوت (a، b، c، d و e به ترتیب ۰، ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) به کمک میکروسکوپ الکترونی (Hao *et al.*, 2013)

Fig 2- Scanning electron microscope images of the corncob and biochars: (a) CC0, (b) CC350, (c) CC450, (d) CC550, and (e) CC650. (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).

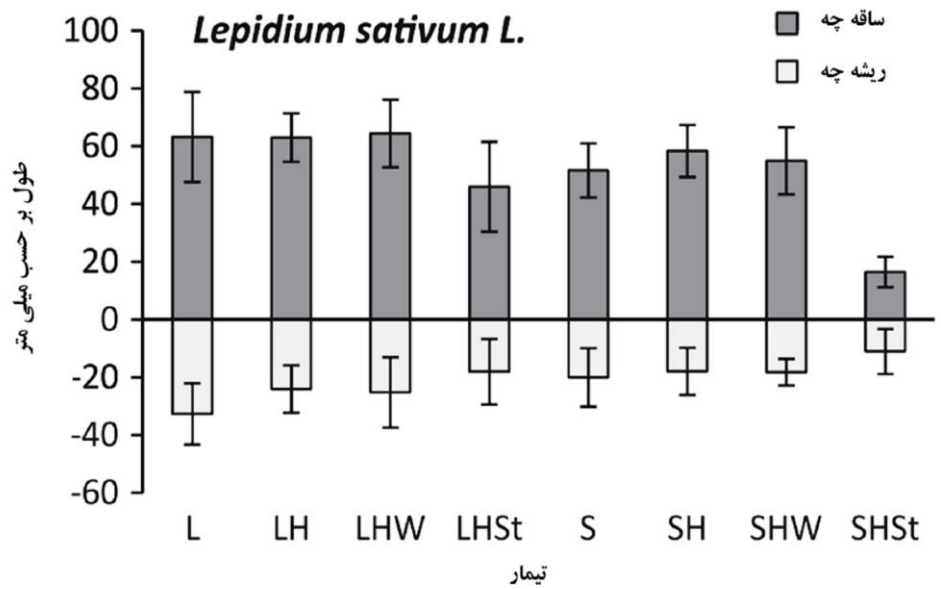


شکل ۳- میزان غلظت علف‌کش MCPA بعد از ۳۷ و ۱۰۰ روز در نمونه‌های خاک (L=خاک لومی، S= شنی، H=علف‌کش MCPA، W=بیوچار تراشه‌های چوب و St=بیوچار کاه و کلش d.l > = دارای میزان بسیار کم) (Muter *et al.*, 2014).

Fig 3- The concentration of MCPA at the day of 37 and 100 days in soil samples (L= loamy sand soil; S=sandy soil; H= herbicide MCPA; W= woodchip-derived biochar; St=straw-derived biochar; <d.l=below detection limit. The error bars represent standard deviations. (Adaptation from Muter *et al.*, 2014)

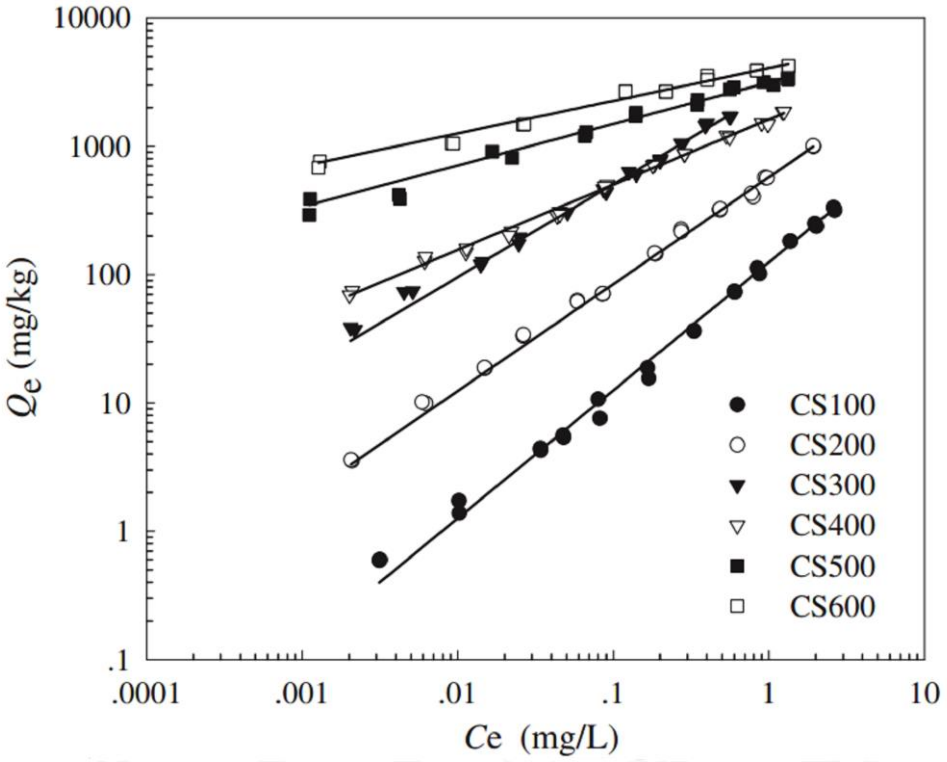
www.SID.ir

Archive Of SID



شکل ۴- میزان طول ریشه‌چه و ساقه‌چه چاودار در تیمارهای مختلف خاک (L= خاک لومی، S= شنی، H= علف‌کش MCPA، W= بیوچار تراشه‌های چوب و St= بیوچار کاه و کلش) (Muter *et al.*, 2014).

Fig 4- Primary root/shoot growth test for *Lepidium sativum* in different soil treatments (L=loamy sand soil; S= sandy soil; H=herbicide MCPA; W=woodchip-derived biochar; St=straw-derived biochar) (Adaptation from Muter *et al.*, 2014).

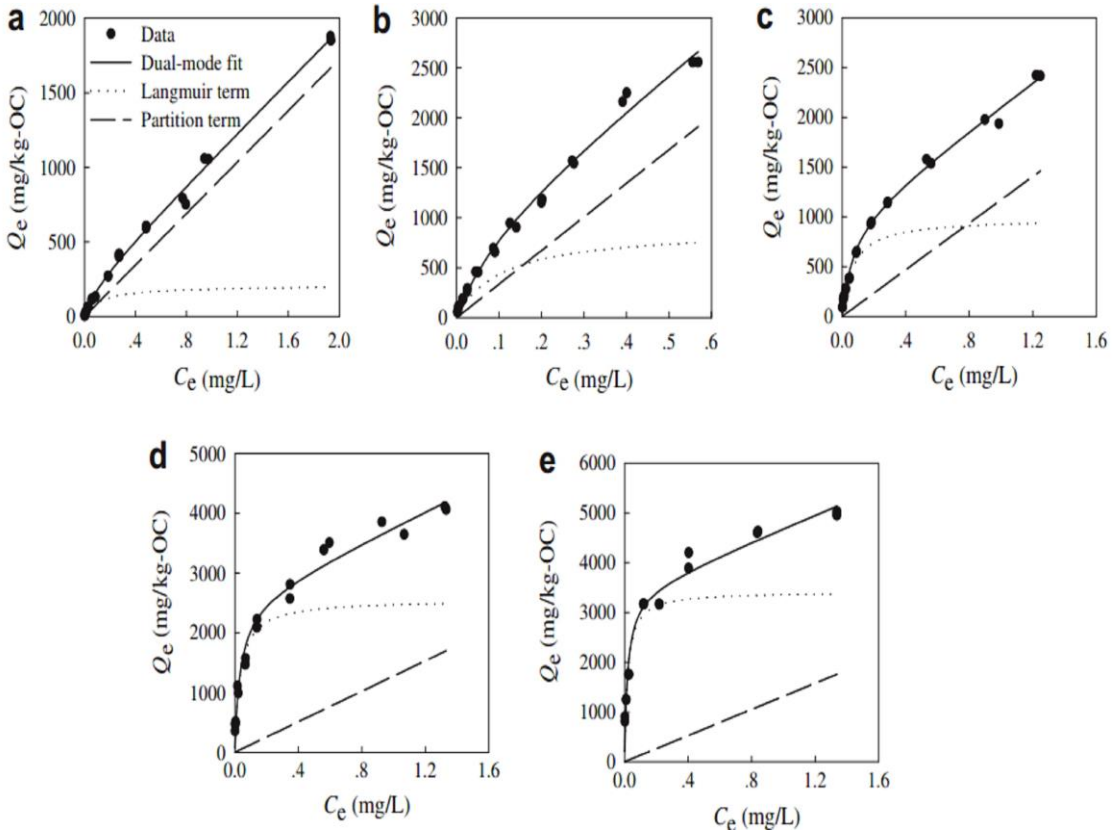


شکل ۵- معادله ایزوترم فروندلیش علف‌کش سیمازین در بیوچارهای کاه و کلش ذرت در دماهای پیرولیز مختلف (CS=دمای پیرولیز از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد). (Zhang *et al.*, 2011).

Fig 5- Freundlich isotherms of simazine on corn straw biochars prepared at various temperatures. (Adaptation from Zhang *et al.*, 2011).

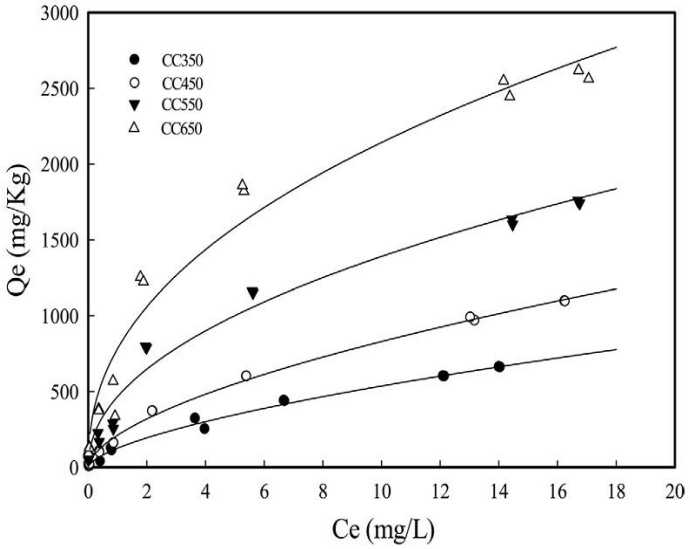
www.SID.ir

Archive Of SID



شکل ۶- برازش مدل جذب به ایزوترم سیمازین در بیوچارهای کاه و کلش ذرت در دماهای پیرولیز مختلف (از a تا e: دمای پیرولیز از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (تغییر حرف با افزایش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد دمای پیرولیز حادث می‌شود)). (Zhang *et al.*, 2011).

Fig 6- Correlations among sorption isotherm parameters for simazine and corn straw biochars at various temperatures (100(a) to 600(e)). (Adaptation from Zhang *et al.*, 2011).

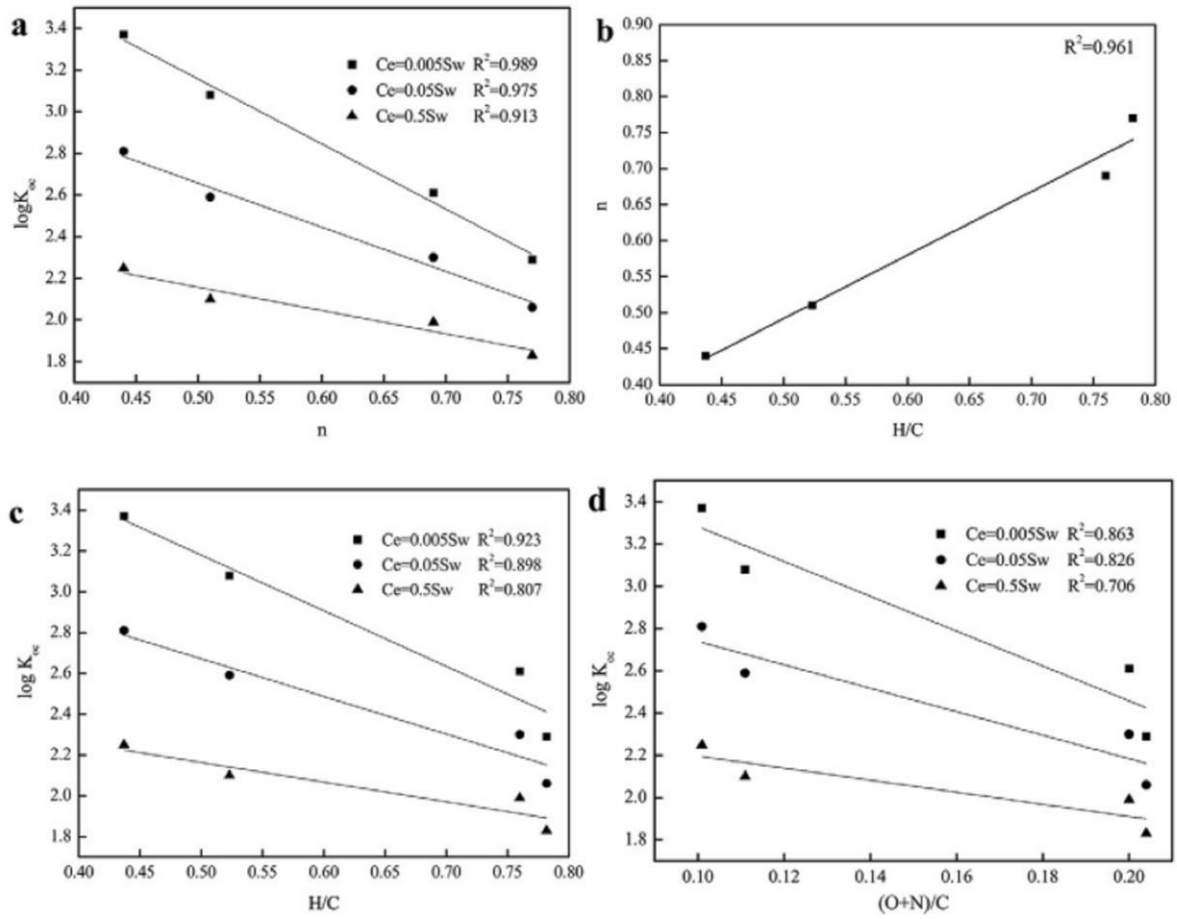


شکل ۷- ایزوترم جذب آترازین در بیوچار چوب ذرت دماهای پیرولیز مختلف (۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) (Hao *et al.*, 2013)

Fig 7- Sorption isotherms of atrazine in the corncob biochars (CC350–CC650). (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).

www.SID.ir

Archive Of SID

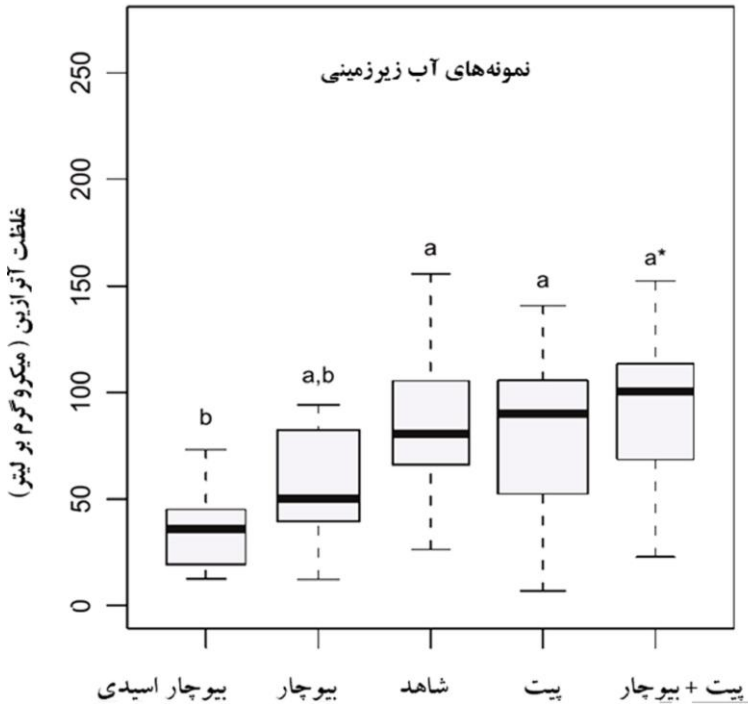


شکل ۸- روابط همبستگی بین پارامترهای ایزوترم جذب آترازین (لگاریتم ضریب توزیع وابسته به غلظت K_{oc}و ضرایب غیرخطی n) و خصوصیات بیوچار (نسبت‌های اتمی H/C و O+N/C)، (C_eغلظت تعادلی علف‌کش، Sw مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ محلول آب خاک) (Hao *et al.*, 2013)

Fig 8- Correlations among atrazine sorption isotherm parameters (logarithm of the concentration-coefficients *K*oc and nonlinear coefficient *n*) and characteristics of biochars [h/C dependent distribution and (o+n)/C atomic ratios]; *C*e is the pesticide equilibrium concentration and SW is the amount of soil-water solution. (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).

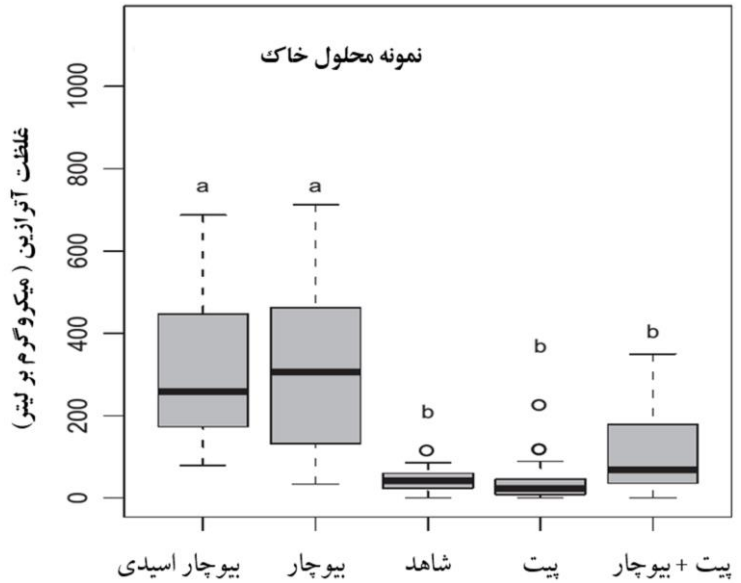
www.SID.ir

Archive Of SID



شکل ۹- مقایسه غلظت آترازین برحسب میلی‌گرم بر لیتر در نمونه آب زیرزمینی استخراج‌شده از خاک تیمار شده با ترکیبات آلی مختلف (بیوچار اسیدی شده، بیوچار، بدون کاربرد تیمار، پیت، ترکیب پیت و بیوچار) (Delwiche *et al.*, 2014).

Fig 9- Comparison of atrazine concentration (micrograms per liter) in groundwater samples which were extracted from treated soil with different organic compounds (acidified biochar, biochar, controlled, peat and peat+biochar) (Adaptation from Delwiche *et al.*, 2014).



شکل ۱۰- مقایسه غلظت آترازین برحسب میلی‌گرم بر لیتر در نمونه محلول خاک استخراج‌شده از خاک تیمار شده با ترکیبات آلی مختلف (بیوچار اسیدی شده، بیوچار، بدون کاربرد تیمار، پیت، ترکیب پیت و بیوچار (Delwiche *et al.*, 2014).

Fig 10- Comparison of atrazine concentration (micrograms per liter) in groundwater samples which were extracted from treated soil with different organic compounds (acidified biochar, biochar, controlled, peat and peat+biochar). (Adaptation from Delwiche *et al.*, 2014).

www.SID.ir

Archive Of SID

Reference

فهرست منابع

Ahmad, M., , A. U. Rajapaksha, , J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, and Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. Chemosphere. 99: 19-33.

Atkinson, C., J. Fitzgerald, and N. Hipps. 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. Plant. Soil. 337: 1-18.

Beesley, L., E. Moreno-Jiménez, and J. L. Gomez-Eyles. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. Environ. Pollut. 158: 2282-2287.

Bojanowska-Czajka, A., P. Drzewicz, Z. Zimek, H. Nichipor, G. Nałęcz-Jawecki, J. Sawicki, C. Kozyra, and M. Trojanowicz. 2007. Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)-Experimental data and kinetic modelling. Radiat. Phys. Chem. 76: 1806-1814.

Borchard, N., K. Spokas, K. Prost, and J. Siemens. 2014. Greenhouse gas production in mixtures of soil with composted and noncomposted biochars is governed by char-associated organic compounds. J. Environ. Qual. 43: 971-979.

Cabrera, A., L. Cox, K. A. Spokas, R. Celis, M. C. Hermosín, J. Cornejo, and W. C. Koskinen. 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. J. Agric. Food Chem. 59: 12550-12560.

Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. Environ. Health Perspect. 83:145.

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.

Chan, K., L. Van Zwieten, I. Meszaros, A. Downie, and S. Joseph. 2008. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. Aust. J. Soil Res. 45: 629-634.

Chefetz, B., Y. I. Bilkis, and T. Polubesova. 2004. Sorption–desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. Water Res. 38: 4383-4394.

Chen, B., D. Zhou, and L. Zhu. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. Environ. Sci. Technol. 42: 5137-5143.

Comoretto, L., B. Arfib, and S. Chiron. 2007. Pesticides in the Rhône river delta (France): basic data for a field-based exposure assessment. Sci. Total. Environ. 380: 124-132.

de Melo Carvalho, M., A. de Holanda Nunes Maia, B. Madari, L. Bastiaans, P. van Oort, A. Heinemann, M. Soler da Silva, F. Petter, B. Marimon Jr, and H. Meinke. 2014. Biochar increases plant-available water in a sandy loam soil under an aerobic rice crop system. Sol Earth. 5: 939-952.

www.SID.ir

Archive Of SID

Delwiche, K. B., J. Lehmann, and M. T. Walter. 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. Chemosphere. 95: 346-352.

Flores, C., V. Morgante, M. González, R. Navia, and M. Seeger. 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. Chemosphere. 74: 1544-1549.

García-Jaramillo, M., L. Cox, J. Cornejo, and M. Hermosín. 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. Sci. Total. Environ. 466: 906-913.

Gerecke, A. C., M. Schärer, H. P. Singer, S. R. Müller, R. P. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein, and G. Popow. 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential. Chemosphere. 48: 307-315.

Giesy, J. P., S. Dobson, and K. R. Solomon. 2000. Ecotoxicological risk assessment for Roundup® herbicide. Chapter: Rev. Environ. Contam. Toxicol. 167: 35-120. Springer Verlag Pub.

Gimsing, A. L., O. K. Borggaard, and P. Sestoft. 2004. Modeling the Kinetics of the Competitive Adsorption and Desorption of Glyphosate and Phosphate on Goethite and Gibbsite and in Soils. Environ. Sci. Technol. 38:1718-1722

Graber, E., L. Tsechansky, Z. Gerstl, and B. Lew. 2012. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. Plant. Soil. 353: 95-106.

Guo, L., T. J. Bicki, A. S. Felsot, and T. D. Hinesly. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. J. Environ. Qual. 22: 186-194.

Hagner, M., O. Penttinen, K. Tiilikkala, and H. Setälä. 2013. The effects of biochar, wood vinegar and plants on glyphosate leaching and degradation. Eur. J. Soil. Biol. 58: 1-7.

Hao, F., X. Zhao, W. Ouyang, C. Lin, S. Chen, Y. Shan, and X. Lai. 2013. Molecular structure of corncob-derived biochars and the mechanism of atrazine sorption. Agron. J. 105: 773-782.

Hiller, E., S. Čerňanský, and L. Zemanová. 2010. Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid herbicide MCPA in two agricultural soils. Pol. J. Environ. Stud. 19: 315-321.

Hiller, E., V. Tatarková, and A. Šimonovičová. 2012. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. Chemosphere. 87: 437-444.

Ippolito, J. A., D. A. Laird, and W. J. Busscher. 2012. Environmental benefits of biochar. J. Environ. Qual. 41: 967-972.

Kasozi, G. N., A. R. Zimmerman, P. Nkedi-Kizza, and B. Gao. 2010. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). Environ. Sci. Technol. 44: 6189-6195.

www.SID.ir

Archive Of SID

Kookana, R., A. Sarmah, L. Van Zwieten, E. Krull, and B. Singh. 2011. 3 Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. Adv. Agron. 112: 103-143.

Kulikova, N., I. Perminova, and G. Lebedeva. 2003. Binding of atrazine by humus acids from some soils. Eurasian. Soil. Sci. 36: 1074-1079.

Kumar, S., V. Loganathan, R. Gupta, and M. Barnett. 2011. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. J. Environ. Manage. 92: 2504-2512.

Lal, R. 2011. Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems. Food Policy. 36: S33-S39.

Lasserre, J., F. Fack, D. Revets, S. Planchon, J. Renaut, L. Hoffmann, A. Gutleb, C. Muller, and T. Bohn. 2009. Effects of the endocrine disruptors atrazine and PCB 153 on the protein expression of MCF-7 human cells. J. Proteome. Res. 8: 5485-5496.

Lehmann, J. 2007. Bio-energy in the black. Front. Ecol. Environ. 5: 381-387.

Lehmann, J. and S. Joseph. 2009. Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan Books Ltd.

Lorenz, K. and R. Lal. 2014. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. J. Plant Nutr. Soil Sci. 177: 651-670.

Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu. 2012. Relative distribution of Pb 2+ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. Water res. 46: 854-862.

Macdonald, L. M., M. Farrell, L. Van Zwieten, and E. S. Krull. 2014. Plant growth responses to biochar addition: an Australian soils perspective. Biol. Fert. Soils. 50: 1035-1045.

Muter, O., A. Berzins, S. Strikauska, I. Pugajeva, V. Bartkevics, G. Dobele, J. Truu, M. Truu, and C. Steiner. 2014. The effects of woodchip-and straw-derived biochars on the persistence of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in soils. Ecotoxicol. Environ. Saf. 109: 93-100.

Padovani, L., E. Capri, C. Padovani, E. Puglisi, and M. Trevisan. 2006. Monitoring tricyclazole residues in rice paddy watersheds. Chemosphere. 62: 303-314.

Power, M., M. Attrill, and R. Thomas. 1999. Trends in agricultural pesticide (atrazine, lindane, simazine) concentrations in the Thames Estuary. Environ. Pollut. 104: 31-39.

Romero, E., F. Sánchez-Rasero, A. Peña, C. de la Colina, and G. Dios. 1996. Bentazone leaching in Spanish soils. Pestic. Sci. 47: 7-15.

Sheng, G., Y. Yang, M. Huang, and K. Yang. 2005. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. Environ. Pollut. 134: 457-463.

Smith, J. L., H. P. Collins, and V. L. Bailey. 2010. The effect of young biochar on soil respiration. Soil Biol. Biochem. 42: 2345-2347.

www.SID.ir

Archive Of SID

Sohi, S., E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. Adv. Agron. 105: 47-82.

Sopeña, F., K. Semple, S. Sohi, and G. Bending. 2012. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. Chemosphere. 88: 77-83.

Spokas, K., W. Koskinen, J. Baker, and D. Reicosky. 2009. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. Chemosphere. 77: 574-581.

Spokas, K. A., K. B. Cantrell, J. M. Novak, D. W. Archer, J. A. Ippolito, H. P. Collins, A. A. Boateng, I. M. Lima, M. C. Lamb, A. J. McAloon. 2012. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. J. Environ. Qual. 41: 973-989.

Steiner, C., W. G. Teixeira, J. Lehmann, T. Nehls, J. L. V. de Macêdo, W. E. Blum, and W. Zech. 2007. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. Plant. Soil. 291: 275-290.

Tatarková, V., E. Hiller, and M. Vaculík. 2013. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (Helianthus annuus L.). Ecotoxicol. Environ. Saf. 92: 215-221.

Thorstensen, C. W. and O. Lode. 2001. Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils. J. Environ. Qual. 30: 947-953.

Van Zwieten, L., S. Kimber, S. Morris, K. Chan, A. Downie, J. Rust, S. Joseph, and A. Cowie. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. Plant. Soil. 327: 235-246.

Wang, X. and Xing, B. 2007. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. Environ. Sci. Technol. 41: 8342-8348.

Warnock, D. D., J. Lehmann, T. W. Kuyper, and M. C. Rillig. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil–concepts and mechanisms. Plant. Soil. 300: 9-20.

Wauchope, R. D., S. Yeh, J. B. H. J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kördel, Z. Gerstl, and M. Lane. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. Pest Manag. Sci. 58: 419-445.

Woolf, D., J. E. Amonette, F. A. Street-Perrott, J. Lehmann, and S. Joseph. 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. Nat. Commun. 1: 56.

Yang, X., G. Ying, P. Peng, L. Wang, J. Zhao, L. Zhang, P. Yuan, and H. He. 2010. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. J. Agric. Food Chem. 58: 7915-7921.

Yang, Y., Y. Chun, G. Sheng, and M. Huang. 2004. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. Langmuir. 20: 6736-6741.

www.SID.ir

Archive Of SID

Yang, Y. and G. Sheng. 2003. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. Environ. Sci. Technol. 37: 3635-3639.

Yu, X., C. Mu, C. Gu, C. Liu, and X. Liu. 2011. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. Chemosphere. 85: 1284-1289.

Yu, X., G. Ying, and R. Kookana. 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. J. Agric. Food Chem. 54: 8545-8550.

Yu, X., G. Ying, and R. Kookana. 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. Chemosphere.76: 665-671.

Zhang, G., Q. Zhang, K. Sun, X. Liu, W. Zheng, and Y. Zhao. 2011. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. Environ. Pollut. 159: 2594-2601.

www.SID.ir