



## اثر بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای مختلف و فلز روی بر جذب و واجذب سرب در یک خاک رسی آهکی

صادق رئیسی<sup>۱</sup>، حمیدرضا متقیان<sup>۲</sup> و علیرضا حسین‌پور<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد، <sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد،

<sup>۳</sup> استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۳۰

### چکیده

**سابقه و هدف:** آلودگی خاک با فلزات سنگین در نتیجه توسعه صنایع و معادن موجب نگرانی‌های زیادی شده است. آلودگی هم‌زمان خاک‌ها با فلزات سنگین مختلف به یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی برای مدیریت خاک‌های آلوده تبدیل شده است. غلظت بالای سرب ( $Pb^{2+}$ ) تهدیدی برای سلامت انسان و استفاده پایدار از اراضی کشاورزی به دلیل سمیت و تجزیه‌ناپذیری آن است. استفاده از بیوچار به‌عنوان یک راهکار تثبیت‌کننده و دوست‌دار محیط‌زیست اخیراً توجه گسترده‌ای را در جهان به خود جلب کرده است.

**مواد و روش‌ها:** مطالعه حاضر با هدف بررسی تأثیر استفاده از بیوچار برگ گردو تهیه‌شده در دماهای مختلف (۲۰۰ (B200)، ۴۰۰ (B400) و ۶۰۰ (B600) درجه سلسیوس) بر فرایند جذب (غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۷ و ۸ میلی‌مولار سرب) و واجذب سرب در دو سیستم منفرد ( $Pb^{2+}$ ) و رقابتی ( $Pb^{2+} + Zn^{2+}$ ) و در دو زمان انکوباسیون (۳۰ و ۹۰ روز) در یک خاک آهکی رسی انجام شد. در این پژوهش ۳ گرم (۱ درصد وزنی - وزنی) از تیمارهای بیان‌شده به ۳۰۰ گرم از نمونه خاک مورد مطالعه در قوطی‌های پلاستیکی اضافه و به مدت ۹۰ روز در دمای  $21 \pm 2$  درجه سلسیوس و رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه انکوبه شد. سپس در زمان‌های ۳۰ و ۹۰ روز پس از انکوباسیون از خاک‌ها نمونه‌برداری و مطالعه‌های جذب و واجذب انجام گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که حداکثر گنجایش جذب سرب (qm) با افزایش دمای گرماکافت بیوچار افزایش یافت، به طوری که تیمار B600 بیش‌ترین گنجایش جذب را داشت. مقدار این ضریب در حضور روی کاهش یافت ( $P < 0/05$ ). با گذشت ۹۰ روز انکوباسیون حداکثر گنجایش جذب سرب توسط تیمارهای بیوچار کاهش محسوسی نشان داد. بیش‌ترین مقدار انرژی پیوند سرب ( $K_L$ ) در تیمار بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بود. مقدار این ضریب در سیستم رقابتی نسبت به منفرد کاهش یافت. پس از گذشت ۹۰ روز انکوباسیون در هر دو سیستم جذب مقدار انرژی پیوند سرب نسبت به زمان ۳۰ روز کاهش داشت ( $P < 0/05$ ). نتایج آزادسازی سرب توسط عصاره‌گیر ۱۰ میلی‌مولار  $CaCl_2$  (کم‌تر از ۱ درصد از  $Pb^{2+}$  جذب‌شده) نشان داد که مکانیسم جذب سرب در مکان‌های تبدالی توسط بیوچار برگ گردو از اهمیت کمی برخوردار است و احتمالاً مکانیسم اصلی تثبیت سرب در تیمارها رسوب با فسفات می‌باشد.

\* مسئول مکاتبه: motaghian.h@yahoo.com

**نتیجه‌گیری:** به‌طورکلی نتایج این مطالعه نشان داد که با این وجود که خاک مورد مطالعه قابلیت جذب سرب بالایی داشت، اما کاربرد ۱ درصد بیوچار تهیه‌شده از برگ گردو در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند با تأثیر بر ویژگی‌های جذب سرب در خاک آهکی رسی در سیستم‌های منفرد و رقابتی به کاهش تحرک سرب منجر شود.

**واژه‌های کلیدی:** انکوباسیون، دمای گرماکافت، سیستم رقابتی، هم‌دمای لانگ‌مویر

### مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین با توسعه صنعت و افزایش سریع فعالیت‌های انسانی، نگرانی‌های زیادی ایجاد کرده است (۳۵). سرب ( $Pb^{2+}$ ) به دلیل ویژگی غیرقابل تجزیه‌شدن به راحتی در محیط‌زیست انباشته می‌شود و تهدید جدی برای زندگی گیاهان، حیوانات و به‌خصوص انسان‌ها می‌باشد. مسئله خطرناک‌تر این است که انواع فلزات سنگین معمولاً به‌طور هم‌زمان با ترکیبات و غلظت‌های مختلف وجود دارند که باعث پیچیده‌تر شدن مدیریت این آلاینده‌ها می‌شود (۴۸).

کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین با اضافه‌کردن عوامل تثبیت‌کننده به خاک یک روش قابل‌اعتماد و کم‌هزینه برای کنترل آلودگی فلزات سنگین است (۴). در میان تثبیت‌کننده‌های مختلف، بیوچار به دلیل عملکرد عالی جذب سطحی، کم‌هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست توصیه شده است (۱، ۳، ۲۴ و ۳۲). بیوچار ماده آلی حاصل از گرماکافت ترکیبات آلی مانند ضایعات گیاهی، جنگلی و کود دامی است. گرماکافت بیوچار سبب آزادشدن ترکیبات فرار کربنه می‌شود. تثبیت کربن و خاکستر حاوی مقدار قابل‌توجهی کلسیم و پتاسیم می‌باشند (۳). افزودن بیوچار به خاک‌های دارای ماده آلی کم می‌تواند با ایجاد کمپلکس‌های پایدار با این فلزات از قابلیت استفاده این فلزات بکاهد (۲۱). دما نقش مهمی در گنجایش جذب سرب توسط بیوچارها ایفا می‌کند (۱). بیوچار دارای بار سطحی، سطح ویژه زیاد و پایداری بالا در برابر تجزیه است و بنابراین قدرت

قابل‌توجهی در جذب فلزات سنگین در مقایسه با مواد آلی دیگر دارد. بیوچار ممکن است سمیت، تحرک و سرنوشت فلزات سنگین مختلف در خاک را به‌دلیل بهبود گنجایش جذب خاک تحت‌تأثیر قرار دهد (۱). حضور هم‌زمان فلزات سنگین تأثیر هم‌افزایی و یا آنتاگونیسمی بر فرایند جذب آن‌ها دارد. برهمکنش‌های جذب فلز در سیستم چند فلزی عمده‌تأ در رقابت برای مکان‌های جذب مشخص شده است (۴۷). بنابراین در رقابت یون‌های فلزی در فرایند جذب، گنجایش جذب و کارایی تثبیت توسط بیوچار تغییر خواهد کرد (۳۰). بررسی جذب سطحی چند فلز توسط بیوچار حاصل از مواد اولیه گیاهی یا کود حیوانی نشان داد که رقابت فلزات سنگین برای گروه‌های عامل سطحی و مواد معدنی بیوچار دلیل اصلی برای تفاوت مکانیسم‌های تثبیت سرب است (۸ و ۴۰). رفتار و ویژگی‌های جذب رقابتی سرب در حضور روی از اهمیت زیادی برای ارزیابی راندمان حذف آن توسط بیوچار در محیط‌زیست و کاربرد مناسب بیوچار برخوردار است (۴۵). مطالعات متعدد نشان داده‌اند که اعمال بیوچار (تولید شده از مواد و دماهای متفاوت) در خاک‌های آلوده می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی قابلیت دسترسی فلزات را از طریق تبادل کاتیونی، رسوب و افزایش pH (در خاک‌های اسیدی) کاهش دهد (۲۷، ۳۰، ۳۲ و ۳۵). حمزه‌نژاد و همکاران (۲۰۱۸) در مطالعه‌ای به تأثیر سطوح مختلف (۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد) بیوچار بقایای هرس درخت سیب بر اجزاء کادمیم در خاک آلوده در طی ۸ هفته

مختلف بر جذب، آزادسازی و قابلیت استفاده سرب در سیستم منفرد و در حضور روی در خاک لومرسی آهکی پرداخته خواهد شد.

### مواد و روش‌ها

**نمونه برداری و ویژگی‌های خاک:** خاک مورد استفاده (مختصات ۴۸۰۵۷۲ متر و ۳۵۷۶۸۳۳ متر) از لایه سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) خاک‌های آهکی دشت شهرکرد در استان چهارمحال و بختیاری برداشته شد. اقلیم منطقه نمونه‌برداری نیمه‌خشک، رژیم رطوبتی خاک زریک و رژیم حرارتی آن مزیک است (۱۸). هم‌چنین کانی‌های رسی غالب در خاک مورد مطالعه میکا، اسمکتایت و کلریت بوده و مقادیر کم‌تری کائولینیت و ورمیکولیت‌ها دارند (۱۸). نمونه خاک هوا خشک و با چکش چوبی کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس ویژگی‌های خاک مانند بافت به روش هیدرومتر (۱۲)، pH در سوسپانسیون ۲ به ۱ آب به خاک (۳۹)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۲ به ۱ آب به خاک (۳۳) اندازه‌گیری شد. مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون اسید باقیمانده (۲۳)، گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از استات سدیم با pH=۷ (۳۷) و ماده آلی به روش اکسیداسیون‌تر (۲۹) تعیین شد. مقدار روی و سرب کل خاک با استفاده از اسید نیتریک ۴ مولار (۳۶) و مقدار روی و سرب قابل استفاده با روش لیندزی و نورول (۲۴) عصاره‌گیری و به‌وسیله دستگاه جذب اتمی (جی‌بی‌سی، ۹۳۲) اندازه‌گیری شدند.

برای تهیه بیوپچار از برگ خزان‌شده زیر تاج درخت گردو در پایان فصل رشد از باغ‌های استان چهارمحال و بختیاری استفاده شد. بیوپچار در ۳ سطح دمای ۲۰۰ (B200)، ۴۰۰ (B400) و ۶۰۰ (B600) درجه سلسیوس با قرار دادن در کوره (آترا، مدل

انکوباسیون پرداختند. نتایج آنها نشان داد که افزودن بیوپچار منجر توزیع کادمیم در خاک و کاهش قابلیت استفاده آن می‌شود (۱۶). حمزه‌نژاد و همکاران (۲۰۱۷) و (۲۰۲۰) به بررسی ویژگی‌های جذب کادمیم توسط بیوپچارهای بقایای هرس انگور و سیب از محلول آبی با غلظت‌های ۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب کادمیم توسط بقایای هرس انگور (۴۹/۳ - ۳۳/۵ میلی‌گرم بر گرم) و بیوپچار هرس سیب (۴۵/۷ - ۳۰/۵ میلی‌گرم بر گرم) بود. هم‌چنین آن‌ها ضریب متناسب با انرژی پیوند ۰/۱۵ - ۰/۱۱ لیتر بر میلی‌گرم برای بیوپچار بقایای هرس انگور و ۰/۱۴ - ۰/۱۱ لیتر بر میلی‌گرم برای بقایای هرس سیب گزارش کردند (۱۴ و ۱۵). کواک و همکاران (۲۰۱۹) در بررسی اثر بیوپچارهای خاک اره، کلش کلزا، گندم و کود دامی تهیه‌شده در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس (به مدت ۲ ساعت) بر جذب سرب در آب بیان کردند که به دلیل افزایش pH، مقدار خاکستر و سطح ویژه و در نتیجه افزایش رسوب، تبادل یونی و تشکیل کمپلکس درون‌کره سرب گنجایش جذب سرب توسط بیوپچارها با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت (۲۲). وانگ و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که با افزایش دمای گرماکافت بیوپچار پوست بادام (از ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس) مقدار انرژی پیوند سرب از ۰/۳۲ به ۰/۷۹ لیتر بر میلی‌گرم افزایش یافت (۴۲).

با این حال، شواهد محدودی در مورد اثرات بیوپچار بر تحرک سرب در حضور روی در خاک‌های رسی آهکی وجود دارد. بنابراین با توجه به گسترش آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران لزوم تثبیت و کاهش سمیت این آلاینده‌ها وجود دارد. بر این اساس ممکن است بیوپچار برگ گردو، سمیت سرب را در خاک کاهش دهد. در این پژوهش به بررسی اثر بیوپچار برگ گردو تولیدشده در دماهای

خرود و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. ویژگی‌های بیوجار در مطالعه رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) گزارش شده است (۳۲) (جدول ۱).  
 AF60/400 ایران) به مدت ۲ ساعت و با آهنگ حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در شرایط کمبود اکسیژن تهیه شد (۲۰ و ۳۲). سپس بیوجارها و برگ خشک درخت گردو (WL)، قبل از تیمار خاک

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهسازها (۳۲).

Table 1. Some chemical and physical properties of biochars.

بهبسازها Amendments				ویژگی‌ها Properties
B600	B400	B200	WL	
10.4	9.3	5.2	4.8	pH
8.1	5.6	4.4	3.1	قابلیت هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر) EC dS m <sup>-1</sup>
19.9	22.9	28.5	30.5	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار بر کیلوگرم) CEC (cmol+ kg <sup>-1</sup> )
9.2	4.0	3.3	2.2	سطح ویژه (مترمربع بر گرم) Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
32.90	15.35	8.42	8.17	قطر منافذ (نانومتر) pore diameter (nm)
54.6	48.0	49.1	45.0	کربن آلی (درصد) OC (%)
3.30	5.53	5.04	9.03	هیدروژن (درصد) H (%)
1.48	1.26	1.46	1.23	نیتروژن (درصد) N (%)
11.61	16.99	20.05	21.17	اکسیژن (درصد) O (%)
0.19	0.31	0.36	0.41	O/C
0.85	1.61	1.44	2.81	H/C
34.9	17.6	5.6	3.3	کربن تثبیت شده (درصد) Fixed C (%)
11.4	9.8	4.7	4.2	سرب کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Total Pb (mg kg <sup>-1</sup> )
42.8	23.0	16.6	14.4	روی کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Total Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
833	419	380	-	فسفر کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Total P (mg kg <sup>-1</sup> )

B600 و B400، B200، WL به ترتیب عبارت‌اند از برگ گردو و بیوجار تهیه شده در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس.

بهبساز (Amendment): pH-H<sub>2</sub>O (1:10) و EC (1:10)

H/C و O/C نسبت مولی هستند.

$$\frac{c_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_{eq} \quad (1)$$

که در آن،  $q$  مقدار سرب جذب شده در واحد وزن خاک ( $mg/kg$ )،  $c_e$  غلظت سرب در محلول تعادلی ( $mg/l$ )،  $q_m$  حداکثر جذب سرب در خاک ( $mg/kg$ )،  $K_L$  ثابت متناسب با انرژی پیوند ( $l/kg$ ) است (۳۲ و ۴۶).

حداکثر گنجایش بافری ( $MBC^1$ ) از ضرب  $K_L$  در  $q_m$  به دست می آید (۴۶). این پارامتر نشان می دهد که به ازای هر واحد افزایش در غلظت تعادلی سرب موجود در محلول (میلی گرم در لیتر)، چند میلی گرم بر کیلوگرم از آن عنصر در فاز جامد جذب می شود (۴۶).

$$MBC = q_m \times K_L \quad (2)$$

**واجذب سرب:** به منظور اندازه گیری آزادشدن سرب به لوله های سانتریفیوژ باقی مانده از مطالعه جذب، ۲۰ میلی لیتر  $CaCl_2$  ۱۰ میلی مولار اضافه شد. پس از ۲ ساعت تکان دادن و گذشت ۲۴ ساعت مقدار سرب آزاد شده در محلول صاف شده به وسیله دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد (۳۲). هم چنین درصد سرب جذب شده که آزاد شده با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد. در این رابطه  $Pb_{de}$  و  $Pb_{ad}$  به ترتیب مقدار سرب آزاد شده و جذب شده بر حسب ( $mg\ kg^{-1}$ ) می باشد (۳۲).

$$\text{درصد سرب آزاد شده} = \frac{Pb_{de}}{Pb_{ad}} \times 100 \quad (3)$$

در این پژوهش ۳ گرم (۱ درصد وزنی- وزنی) از تیمارهای بیان شده به ۳۰۰ گرم از نمونه خاک مورد مطالعه (در سه تکرار) در قوطی های پلاستیکی اضافه و به مدت ۹۰ روز در دمای  $21 \pm 2$  درجه سلسیوس و رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه انکوبه شد. در ضمن یک نمونه خاک نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. سپس در زمان های ۳۰ و ۹۰ روز پس از انکوباسیون از خاک ها نمونه برداری و مطالعه های جذب و واجذب انجام گرفت.

**جذب سرب:** برای بررسی جذب سرب از همدماهای جذب استفاده شد. برای اندازه گیری جذب سرب در خاک ابتدا نمونه ۲ گرمی از هر خاک تیمار شده درون لوله های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و ۲۰ میلی لیتر از محلول  $Pb(NO_3)_2$  حاوی غلظت های ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۷ و ۸ میلی مولار سرب (منفرد) و سرب + روی (با نسبت مولی ۱ به ۱) در محلول زمینه  $CaCl_2$  (با غلظت ۱۰ میلی مولار) به لوله ها اضافه شد. روی از نمک  $Zn(NO_3)_2$  مورد استفاده بود. نمونه ها به مدت ۲ ساعت تکان داده شده و سپس ۲۴ ساعت در دمای  $25 \pm 2$  درجه سلسیوس در تعادل قرار گرفتند. پس از آن به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه تکان داده شد و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد (۳۲). غلظت تعادلی سرب در محلول توسط دستگاه طیف سنجی اتمی (AAS) اندازه گیری و میزان سرب جذب شده از تفاوت غلظت اولیه و تعادلی به دست آمد (۳۲). برای تعیین ویژگی های جذب منفرد و رقابتی سرب از شکل خطی معادله همدمای جذب لانگمویر (رابطه ۱) استفاده شد:

ویژگی‌های جذب سرب: هم‌دماهای جذب مدل‌های ریاضی هستند که به‌طور گسترده به‌منظور مطالعه گنجایش جذب و میل شیمیایی یک جاذب برای عناصر مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرند. هم‌چنین معادله‌های جذب اطلاعات مفیدی درباره گنجایش نگهداری و قدرت جذب فلزات در خاک فراهم می‌کنند. به‌منظور بررسی خصوصیات جذب سرب در دو سیستم جذب منفرد ( $Pb^{2+}$ ) و رقابتی ( $Pb^{2+} + Zn^{2+}$ ) طی دو زمان انکوباسیون (۳۰ و ۹۰ روز) معادله لانگ‌مویر بر داده‌های جذب این عنصر برازش شد ( $R^2 > 0.99$ ). توانایی معادله لانگ‌مویر در توصیف جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف توسط پژوهشگران متعددی گزارش شده است (۲۲، ۳۰ و ۳۲). هم‌دماهای جذب L شکل هستند که نشان‌دهنده جذب شیمیایی و تمایل نسبتاً زیاد بین جذب‌شونده و فاز جامد است. پژوهشگران مختلف هم‌دمای نوع L را برای جذب سرب در خاک گزارش کرده‌اند (۳۰ و ۳۲).

نتایج تجزیه واریانس اثر بهساز، سیستم جذب و زمان بر ضرایب مدل لانگ‌مویر در جدول ۲ نشان داده شده است. بر این اساس نتایج تجزیه واریانس سه عامل نشان داد که اثر متقابل بهساز، سیستم جذب و زمان فقط بر گنجایش جذب (qm) معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ). اثر متقابل زمان و بهساز و سیستم جذب و زمان بر همه ضرایب معنی‌دار بود.

تجزیه و تحلیل آماری: برای مطالعه اثر افزودن ۱ درصد (وزنی-وزنی) بیوجار برگ گردو بر ویژگی‌های جذب منفرد و رقابتی و آزادشدن سرب آزمایش فاکتوریل  $5 \times 2$  در قالب طرح کاملاً تصادفی در دو زمان (۳ تکرار) انجام شد. معادله لانگ‌مویر بر داده‌های سرب جذب‌شده با استفاده از نرم‌افزار SigmaPlot, 12.0 برازش شد. پس از بررسی فرضیات تجزیه واریانس شامل همگنی واریانس‌ها و نرمال‌بودن باقیمانده‌ها، اثر عوامل تغییرات (بیوجارها، سیستم جذب و زمان) بر ویژگی‌های جذب و آزاد شدن سرب در تیمارها با استفاده از تجزیه واریانس اندازه‌گیری‌های مکرر و مدل جامع خطی بررسی شد. هم‌چنین مقایسه میانگین‌ها با استفاده از روش fisher-LSD و در سطح احتمال ۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار Statistica, 8.0 انجام گردید.

### نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مورد مطالعه: خاک مورد مطالعه دارای رس و سیلت به‌ترتیب ۳۴ و ۴۳ درصد، کربنات کلسیم معادل برابر با ۲۷ درصد، قابلیت هدایت الکتریکی برابر با  $0.3$  دسی‌زیمنس بر متر،  $pH=7.9$ ، کربن آلی خاک برابر با  $0.75$  درصد و گنجایش تبادل کاتیونی برابر با  $28/1$  سانتی‌مول بار بر کیلوگرم بود. هم‌چنین مقدار سرب و روی کل  $17/6$  و  $66/8$  میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار قابل استفاده این فلزات به‌ترتیب  $0.22$  و  $0.63$  میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

جدول ۲- خلاصه نتایج تجزیه واریانس اثر بهساز، سیستم جذب و زمان بر ضرایب مدل لانگمویر.

**Table 2. Summary analysis of variance (ANOVA) results (mean square values) for Langmuir model coefficients.**

میانگین مربعات Mean square			درجه آزادی df	منابع تغییرات Sources of variations
MBC	K <sub>L</sub>	qm		
اثرات اصلی Between- Subject effects				
176759066**	6.59×10 <sup>-1**</sup>	119596**	4	بهساز (B) Amendment
2873937930**	10.27**	13645389**	1	سیستم جذب (A) Adsorption System
41169147**	13.86×10 <sup>-2**</sup>	4477 <sup>ns</sup>	4	B×A
176013	7×10 <sup>-4</sup>	1651	20	خطا Error
برهمکنشها Within- subjects effects				
56295342**	2.08×10 <sup>-1**</sup>	38862**	1	زمان Time (T)
2673828**	9.80×10 <sup>-3**</sup>	4079*	4	T×B
6399084**	1.84×10 <sup>-2**</sup>	8224*	1	T×A
912507 <sup>ns</sup>	3.50×10 <sup>-3ns</sup>	4966*	4	T×B×A
498858	1.90×10 <sup>-3</sup>	1193	20	خطا Error

<sup>ns</sup>، \*\* و \* به ترتیب به مفهوم غیرمعنی دار و معنی دار در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد می باشد.

<sup>ns</sup>، \*\* and \* are non-significant and significant at 1 and 5%, respectively.

سرب به وسیله بیوچارها مختلف را در محلول های الکترولیت متفاوت گزارش کردند (۱۸، ۳۲، ۳۴ و ۴۳).

کاواک و همکاران (۲۰۱۹) حداکثر گنجایش جذب سرب در محلول آب توسط بیوچارها کاه و کلش کلزا و گندم تهیه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس (به مدت ۲ ساعت) را به ترتیب ۱۰۸ و ۱۰۹ میلی گرم بر گرم گزارش کردند (۲۲). شن و همکاران (۲۰۱۸) حداکثر گنجایش جذب سرب توسط بیوچار کلش گندم و پوسته برنج تهیه شده در دمای ۷۰۰

حداکثر گنجایش جذب (qm) سرب؛ بیانگر حداکثر مقدار سرب جذب شده یا حداکثر گنجایش جذب سرب به صورت یک لایه در تیمارها است. بنابراین حداکثر گنجایش جذب سرب در تیمارهای بیوچار نسبت به خاک شاهد و برگ گردو افزایش (۱۵۴-۱۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم) یافت (جدول ۳). مطابق با این نتیجه دینگ و همکاران (۲۰۱۶) حداکثر گنجایش جذب ۱۲۳-۱۲۰ میلی گرم بر گرم برای فلز سرب توسط بیوچار سنبل آبی گزارش کردند (۹). هم چنین پژوهشگران مختلف افزایش گنجایش جذب

مانند الکتروننگاتیوی و شعاع یونی (۴۸)، وزن اتمی و پارامتر نرمی (۴۱) می‌باشد. الکتروننگاتیوی سرب (۱/۸) بیش‌تر از روی (۱/۶) است. بنابراین تمایل سرب برای ایجاد پیوند با جاذب بیش‌تر از روی است. در تأیید این نتیجه پارک و همکاران (۲۰۱۶)، ونپوک و همکاران (۲۰۱۹) و رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) نتایج مشابهی را گزارش کردند (۳۰، ۳۲ و ۴۱). شعاع یونی فلزات روی و سرب به ترتیب ۰/۷۴ و ۱/۲۱ آنگستروم است (۹). بنابراین با توجه به شعاع یونی بزرگ‌تر سرب نسبت به روی، احتمالاً توانایی سرب در تشکیل کمپلکس و واکنش‌های جذب بیش‌تر از روی است (۳۰). در تأیید این نتیجه دینگ و همکاران (۲۰۱۶) در مطالعه اثر بیوچار سنبل آبی تهیه‌شده در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس (به مدت ۲ ساعت) بر جذب سرب در سیستم منفرد و رقابتی در محلول آب گزارش کردند، حداکثر گنجایش جذب سرب توسط بیوچارها در سیستم رقابتی (کادمیم و سرب) کم‌تر از منفرد بود. آن‌ها دلیل کاهش جذب در سیستم رقابتی را علاوه بر رقابت عناصر برای جایگاه‌های جذب، تفاوت در شعاع یونی فلزات مورد نظر دانستند. به‌علاوه متوسط جذب سرب توسط بیوچارها تولیدشده در دماهای مورد نظر در شرایط رقابتی به ترتیب ۱۱۹/۵۸، ۱۲۸/۹۵ و ۱۲۳/۳۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند (۹). وزن اتمی سرب و روی به ترتیب ۲۰۷/۲ و ۶۵/۳۸ است (۴۴). هم‌چنین مقدار پارامتر نرمی میسونو سرب (۳/۵۸) بزرگ‌تر از روی (۲/۳۴) می‌باشد (۲۸). وزن اتمی بیش‌تر و مقادیر بزرگ‌تر پارامتر نرمی باعث افزایش جذب الکتروستاتیک و کمپلکس درون‌کره برای فلز می‌شود (۴۱). بنابراین، سرب برای جذب الکتروستاتیک و تشکیل کمپلکس درون‌کره بر روی خاک‌ها نسبت به فلز روی مناسب‌تر است (۲۶).

درجه سلسیوس به ترتیب ۰/۵۴۹ و ۰/۱۶۹ میلی‌مول بر گرم (۱۱۴ و ۳۵ میلی‌گرم بر گرم) در محلول آبی گزارش کردند (۳۵). وانگ و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که حداکثر گنجایش جذب سرب توسط بیوچارها پوسته بادام زمینی و پسماند گیاهان دارویی به ترتیب تهیه‌شده در دماهای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس (به مدت ۱ ساعت) به مقدار ۵۲/۸ و ۸۲/۵ میلی‌گرم بر گرم بود (۴۲).

نتایج نشان داد که حداکثر گنجایش جذب سرب با افزایش دمای گرماکافت بیوچارها افزایش یافت. نتایج مشابهی توسط شن و همکاران (۳۴) و کاواک و همکاران (۲۲) گزارش شد. حداکثر گنجایش جذب سرب در خاک‌های تیمارشده با B400 و B600 نسبت به خاک تیمارشده با برگ گردو مشاهده شد (جدول ۳). رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که افزایش دمای گرماکافت بیوچار باعث افزایش جذب سرب توسط بیوچار شد. به طوری که مقدار جذب توسط بیوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به سایر دماها بیشتر بود. آن‌ها دلیل این نتیجه را افزایش سطح ویژه و فسفر بیوچار تولیدشده با افزایش دمای گرماکافت بیان کردند (۳۲). گنجایش جذب سرب در سیستم رقابتی نسبت به منفرد (۹۵۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کم‌تر بود (جدول ۳). رقابت یون‌های فلزی در فرایند جذب، گنجایش جذب و کارایی تثبیت توسط بیوچار تغییر خواهد کرد (۳۰). هم‌چنین ونپوک و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که رقابت بین یون‌های فلزات سنگین بر جذب آن‌ها تأثیر می‌گذارد (۴۱). برخی پژوهشگران (۹، ۳۰، ۳۲ و ۴۵) حداکثر گنجایش جذب سرب در خاک لومرسی در سیستم رقابتی را کم‌تر از منفرد گزارش کردند. جذب متفاوت فلزات در سیستم رقابتی نسبت به منفرد به دلیل تفاوت در ویژگی‌های شیمیایی فلزات



میکروبی دانستند که می‌تواند گنجایش جذب فلزات سنگین مختلف را تحت تأثیر قرار دهد (۶). بنابراین، مطابق با این نتیجه گوا و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که پس از ۳۰۰ روز از زمان انکوباسیون بیوچار پوست برنج تهیه‌شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس، حداکثر گنجایش جذب مس در مقایسه با بیوچار تازه ۳۲ درصد کاهش یافت. آن‌ها مهم‌ترین دلیل این نتیجه را کاهش ۲۵/۸ درصدی سطح ویژه بیوچار بعد از انکوباسیون بیان کردند. همچنین آن‌ها بیان نمودند که تعداد و ویژگی‌های تفکیک گروه‌های عامل حاوی اکسیژن که احتمالاً مکانیسم کنترل‌کننده جذب مس باشند، با گذشت زمان تغییر می‌کند (۱۳). بنابراین این ویژگی می‌تواند بر گنجایش تبادل کاتیونی تأثیرگذار باشد و در نهایت موجب کاهش گنجایش جذب مس توسط بیوچار با گذشت زمان شود.

نتایج نشان داد که مقدار حداکثر گنجایش جذب سرب در خاک پس از گذشت ۹۰ روز انکوباسیون نسبت به ۳۰ روز به‌طور متوسط ( $51 \text{ mg kg}^{-1}$ ) کاهش یافت (جدول ۳). خصوصیات سطحی بیوچار در طی زمان تغییر می‌کند و به نوع خاک وابسته است (۶). بر این اساس نتایج کائو و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی اثر زمان انکوباسیون (۱۳ ماه) بر بیوچار تهیه‌شده از پوست برنج تولیدشده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در خاک‌هایی مختلف ( $\text{pH}=4/7-8/8$ ) نشان داد که تخلخل، سطح ویژه و میانگین قطر ذرات بیوچار پس از زمان انکوباسیون کاهش یافت. همچنین گروه‌های عامل سطحی حاوی اکسیژن در بیوچار با گذشت زمان افزایش یافت. آن‌ها دلیل کاهش تخلخل و سطح ویژه را پر شدن حفرات و منافذ سطحی بیوچار با مواد معدنی، مواد آلی خاک و کلونیزاسیون

جدول ۳- اثرات متقابل بهساز، سیستم جذب و زمان بر ضریب  $qm$  معادله لانگ‌مویر.

**Table 3. The interaction effects of amendment, adsorption system, and time on  $qm$  of Langmuir Equation.**

زمان (روز) Time (day)				تیمارها Treatments
90		30		
رقابتی Competitive	منفرد Individual	رقابتی Competitive	منفرد Individual	
$15202 \pm 34^j$	$16185 \pm 43^e$	$15198 \pm 37^j$	$16188 \pm 36^e$	شاهد (Control)
$15282 \pm 42^i$	$16187 \pm 33^e$	$15299 \pm 36^i$	$16270 \pm 30^{dc}$	برگ گردو (WL)
$15291 \pm 38^i$	$16191 \pm 32^e$	$15338 \pm 44^{ih}$	$16278 \pm 38^e$	B200
$15375 \pm 44^{hg}$	$16211 \pm 47^{ed}$	$15390 \pm 38^{hg}$	$16395 \pm 44^b$	B400
$15423 \pm 46^g$	$16451 \pm 40^{ba}$	$15487 \pm 37^f$	$16465 \pm 34^a$	B600

WL, B200, B400, and B600 به‌ترتیب عبارتند از برگ گردو و بیوچار تهیه‌شده در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس (n=۳). میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد است.

WL, B200, B400, and B600, are Walnut leaves and biochar produced at 200, 400, and 600 °C (n=3), respectively. Mean with different letters indicate a significant difference based on the 5% fisher-LSD test.

جذب سرب، رسوب به صورت کانی‌های فسفات و کربنات سرب (۸۷-۸۴٪) بود (۷). هان و همکاران (۲۰۱۷) در بررسی جذب سرب در بیوچار کود گاوی تهیه‌شده در دمای ۴۰۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس گزارش کردند که حضور گروه‌های عامل اکسیژن‌دار و مواد معدنی  $\text{SiO}_3^{2-}$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  در بیوچار به‌طور معنی‌داری ( $P < 0/05$ ) جذب سرب را افزایش داده است. آن‌ها بیان کردند احتمالاً غنی‌بودن بیوچار کود گاوی (۴۰۰ درجه سلسیوس) و بامبو از ترکیبات معدنی سلیسیم، کربنات و فسفات (مکانیسم‌های اصلی تثبیت سرب) منجر به رقابت کم‌تر توسط کادمیم شده است (۱۷). بنابراین، رسوب سرب روی سطح بیوچار به‌ویژه برای بیوچارها با مقدار فسفر بالا اتفاق می‌افتد (۱۷، ۳۱ و ۴۲).

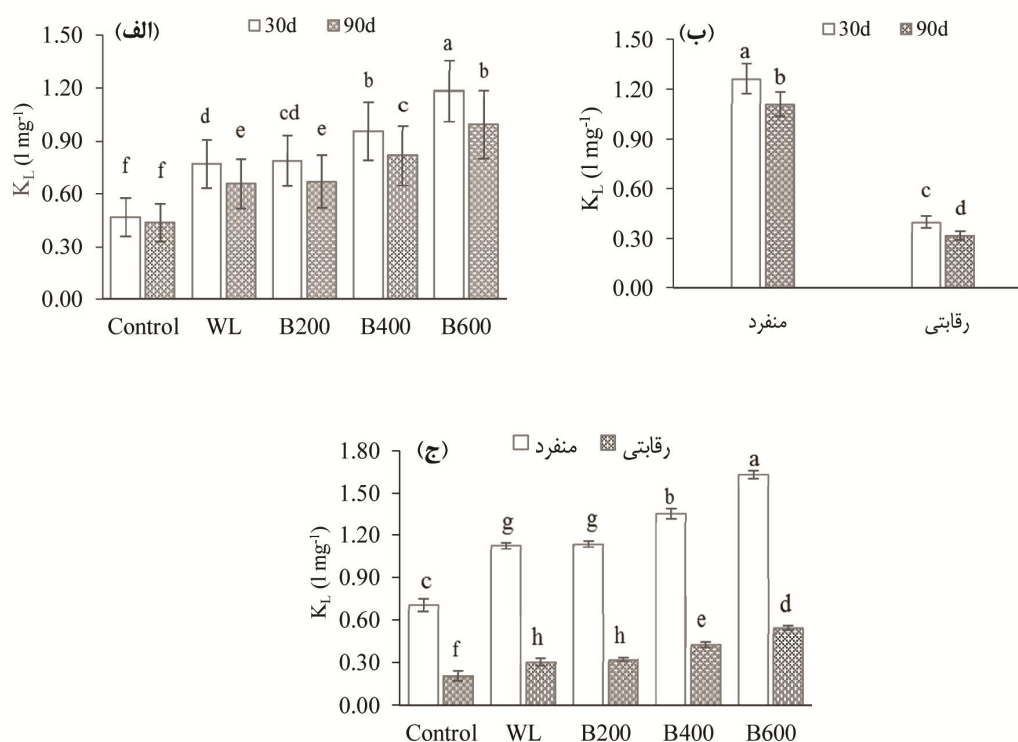
نتایج نشان داد که ثابت متناسب با انرژی پیوند ( $K_L$ ) سرب در هر دو زمان انکوباسیون در تیمارهای بیوچار نسبت به تیمارهای شاهد و برگ‌گردو افزایش یافت. به‌علاوه با افزایش دمای گرماکافت، مقدار این ضریب افزایش معنی‌داری یافت ( $P < 0/05$ ). به‌طوری‌که مقدار انرژی پیوند در تیمار B600 نسبت به سایر تیمارها بیش‌تر بود (شکل ۱). بنابراین در تأیید این نتیجه وانگ و همکاران (۴۲) بیان کردند که با افزایش دمای گرماکافت بیوچار پوست بادام از ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس مقدار انرژی پیوند سرب از ۰/۳۲ به ۰/۷۹ لیتر بر میلی‌گرم افزایش یافت. به‌علاوه دونگ و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که افزایش دمای گرماکافت بیوچار باعث افزایش قدرت پیوند سرب با بیوچار باگاس شد، به‌طوری‌که مقدار این ضریب در دمای ۲۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس در دامنه ۰/۰۵۵-۰/۰۵۱ لیتر بر میلی‌گرم و در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در دامنه ۰/۱۸-۰/۱۱ لیتر بر میلی‌گرم مشاهده شد (۱۰). نتایج نشان داد مقدار  $K_L$  پس از ۹۰ روز انکوباسیون نسبت به ۳۰ روز در همه

نتایج بررسی همبستگی نشان داد که حداکثر گنجایش جذب (qm) با افزایش سطح ویژه بیوچار ارتباط دارد ( $R^2 = 0/94$ ,  $P < 0/05$ ). بیوچار عموماً دارای سطح ویژه و گنجایش تبادل کاتیونی بیش‌تری نسبت به اجزای اولیه خاک است. افزودن بیوچار تهیه‌شده در دمای بالا، سرب را به‌طور مؤثرتری جذب کرده و در نتیجه برای جذب سرب نسبت به بیوچارها تولیدشده در دمای پایین مطلوب‌تر است (۳۴). کواک و همکاران (۲۰۱۹) در بررسی اثر بیوچارها مختلف (خاک اره، کلش کلزا، گندم و کود دامی) تهیه‌شده در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس (به‌مدت ۲ ساعت) بر جذب سرب بیان کردند، افزایش دمای گرماکافت باعث افزایش گنجایش جذب سرب توسط بیوچارها شد. آن‌ها دلیل این نتیجه را افزایش pH بیوچار، مقدار خاکستر و سطح ویژه و در نتیجه افزایش رسوب، تبادل یونی و تشکیل کمپلکس درون‌کره سرب دانستند (۲۲). نتایج نشان داد رابطه معنی‌داری بین قدرت جذب سرب ( $K_L$ ) و سطح ویژه بیوچار وجود دارد ( $R^2 = 0/94$ ,  $P < 0/05$ ). با افزایش سطح ویژه بیوچار قدرت پیوند سرب افزایش می‌یابد. در تأیید این نتایج شن و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که افزایش سطح ویژه بیوچار بر اثر بالا رفتن دمای گرماکافت باعث افزایش گنجایش جذب و نگره‌داری روی، کادمیم و سرب است (۳۴). به‌علاوه نتایج نشان داد فسفر در بیوچار با افزایش دمای گرماکافت ( $1092-419 \text{ mg kg}^{-1}$ ) افزایش یافت (جدول ۱). این امر با همبستگی قوی بین مقادیر حداکثر گنجایش جذب (qm) و افزایش فسفر در بیوچار پشتیبانی می‌شود ( $R^2 = 0/99$ ,  $P < 0/05$ ).

یون‌های فسفر در تثبیت سرب و تشکیل مواد معدنی کم محلول Pb-P مؤثر هستند (۵). کائو و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که در بیوچار کود گاوی با غلظت بالای  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  مکانیسم اصلی

رقابتی نسبت به منفرد کاهش ( $P < 0.05$ ) یافت (شکل ۱-ج). رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) نتایج مشابهی را برای بیوچار تهیه شده از برگ گردو در خاک لوم‌شنی گزارش کردند (۳۲).

تیمارها به جز تیمار خاک شاهد کاهش یافت (شکل ۱ الف). هم‌چنین مقدار  $K_L$  در هر دو سیستم جذب در حضور روی نسبت به سیستم منفرد کاهش یافت (شکل ۱-ب). مقدار انرژی پیوند سرب در سیستم



شکل ۱- اثر متقابل بهساز و زمان (الف)، زمان و سیستم جذب (ب) و سیستم جذب و بهساز (ج) بر انرژی پیوند سرب در تیمارها. Control, WL, B200, B400, B600 به ترتیب عبارت‌اند از خاک شاهد، برگ گردو و بیوچار تهیه شده در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس. حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد است. خطوط عمودی نشان‌دهنده خطای استاندارد (SE) است.

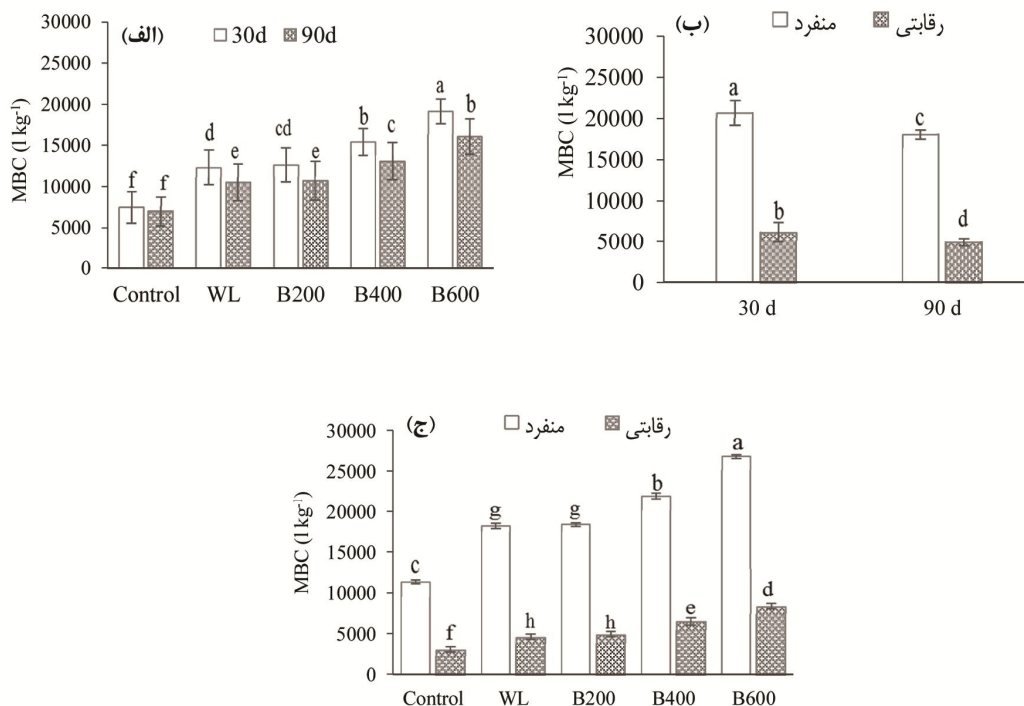
Figure 1. Interaction effect of Amendments and Time (a), Time and Adsorption System (b) and Adsorption System and Amendments (c) on Lead Bond Energy in Treatments. Control, WL, B200, B400, and B600 are soil, walnut leaves and biochar prepared at 200, 400 and 600 °C, respectively. Different letters indicate a significant difference based on the 5% fisher-LSD test. Vertical lines represent standard error (SE).

همه تیمارها در دو زمان ۳۰ و ۹۰ روز انکوباسیون رفتار مشابهی داشت (شکل ۱-۲ الف). مقدار MBC در خاک شاهد در ۹۰ روز انکوباسیون نسبت به ۳۰ روز تفاوت معنی‌داری نداشت ( $P > 0.05$ ). مقدار MBC در تیمارهای بیوچار نسبت به تیمار برگ گردو و خاک شاهد افزایش معنی‌داری یافت ( $P < 0.05$ ).

حداکثر گنجایش بافری (MBC) سرب در این مطالعه در واقع شاخص مقاومت خاک‌ها به تغییر غلظت سرب در محلول خاک با اضافه شدن سرب به خاک است. مقادیر بیش‌تر این پارامتر نشان می‌دهد که سرب بیش‌تری بر روی خاک یا تیمارها جذب شده است (۴۶). نتایج حداکثر گنجایش بافری سرب در

یافت (شکل ۲-ب). هم‌چنین مقدار این ضریب در همه تیمارها در شرایط رقابتی نسبت به منفرد کاهش یافت (شکل ۲-ج). رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) نتایج مشابهی را در مطالعه جذب سرب در حضور روی توسط بیوچار در خاک شنی گزارش کردند (۳۲).

به‌علاوه با افزایش دمای گرماکافت بیوچار مقدار ضریب MBC افزایش یافت ( $P < 0/05$ ), به‌طوری که بیش‌ترین مقدار این ضریب در تیمار B600 به‌دست آمد. مقدار ضریب MBC سرب در ۹۰ روز نسبت به ۳۰ روز انکوباسیون در هر دو سیستم جذب کاهش



شکل ۲- اثر متقابل بهساز و زمان (الف)، زمان و سیستم جذب (ب) و سیستم جذب و بهساز (ج) بر حداکثر گنجایش بافری سرب در تیمارها. Control, B0, B200, B400, B600 به‌ترتیب عبارت‌اند از خاک شاهد، برگ گردو و بیوچار تهیه‌شده در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس. حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد است. خطوط عمودی نشان‌دهنده خطای استاندارد (SE) است.

**Figure 2.** Interaction effect of Amendments and Time (a), Time and Adsorption System (b) and Adsorption System and Amendments (c) on Lead Maximum buffering capacity in Treatments. Control, B0, B200, B400, and B600 are soil, walnut leaves and biochar prepared at 200, 400 and 600 °C respectively. Different letters indicate a significant difference based on the 5% fisher-LSD test. Vertical lines represent standard error (SE).

زیست‌فراهمی فلزات را می‌توان از طریق استخراج با  $CaCl_2$  ۱۰ میلی‌مولار ارزیابی کرد که به‌طور گسترده به‌عنوان روشی مناسب برای مشخص کردن زیست‌فراهمی فلزات برای گیاهان در خاک گزارش شده‌اند.

واجذب سرب جذب‌شده در خاک‌ها: اگرچه امروزه ارزیابی‌های آلودگی خاک عمدتاً بر پایه مقدار کل فلز هستند، اما عمدتاً شناخت خطرات زیست‌محیطی ناشی از وجود فلزات سنگین در خاک به غلظت زیست‌فراهم آن‌ها وابسته است (۱۹). مقدار

(کلرید کلسیم ۱۰ میلی مولار) در تیمارهای بیوچار نسبت به خاک شاهد شد. آن‌ها دلیل این نتیجه را افزایش سرب پیوندشده با ماده آلی خاک (۶۸ درصد بیش‌تر از خاک شاهد) بعد از اضافه‌شدن بیوچار بیان کردند (۲۵). هم‌چنین با افزایش دمای گرماکافت در هر دو سیستم منفرد و رقابتی سرب استخراج‌شده توسط کلرید کلسیم ۱۰ میلی مولار کاهش یافت. بنابراین تمرکز جذب سرب بر روی مکان‌های تبادل‌ی بیوچار با افزایش دمای گرماکافت کاهش یافته است (۳۱).

درصد آزادسازی سرب توسط محلول کلرید کلسیم ۱۰ میلی مولار در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان داد که سرب آزادشده توسط کلرید کلسیم ۱۰ میلی مولار در همه تیمارها کم‌تر از یک درصد سرب جذب شده بود. به‌علاوه کاربرد بیوچار باعث کاهش سرب قابل استخراج توسط این عصاره‌گیر نسبت به تیمار خاک شاهد و برگ گردو شد. لو و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند که استفاده از بیوچار کلش برنج و بامبو باعث کاهش غلظت سرب قابل استفاده

جدول ۴- درصد سرب آزادشده توسط عصاره‌گیر  $\text{CaCl}_2$  ۱۰ میلی مولار در تیمارها.

Table 4. Percentage of Pb desorbed in 10 mM  $\text{CaCl}_2$  in treatments.

غلظت سرب (میلی مولار) Concentration of Pb (mM)								زمان (روز) Time (day)	نوع جذب Adsorption system	تیمارها Treatments
8	7	6	4	3	2	1	0.5			
0.201	0.148	0.061	0.043	0.046	0.042	0.034	0.063	30	I	شاهد (Control)
0.998	0.823	0.188	0.095	0.093	0.109	0.074	0.060		C	
0.197	0.169	0.105	0.132	0.075	0.046	0.080	0.068	90	I	
0.822	0.689	0.514	0.257	0.211	0.150	0.146	0.125		C	
0.162	0.105	0.056	0.041	0.042	0.037	0.030	0.049	30	I	برگ گردو (WL)
0.999	0.550	0.183	0.163	0.112	0.104	0.083	0.062		C	
0.180	0.142	0.101	0.124	0.066	0.045	0.039	0.065	90	I	
0.803	0.577	0.386	0.246	0.184	0.141	0.139	0.131		C	
0.138	0.083	0.057	0.042	0.041	0.035	0.028	0.044	30	I	B200
0.623	0.566	0.174	0.123	0.105	0.094	0.048	0.041		C	
0.169	0.139	0.100	0.110	0.061	0.043	0.035	0.063	90	I	
0.788	0.493	0.365	0.223	0.144	0.153	0.149	0.136		C	
0.126	0.058	0.051	0.040	0.035	0.034	0.021	0.037	30	I	B400
0.541	0.526	0.161	0.108	0.099	0.083	0.043	0.035		C	
0.138	0.063	0.067	0.089	0.048	0.041	0.028	0.044	90	I	
0.483	0.398	0.328	0.207	0.131	0.127	0.100	0.090		C	
0.103	0.050	0.043	0.038	0.033	0.031	0.016	0.024	30	I	B600
0.496	0.460	0.114	0.083	0.064	0.060	0.035	0.016		C	
0.115	0.054	0.048	0.048	0.042	0.035	0.015	0.036	90	I	
0.414	0.242	0.231	0.171	0.125	0.114	0.077	0.069		C	

WL, B200, B400, B600 به‌ترتیب عبارت‌اند از برگ گردو و بیوچار تهیه‌شده در دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس (n=3).

WL, B200, B400, and B600 are respectively soil, walnut leaves and biochar prepared at 200, 400 and 600 °C (n=3).  
I: individual; C: competitive

درصد برای فلزات کادمیم، روی و سرب مشاهده شد. همچنین آن‌ها بیان کردند که pH مهم‌ترین پارامتر کنترل تجمع فلزات در خاک است. آن‌ها مقدار pH را برای خاک شاهد و تیمار بیوجار به ترتیب ۶/۵۷ و ۱۰/۲۴ گزارش کردند. بنابراین، کاهش غلظت فلزات قابل استخراج را می‌توان به افزایش pH خاک، ناشی از اضافه‌شدن بیوجار نسبت داد. این نتیجه توسط رابطه منفی بین pH و غلظت فلز قابل عصاره‌گیری با کلریدکلسیم ۱۰ میلی‌مولار تأیید می‌شود ( $P < 0/05$ ،  $R^2 = 0/98-0/99$ ).

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که بیوجار برگ گردو تهیه‌شده در ماه‌های مختلف، حضور روی و زمان انکوباسیون فرایند جذب و آزادشدن سرب را در خاک لومرسی تحت تأثیر قرار می‌دهند. اگر چه خاک‌های رسی آهکی گنجایش بالایی در جذب سرب دارند، ولی بیوجار توانست انرژی پیوند و حداکثر گنجایش بافری سرب را در خاک به‌طور قابل‌توجهی افزایش و میزان آزادسازی این فلز را کاهش دهد. بنابراین، با این‌که خاک مورد مطالعه قابلیت جذب سرب بالایی داشت، بیوجار برگ گردو می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه جهت تثبیت و کاهش آلاینده‌گی سرب در خاک و افزایش بهره‌وری و سلامت خاک‌های کشاورزی به‌کار رود.

نتایج نشان داد که مقدار سرب استخراج‌شده توسط  $\text{CaCl}_2$  ۱۰ میلی‌مولار در حضور روی در هر دو زمان انکوباسیون بیش‌تر از سیستم منفرد بود. این نتیجه می‌تواند به‌دلیل کم‌تر بودن قدرت پیوند سرب در سیستم رقابتی باشد (۳۰). همچنین پس از ۹۰ روز انکوباسیون مقدار سرب آزادشده توسط این عصاره‌گیر افزایش یافت (جدول ۴). به‌طورکلی، نتایج آزادسازی نشان داد که جذب سرب بر روی مکان‌های تبادل‌ی در همه تیمارها بسیار کم بود. همچنین مکان‌های تبادل‌ی با گذشت زمان از اهمیت کم‌تری برای جذب سرب برخوردار می‌باشند (۳۴). رئیسی و همکاران (۲۰۲۰) نتایج مشابهی را گزارش کردند (۳۲). همچنین هوبن و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که با اضافه‌کردن بیوجار گیاه میسکانتوس تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس (به‌مدت ۳۰ دقیقه) به خاک فلزات کادمیم، روی و سرب قابل عصاره‌گیری با کلریدکلسیم ۱۰ میلی‌مولار به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافتند (۱۹). کاهش فلزات قابل‌استخراج با افزایش سطح کاربرد بیوجار افزایش یافت. به‌طوری‌که در مقایسه با خاک شاهد، کاربرد ۱ درصد بیوجار مقدار کادمیم، روی و سرب قابل‌استخراج با این عصاره‌گیر را به‌ترتیب ۱۴، ۱۵ و ۲۹ درصد کاهش داد. به‌علاوه در حضور ۵ درصد بیوجار، کاهش به‌ترتیب ۴۴، ۵۲ و ۷۶ درصد و در سطح ۱۰ درصد بیوجار به‌ترتیب به ۷۱، ۸۷ و ۹۲

## منابع

1. Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., and Ok, Y.S. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*. 118: 536-544.
2. Ahmad, M., Ok, Y.S., Kim, B.Y., Ahn, J.H., Lee, Y.H., Zhang, M., Moon, D.H., Al-Wabel, M.I., and Lee, S.S. 2016. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. *Journal of Environmental Management*. 166: 131-139.
3. Ahmad, M., Sang, S.L., Lim, J.E., Lee, S.E., Ju, S.C., Moon, D.H., Hashimoto, Y., and Yong, S.O. 2014. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere*. 95: 433-441.
4. Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., and Scheckel, K. 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*. 266: 141-166.
5. Bolan, N.S., Adriano, D.C., and Naidu, R. 2003. Role of phosphorus in im- and mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 177: 1-44.
6. Cao, T., Chen, W., Yang, T., He, T., Liu, Z., and Meng, J. 2017. Surface characterization of aged biochar incubated in different types of soil. *Bioresource Technology*. 12: 6366-6377.
7. Cao, X., Ma, L., Gao, B., and Harris, W. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*. 43: 3285.
8. Deng, Y., Huang, S., Laird, D.A., Wang, X., and Meng, Z. 2019. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single-and binary-metal systems. *Chemosphere*. 218: 308-318.
9. Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, Y., Zheng, B., and Cai, X. 2016. Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. *The Royal Society of Chemistry*. 6: 5223-5232.
10. Dong, X., Wang, C., Li, H., Wu, M., Liao, S., Zhang, D., and Pan, B. 2014. The sorption of heavy metals on thermally treated sediments with high organic matter content. *Bioresource Technology*. 160: 123-128.
11. Garcia-Perez, M., Chaala, A., and Roy, C. 2002. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *The Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65: 111-136.
12. Gee, G.H., and Bauder, J.W. 1986. Particle size analysis. P 383-409, In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2 physical properties*. American Society of Agronomy Madison, WI.
13. Guo, Y., Tan, W., Wu, J., Huang, Z., and Dai, J. 2014. Mechanism of Cu (II) adsorption inhibition on biochar by its aging process. *Journal of Environmental Science*. 26: 2123-2130.
14. Hamzenejad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A., and Rasouli-Sadaghiani, M.H. 2020. Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*. 13: 448-452.
15. Hamzenejad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Rasouli-Sadaghiani, M.H., and Khodaverdiloo, H. 2017. Kinetic and thermodynamic study of cadmium (Cd) adsorption by grape and apple pruning residues biochars. *Journal of Environmental Studies*. 43: 401-416.
16. Hamzenejad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Rasouli-Sadaghiani, M.H., and Khodaverdiloo, H. 2018. Effect of apple pruning residue biochar on chemical forms, mobility factor index (MF) and reduced partition index (IR) of heavy metals in a contaminated soil. *Water and Soil Science (Agricultural Science)*. 28: 65-78.



17. Han, L., Qian, L., Liu, R., Chen, M., Yan, J., and Hu, Q. 2017. Lead adsorption by biochar under the elevated competition of cadmium and aluminum. *Scientific Reports*. 7: 2264-2273.
18. Hosseinpour, A.R., Motaghian, H.R., and Salehi, M.H. 2012. Potassium release kinetics and its correlation with pinto bean (*Phaseolus vulgaris*) plant indices. *Plant, Soil and Environment*. 58: 328-333.
19. Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*. 92: 50-57.
20. Kabiri, P., Motaghian, H., and Hosseinpour, A. 2019. Effects of walnut leaves biochars on lead and zinc fractionation and phytotoxicity in a naturally calcareous highly contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 230: 257-263.
21. Khodaverdiloo, H., Han, F.X., Hamzenejad, R., Karimi, A., Moradi, N., and Kazery, J.A. 2020. Potentially toxic element contamination of arid and semi-arid soils and its phytoremediation. *Arid Land Research and Management*. 34: 361-391.
22. Kwak, J.H., Islam, M.S., Wang, S., Messele, S.A., Naeth, M.A., El-Din, M.G., and Chang, S.X. 2019. Biochar properties and lead (II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. *Chemosphere*. 231: 393-404.
23. Leoppert R.H., and Suarez D.L. 1996. Carbonate and gypsum. P 437-447, In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical methods*. SSSA Madison, WI.
24. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*. 42: 421-428.
25. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y.S., Niazi, N.K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., and Liu, D. 2017. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*. 186: 285-292.
26. McBride, D.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. 416p.
27. Melo, L.C., Puga, A.P., Coscione, A.R., Beesley, L., Abreu, C.A., and Camargo, O.A. 2016. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar. *Journal of Soils and Sediments*. 16: 226-234.
28. Misono, M., Ochiai, E., Saito, Y., and Yoneda, Y. 1967. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 29: 2685-2691.
29. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. P 961-1010, In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*, SSSA. Madison, WI.
30. Park, J.H., Cho, J.S., Ok, Y.S., Kim, S.H., Heo, J.S., Delaune, R.D., and Seo, D.C. 2016. Comparison of single and competitive metal adsorption by pepper stem biochar. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 62: 617-632.
31. Park, J.H., Choppala, G., and Lee, J. 2013. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 224: 1711-1720.
32. Raeisi, S., Motaghian, H.R., and Hosseinpour A.R. 2020. Effect of the soil biochar aging on the sorption and desorption of Pb<sup>2+</sup> under competition of Zn<sup>2+</sup> in a sandy calcareous soil. *Environmental Earth Sciences*. 79: 1-12.
33. Rhoades, J.D. 1996. Salinity electrical conductivity and total dissolved solids. P 417-437, In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods*. American Society of Agronomy Madison, WI.
34. Shen, Z., Hou, D., Jin, F., Shi, J., Fan, X., Tsang, D.C., and Alessi, D.S. 2019. Effect of production temperature on lead



- removal mechanisms by rice straw biochars. *The Science of Total Environment*. 655: 751-758.
35. Shen, Z., Hou, D., Zhao, B., Xu, W., Ok, Y.S., Bolan, N.S., and Alessi, D.S. 2018. Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing. *The Science of Total Environment*. 619-620: 185-193.
36. Sposito, G.L., Lund, J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. 46: 260-265.
37. Sumner, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. P 1201-1231, In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical methods*. SSSA Madison. WI.
38. Svilovic, S., Rusic, D., and Zanetic, R. 2008. Thermodynamics and adsorption isotherms of copper ions removal from solutions using synthetic zeolite x. *Chemical and Biochemical Engineering*. 3: 299-305.
39. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. P 475-490, D.L. In: Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods*, SSSA. Madison, WI.
40. Usman, A.R.A. 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley. *Egypt. Geoderma*. 144: 334-343.
41. Van Poucke, R., Allaert, S., Ok, Y.S., Pala, M., Ronsse, F., Tack, F.M.G., and Meers, E. 2019. Metal sorption by biochars: A trade-off between phosphate and carbonate concentration as governed by pyrolysis conditions. *Journal of Environmental Management*. 246: 496-504.
42. Wang, Z., Liu, G., Zheng, H., Li, F., Ngo, H.H., Guo, W., Liu, C., Chen, L., and Xing, B. 2015. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource Technology*. 177: 8-17.
43. Whitten, K.W., and Gailey, K.D. 1981. *General Chemistry*. Saunders College Publishing, New York. 1069p.
44. Xue, C., Zhu, L., Lei, S., Liu, M., Hong, C., Che, L., Wang, J., and Qiu, Y. 2020. Lead competition alters the zinc adsorption mechanism on animal-derived biochar *The Science of Total Environment*. 2: 136-152.
45. Yang, X., Chen, X., and Yang, X. 2019. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. *Soil and Tillage Research*. 187: 85-91.
46. Ye, S., Zeng, G., Wu, H., Zhang, C., Liang, J., Dai, J., Liu, Z., Xiong, W., Wan, J., Xu, P., and Cheng, M. 2017. Co-occurrence and interactions of pollutants, and their impacts on soil remediation-A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 47: 1528-1553.
47. Zhang, F., Xiaoxia, O., Chen, S.H., and Xie, Q. 2012. Competitive adsorption and desorption of copper and lead in some soil of North China. *Environmental Engineering Science*. 64: 484-492.
48. Zhou, N., Zu, J., Feng, Q., Chen, H., Li, J., Zhong, M.E., Zhou, Z., and Zhuang, S. 2019. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of heavy metals on tobacco stem biochar in competitive mode. *Environmental Science and Pollution Research*. 26: 26. 26947-26962.



## The Effect of biochars produced at different temperatures on adsorption and desorption of $Pb^{2+}$ in a calcareous clay soil

S. Raiesi<sup>1</sup>, \*H.R. Motaghian<sup>2</sup> and A.R. Hosseinpur<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

<sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

<sup>3</sup>Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University

Received: 07.27.2020; Accepted: 10.21.2020

### Abstract

**Background and Objectives:** Soil contamination with heavy metals (HMs) has caused great concern with the development of industry and the rapid increase in human activities. Lead ( $Pb^{2+}$ ) accumulates easily in the environment due to its non-degradable nature and poses a serious threat to the lives of plants, animals, and especially humans. More dangerously, HMs are usually present simultaneously with different compounds and concentrations, complicating the management of these pollutants. Reducing the bioavailability of HMs by adding stabilizing agents to the soil is a reliable and low-cost way to control HMs pollution.

**Materials and Methods:** in this study, Walnut leaves biochars were produced at three pyrolysis temperatures of 200, 400 and 600 °C (B200, B400, and B600). For this purpose, 3 g (1% w/w) of the above treatments were added to 300 g of soil sample put in plastic jars, and incubated for 90 days at  $21 \pm$  °C and a humidity of 80% of the field capacity. Then, the soil was sampled at 30 and 90 days after incubation. To measure the adsorption of  $Pb^{2+}$  in the soil, first 2 g of each treated soil into 50 ml centrifuge tubes and 20 ml of  $PbNO_3$  solution containing concentrations of 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 7 and 8 ml of  $Pb^{2+}$  (single system) and  $Pb^{2+} + Zn^{2+}$  (mole ratio  $Pb^{2+} / Zn^{2+} = 1$ ; competitive system) were added to the tubes in the 10 mM  $CaCl_2$  as the background electrolyte. The linear form of the Langmuir equation was used to determine the individual and competitive adsorption characteristics of  $Pb^{2+}$ . To determine the desorption of adsorbed  $Pb^{2+}$ , 20 ml of 10 mM  $CaCl_2$  was added to the residual soils in centrifuge tubes from the adsorption study.

**Results:** The results showed that maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) of  $Pb^{2+}$  increased with increasing pyrolysis temperature, so the B600 treatment had the highest maximum adsorption capacity among the treatments. The value of this coefficient decreased in the presence of  $Zn^{2+}$  ( $P < 0.05$ ). The  $q_m$  of  $Pb^{2+}$  adsorption in biochar treatments decreased significantly after 90 days of incubation. The highest amount of  $Pb^{2+}$  strength of adsorption ( $K_L$ ) was in the biochar prepared at 600 °C treatment. The value of this coefficient in the competitive system decreased compared to the individual system. After 90 days of incubation in both adsorption systems,  $K_L$  decreased compared to 30 days of incubation ( $P < 0.05$ ). The concentration of  $Pb^{2+}$  desorption in 10 mM  $CaCl_2$  solution (less than 1% of adsorbed  $Pb^{2+}$ ) showed that the exchange mechanism of  $Pb^{2+}$  adsorption by biochars doesn't play importance role and probably the main mechanism of  $Pb^{2+}$  adsorption is formation  $Pb$ -phosphate. Overall, the results of this study showed that the application of 1% biochar prepared at 600 °C can affect the  $Pb^{2+}$  adsorption properties in clay calcareous soils in individual and competitive systems.

\* Corresponding Author; Email: motaghian.h@yahoo.com

**Conclusions:** Walnut leaves biochars produced at different temperatures changed the  $Pb^{2+}$  adsorption and desorption process in loamy clay soil in the presence of  $Zn^{2+}$  and the incubation time. Although calcareous clay soils have a high capacity to  $Pb^{2+}$  adsorption, but biochar was able to significantly increase the strength of adsorption and  $Pb^{2+}$  maximum buffering capacity (MBC) in the soil and reduce the desorption of this metal. Therefore, the use of the biochar can be considered as a low-cost and effective adsorbent for stabilizing and reducing  $Pb^{2+}$  mobility in the soil and increasing the productivity and health of agricultural soils.

**Keywords:** Competitive system, Incubation, Langmuir isotherm, Pyrolysis temperature

