



## Chemical fractions of Lead and Zinc in the contaminated soil amended with nanobiochar

Neda Moradi<sup>1</sup> | Abdolamir Moezzi<sup>2</sup> | Shila Khajavi-Shojaei<sup>3</sup> | Pardis Khaji<sup>4</sup>

1. Corresponding Author, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [n.moradi@scu.ac.ir](mailto:n.moradi@scu.ac.ir)

2. Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [moezzi151@scu.ac.ir](mailto:moezzi151@scu.ac.ir)

3. Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [shila\\_khajavi@yahoo.com](mailto:shila_khajavi@yahoo.com)

4. Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: [pardism.khaji@gmail.com](mailto:pardism.khaji@gmail.com)

### Article Info

#### Article type:

Research Article

#### Article history:

Received 21 June 2023

Received in revised form 24

July 2023

Accepted 28 July 2023

Published online 10 March

2024

#### Keywords:

*Contaminated soil,*

*Heavy metals,*

*Nanobiochar,*

*Sequential extraction.*

### ABSTRACT

High concentration of heavy metals in soil directly affects soil and water quality and human safety. Therefore, decreasing mobility of metals, especially in contaminated soils by cost-effective amendments can solve environmental problems. The aim of this study was to evaluate the effect of nanobiochar on the mobility of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated calcareous soils. This study was carried out as a factorial experiment based on a randomized complete design with two factors including: 1) type of bioadsorbents (4 type) and rate of bioadsorbents (3 rate) for 90 days in three replications. At the end of incubation period, Pb and Zn availability and their chemical fractions were measured. The results showed that the greatest reduction in Pb and Zn availability was observed in soil treated with Fe-NB. The Pb and Zn availability in Fe-NB-1% decreased by 34.65 and 15.38% compared to the control treatment, respectively. Application of biochar, especially in nano size, significantly ( $P < 0.05$ ) decreased the exchangeable fraction and increased iron and manganese oxide bound and residual fractions of the metals in comparison to the control treatment. The *IR* Values increased and *MF* values decreased with increasing biochars and nanobiochars levels that indicating a decrease in the mobility of metals in the soil. In general, the addition of nanobiochar in soil causes the transformation of metals from unstable form (exchangeable and carbonate forms) to stable forms (iron and manganese oxide bound and residual forms) and further reduces the mobility of metals in the soil.

**Cite this article:** Moradi, N., Moezzi, M., Khajavi-Shojaei, S., & Khaji, P. (2024). Chemical fractions of Lead and Zinc in the contaminated soil amended with nanobiochar. *Journal of Natural Environment*, 76 (4), 645-658. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.361176.2569>



## توزیع شکل‌های شیمیایی سرب و روی در خاک آلوده اصلاح شده با نانوبیوچار

ندا مرادی<sup>۱</sup> | عبدالامیر معزی<sup>۲</sup> | شیلا خواجوی شجاعی<sup>۳</sup> | پردیس خاجی<sup>۴</sup>

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [n.moradi@scu.ac.ir](mailto:n.moradi@scu.ac.ir)
۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [moezzi151@scu.ac.ir](mailto:moezzi151@scu.ac.ir)
۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [shila\\_khajavi@yahoo.com](mailto:shila_khajavi@yahoo.com)
۴. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: [pardism.khaji@gmail.com](mailto:pardism.khaji@gmail.com)

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	غلظت بالای فلزات سنگین در خاک به‌طور مستقیم روی کیفیت خاک، آب و سلامت انسان تأثیر دارد. بنابراین کاهش تحرک این عناصر به‌ویژه در خاک‌های آلوده توسط اصلاح‌کننده‌های ارزان و مؤثر، می‌تواند سبب حل مشکلات محیط‌زیستی گردد. هدف از این مطالعه تأثیر نانوبیوچار بر تحرک عناصر آلاینده روی و سرب در خاک آهکی آلوده بود. بدین‌منظور یک آزمایش انکوباسیون به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو فاکتور (۱) نوع جاذب (چهار سطح) و (۲) مقدار جاذب (سه سطح) به‌مدت ۹۰ روز در سه تکرار اجرا گردید. در پایان دوره انکوباسیون غلظت قابل دسترس و شکل‌های شیمیایی سرب و روی اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد بیشترین کاهش در مقدار قابل دسترس عناصر در خاک تیمار شده با نانوبیوچار اصلاح شده با آهن است. به‌طوری که مقدار سرب و روی قابل دسترس در تیمار ۱ درصد نانوبیوچار اصلاح شده در مقایسه با تیمار شاهد به‌ترتیب ۳۴/۶۵ و ۱۵/۳۸ درصد کاهش یافت. کاربرد بیوچار به‌ویژه در اندازه نانو سبب کاهش معنی‌دار ( $P \leq 0.05$ ) روی و سرب در بخش قابل تبادل و افزایش آن‌ها در بخش باقیمانده نسبت به تیمار شاهد گردیدند. با افزایش درصد بیوچار و نانوبیوچار افزوده‌شده به خاک مقدار $Ir$ افزایش و مقدار $MF$ کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز در خاک است. به‌طور کلی افزودن بیوچار در اندازه نانو، سبب تغییر شکل عناصر از شکل‌های ناپایدار (شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار (شکل‌های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز و شکل آلی) و کاهش بیش‌تر تحرک فلزات در خاک گردید.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۳۱	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۵/۰۲	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۰۶	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۹/۱۹	
کلیدواژه‌ها: خاک آلوده، فلزات سنگین، عصاره‌گیری متوالی، نانوبیوچار.	

استناد: مرادی، ندا؛ معزی، عبدالامیر؛ خواجوی شجاعی، شیلا؛ و خاجی، پردیس (۱۴۰۲). توزیع شکل‌های شیمیایی سرب و روی در خاک آلوده اصلاح شده با نانوبیوچار. *مجله زیست طبیعی*، ۷۶ (۴)، ۶۴۵-۶۵۸.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2023.361176.2569>



## مقدمه

امروزه آلودگی‌های محیط‌زیستی، منابع آب و خاک را تهدید می‌کند؛ از این‌رو نیاز به توجه جدی جهانی دارد (Hou et al., 2020). آلاینده‌ها ممکن است از طریق فرآیندهای طبیعی یا فعالیت‌های انسانی مانند انتشارات صنعتی، تخلیه فاضلاب و فعالیت‌های کشاورزی وارد محیط شوند (Liu et al., 2022). به‌طور کلی آلاینده‌ها به دو دسته زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌ناپذیر تقسیم می‌شوند (Gong et al., 2022). در بین انواع مختلف آلاینده‌های خاک، آلودگی فلزات سنگین (غیرقابل تجزیه زیستی) به‌عنوان یک مسئله مهم جهانی شناخته شده است (Li et al., 2019). به‌طوری که بیش از ۲۰ میلیون هکتار زمین در سطح جهان، آلوده به فلزات سنگین هستند (Liu et al., 2018b). قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض فلزات سنگین بر سلامت انسان تأثیر منفی دارد و ممکن است سبب سرطان‌های مختلف، بی‌خوابی و بیماری‌های دیگر شود (Zhang et al., 2022b). از نظر شیمیایی، فلزات سنگین دارای جرم اتمی بزرگتر از ۲۰ و وزن مخصوص بیشتر از ۵ می‌باشند. در حالی که، از دیدگاه زیستی، واژه سنگین به فلزات و در برخی موارد شبه‌فلزاتی گفته می‌شود که حتی در غلظت‌های پایین می‌توانند برای گیاهان و حیوانات سمی باشند (Li et al., 2019). سرب و روی از جمله عناصر سنگینی هستند که از راه‌های گوناگون از جمله فاضلاب‌های شهری و پساب‌های کشاورزی و صنعتی وارد منابع آب و خاک شده و کیفیت و سلامت محصولات کشاورزی و دامی و همچنین کیفیت آب‌ها را به‌شدت تحت تأثیر قرار داده و با ورود به زنجیره غذایی، تهدیدی جدی برای سلامت انسان می‌باشند (Chen et al., 2018). فلزات سنگین موجود در خاک نه تنها توسط گیاهان جذب و وارد زنجیره غذایی می‌شوند، بلکه ممکن است با ورود به آب‌های سطحی و زیرزمینی، سلامت موجودات زنده را به خطر بیندازد (Wu et al., 2010). این فلزات حتی در غلظت‌های بسیار کم می‌توانند پیامدهای منفی شدیدی بر اکوسیستم‌های آبی داشته باشند (Chen et al., 2018). با توجه به ماهیت زیست‌تخریب‌ناپذیر فلزات سنگین و پایداری بالای آن‌ها در محیط‌زیست، پالایش آن‌ها ضروری است. گیاه‌پالایی و جذب زیستی از روش‌های متداول در پالایش فلزات سنگین از خاک‌ها می‌باشد. تاکنون جهت حذف فلزات سنگین از روش‌های فیزیکوشیمیایی سنتی مانند دفن، جداسازی حرارتی فلزات، سوزاندن، شستشو و انجماد جهت پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده شده است (Alkorta et al., 2010). از آنجا که اغلب این روش‌ها پرهزینه هستند و معمولاً سبب آلودگی بخش دیگری از محیط‌زیست می‌شوند، در دهه‌های اخیر فناوری‌های سازگار با محیط‌زیست و مقرون به‌صرفه مانند تثبیت شیمیایی به‌وسیله جاذب‌های مختلف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. استفاده از اصلاح‌کننده‌های مختلف از جمله بیوچار برای تثبیت و جذب فلزات سنگین در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. بیوچار ماده‌ای جامد، متخلخل و غنی از کربن است که از پیرولیز (تجزیه حرارتی یا گرماکافت) زیست‌توده‌ها و بقایای مختلف در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود. بیوچار به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به‌فرد (مانند گروه‌های عاملی فراوان، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالا) صرفه اقتصادی و کاربرد وسیعی در کشاورزی و محیط‌زیست از جمله در جذب و تثبیت آلاینده‌ها، ترسیب کربن و استفاده به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های آب و خاک دارد (Song et al., 2013). هزینه استفاده از بیوچار به‌عنوان جاذب، بسیار پایین‌تر از جاذب‌های معمولی مانند کربن فعال می‌باشد، بنابراین در سال‌های اخیر به‌منظور افزایش کارایی بیوچار در تثبیت فلزات سنگین در خاک، اصلاح سطح ویژه و ویژگی‌های سطحی بیوچار پیشنهاد شده است (Kah et al., 2017). اصلاح بیوچار جهت بهبود سطح ویژه و افزایش کارایی جذب به چند روش از جمله تیمار با نمک‌های فلزات (مانند:  $MgCl_2$  و  $ZnCl_2$  و  $FeCl_2$ ) (Zhang et al., 2020a) محلول‌های اسیدی یا قلیایی، استفاده از تیمارهای گازی (Tang et al., 2018)، اصلاح با اکسید فلزات و مغناطیسی کردن بیوچار (Wang et al., 2018) و اصلاح بیوچار با سایر مواد کاربردی (Trakal et al., 2016) انجام می‌شود. اصلاح با نمک‌های فلزات می‌تواند با افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح بیوچار، برهمکنش بین بیوچار و فلزات سنگین را از طریق مکانیسم‌های مختلفی مانند تبادل یونی، کمپلکس سطحی و رسوب، افزایش دهد (Chen et al., 2019).

بیوچار با اندازه ذرات در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به‌عنوان نانوبیوچار در نظر گرفته می‌شود (Zhang et al., 2022b). از روش‌های متداول برای تهیه نانوبیوچار از بیوچار معمولی می‌توان به روش‌های آسیاب گلوله‌ای، التراسوند و میکروویو اشاره کرد. آسیاب گلوله‌ای یک روش رایج برای تولید نانوبیوچار است که می‌تواند به‌طور مکانیکی بیوچار را بشکند و ذرات را به اندازه نانومتر کاهش دهد (Anupama and Khare, 2021). نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار معمولی دارای سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی

حاوی اکسیژن بیش تر است (Pratap *et al.*, 2022). نانوبیوچار در زمینه‌های مختلف از جمله در حسگرهای زیست، اصلاح-کننده‌های خاک، مواد فوتوکاتالیستی و به‌عنوان جاذب آلاینده‌های مطالعه و استفاده شده است (Zhang *et al.*, 2022b). نانوبیوچار می‌تواند به‌عنوان یک اصلاح‌کننده مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده و تثبیت آلاینده‌ها در خاک‌های آلوده استفاده شود (Zhang *et al.*, 2022a). تحقیقات فوق در مورد نانو بیوچار عمدتاً به‌صورت آزمایش‌های تحلیلی در مقیاس کوچک و در احیای محیط‌زیست تمرکز داشته است و مطالعه و کاربرد نانو بیوچار در خاک هنوز انجام نشده است (Chen *et al.*, 2019). بنابراین هدف از انجام این تحقیق، بررسی تأثیر نانوبیوچار بر تحرک و توزیع شکل‌های شیمیایی سرب و روی در خاک آلوده بود.

## روش‌شناسی پژوهش

**نمونه‌برداری و تعیین برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک:** برای این تحقیق یک نمونه خاک آلوده به سرب و روی از حوالی معدن انگوران در استان زنجان نمونه‌برداری شد. سپس جهت تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، نمونه خاک، هوا خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس برخی ویژگی‌های خاک شامل: بافت (Gee and Bauder, 1986)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و آب، کربن آلی (Nelson and Summers, 1982)، کربنات کلسیم معادل (CCE) (Rayment and Higginson, 1992)، کربنات کلسیم معادل فعال، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (Chapman, 1965)، مقدار سرب و روی قابل جذب گیاه در خاک و میزان سرب و روی کل (Soon and Abboud, 1993) اندازه‌گیری گردید.

**تهیه و تعیین برخی ویژگی‌های بیوچار:** در این تحقیق برای تهیه بیوچار از زیست‌توده گیاه نی استفاده شد که پس از خشک شدن، زیست‌توده آسیاب شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس بیوچار در شرایط بدون اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه و به‌مدت ۳ ساعت گرم‌کافت شد. جهت تهیه بیوچار اصلاح شده با آهن، قبل از فرآیند گرم‌کافت، زیست‌توده گیاه نی با محلول یک مولار از  $FeCl_2$  با نسبت ۱ به ۵ (زیست‌توده نی به  $FeCl_2$ ) به‌مدت ۲ روز مخلوط و هم زده، سپس صاف شده و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ ساعت خشک شد. سپس بیوچار اصلاح شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم‌کافت گردید (Usman *et al.*, 2015). برای تهیه نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده با کلرید آهن از دستگاه آسیاب گلوله‌ای در محیط آزمایشگاهی به روش سنتز سبز استفاده شد (Naghdi *et al.*, 2017b).

برای تعیین ساختار ذرات بیوچار و نانوبیوچار به‌ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SEM, AIS-) (2100, 5.0 kV, Korea) و FE-SEM استفاده شد. همچنین برخی ویژگی‌های تیمارها شامل pH و EC در سوسپانسیون ۱:۱۰ بیوچار و آب مقطر و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) محاسبه شد. مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن در بیوچار با دستگاه CHNSO Analyzer ECS 4010 اندازه‌گیری شد. دستگاه CHNS آنالیزر به روش احتراق Combustion در دمای بالا و در حضور اکسیژن عناصر را اندازه‌گیری می‌کند که دقت اندازه‌گیری آن تا ۰/۱ میکرون است (Singh *et al.*, 2017).

**آزمایش انکوباسیون:** آزمایش انکوباسیون به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام گرفت که فاکتورهای آزمایش شامل: (۱) نوع بیوچار (بیوچار نی (B))، بیوچار نی اصلاح شده با آهن (Fe-B)، نانوبیوچارنی (N-B)، نانوبیوچار نی اصلاح شده با آهن (N-Fe-B) و (۲) سطح تیمار (۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی) بود. جهت انجام آزمایش انکوباسیون ابتدا تیمارهای آزمایش شامل مقادیر ۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی از تیمارهای بیوچار، بیوچار اصلاح شده با کلرید آهن، نانوبیوچار و نانوبیوچار اصلاح شده با کلرید آهن به ۳۰۰ گرم از خاک مورد مطالعه اضافه گردید. سپس تیمارها با نمونه‌های خاک مخلوط و نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شدند و رطوبت نمونه به‌صورت اسپری با افزودن آب مقطر در حد ۷۵ درصد رطوبت ظرفیت مزرعه تنظیم گردید. درپوش ظروف پلی‌اتیلنی برای جلوگیری از هدررفت رطوبت نمونه بسته شد و روی هر درپوش ۴ منفذ ریز جهت انجام تبادلات گازی ایجاد گردید. سپس تیمارها در دمای ثابت  $25 \pm 2$  درجه سلسیوس به‌مدت ۹۰ روز در شرایط کنترل شده قرار گرفتند. در طول مدت انکوباسیون رطوبت نمونه‌ها از طریق توزین ظروف بررسی گردید تا اگر وزن آن‌ها کم شده باشد، با افزودن آب مقطر جبران گردد. در پایان دوره، غلظت قابل دسترس و شکل‌های شیمیایی عناصر سرب و روی در تیمارهای مورد مطالعه اندازه‌گیری

شد.

**اندازه‌گیری شکل‌های شیمیایی سرب و روی در خاک:** شکل‌های شیمیایی عناصر مورد مطالعه با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی Tessier و همکاران (۱۹۷۹) اندازه‌گیری شد. در روش عصاره‌گیری متوالی، فلزات سنگین موجود در شکل‌های تبادل، کربناتی، پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی و بخش باقیمانده استخراج می‌شوند. در این روش پنج شکل عناصر سرب و روی شامل: شکل‌های تبادل، کربناتی، پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم، پیوند شده با مواد آلی و شکل باقیمانده تعیین می‌شود.

**تعیین نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ):** از نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) (رابطه ۱) برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب و روی استفاده شد (Han et al., 2003):

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad \text{رابطه ۱}$$

: عددی صحیح n: تعداد مراحل عصاره‌گیری و k از کل غلظت نیکل در خاک، i: سهم نسبی جزء  $F_i$ : شماره مرحله عصاره‌گیری، i که در آن (عموماً بین ۱ تا ۲) است.

**تعیین فاکتور نسبی تحرک فلزات سنگین:** برای تعیین فاکتور نسبی تحرک سرب و روی در خاک مورد مطالعه از رابطه ۲ استفاده گردید (Sipos, 2009):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

که در آن  $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5$  و  $F_6$  غلظت فلز سنگین در شکل‌های به ترتیب تبادل، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده است.

**تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها:** برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های آزمایش و نرمال بودن آن‌ها از نرم‌افزارهای SPSS 26 و Minitab 19 استفاده گردید و سپس مقایسه میانگین داده‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۱۶ صورت گرفت.

## یافته‌های پژوهش

**ویژگی‌های خاک:** ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. این خاک دارای بافت لومی شنی، غیرشور، pH قلیایی ضعیف، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین، آهکی و آلوده به فلزات سرب و روی است که میزان عناصر مذکور بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک مورد مطالعه (سرب ۱۵۰ و روی ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (EPA, 2003).

**ویژگی‌های بیوچار و نانوبیوچار:** برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مربوط به تیمارهای مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ pH نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار معمولی بیش‌تر است. Xue و همکاران (۲۰۲۳) نیز گزارش کردند که نانوبیوچار دارای pH بالایی است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی نیز در نانوبیوچارها بیش‌تر از بیوچار معمولی بود که این می‌تواند به دلیل افزایش اکسیژن باشد که سبب افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار می‌گردد. سطح ویژه در بیوچار اصلاح شده نسبت به بیوچار معمولی بیش‌تر بود که به دلیل تشکیل ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات در اثر اصلاح است (Lawrinenko et al., 2017). همچنین با ریز شدن اندازه ذرات بیوچار به مقیاس نانو، سطح ویژه افزایش یافت. در نانوبیوچار اصلاح شده و نانوبیوچار مقدار کربن کم‌تر و اکسیژن بیش‌تر از تیمارهای بیوچار و بیوچار اصلاح شده است. به‌طور کلی پس از اصلاح بیوچار و تغییر اندازه ذرات به نانو، مقدار کربن کاهش و محتوای اکسیژن افزایش یافت. نتایج Liu و همکاران (۲۰۱۸a) نشان داد که نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار در مقیاس ماکرو، محتوای کربن کم‌تر و اکسیژن بیش‌تری داشت.

تصاویر SEM مربوط به نانوبیوچار نیز نشان داد که آسیاب گلوله‌ای توانسته است ذرات را به مقیاس نانو تبدیل کند (شکل ۱). Li و همکاران (۲۰۱۹) نیز دریافتند که پس از آسیاب بیوچار با گلوله، ذرات نامنظم کروی مانند تشکیل می‌شود که نشان می‌دهد آسیاب قادر است به‌طور مؤثر بیوچار را به ذرات نانو تبدیل کند. نتایج به‌خوبی با مشاهدات مربوط به تغییرات سطح ویژه مطابقت داشتند زیرا آسیاب باعث کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح ویژه می‌شود.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه (Piri et al., 2020)

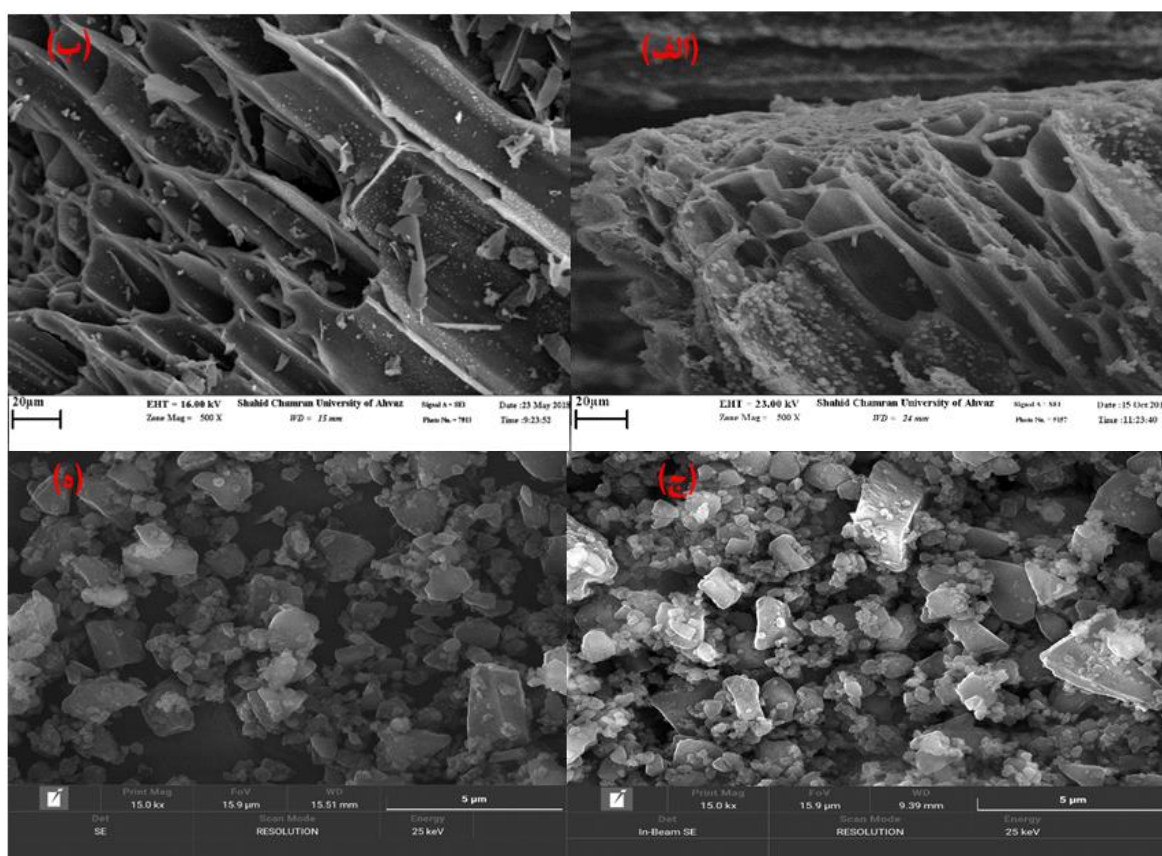
غلظت کل (mg kg <sup>-1</sup> )		غلظت قابل دسترس (mg kg <sup>-1</sup> )		ACCE	CCE	CEC	OM	EC	pH	بافت خاک
Zn	Pb	Zn	Pb	%	%	Cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	%	dS m <sup>-1</sup>		
۱۶۱۲	۷۲۶۷	۲۰۴	۸۷۹	۸	۱۳	۹/۵۹	۰/۵۸	۰/۱۵	۷/۰۵	لومی شنی

EC: هدایت الکتریکی؛ OM: ماده آلی؛ CCE: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ ACCE: کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم فعال.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوجارها و نانوبیوجارهای نی

ویژگی	واحد	بیوجار اصلاح شده با آهن	نانو بیوجار	نانو بیوجار اصلاح شده با آهن
pH		۸/۲۴	۸/۲۸	۸/۴۸
CEC	(cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	۲۳/۴۵	۸۰/۶۵	۱۰۱/۴۳
SSA	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	۶۸/۸۶	۱۶۶/۹۱	۱۱۷/۹۴
C	%	۶۱/۱۰	۵۷/۱۵	۴۹/۵۴
H		۱/۰۶	۱/۰۵	۱/۳۸
N		۰/۸۸	۰/۹۲	۱/۳۶
O		۳/۰۴	۱۲/۰۴	۱۳/۳۲

CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی و SSA: سطح ویژه



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیوجار و نانوبیوجار

B: بیوجار نی (الف)، Fe-B: بیوجار اصلاح شده (ب)، NB: نانوبیوجار نی (ج) و N-Fe-B: نانوبیوجار اصلاح شده با آهن (د)

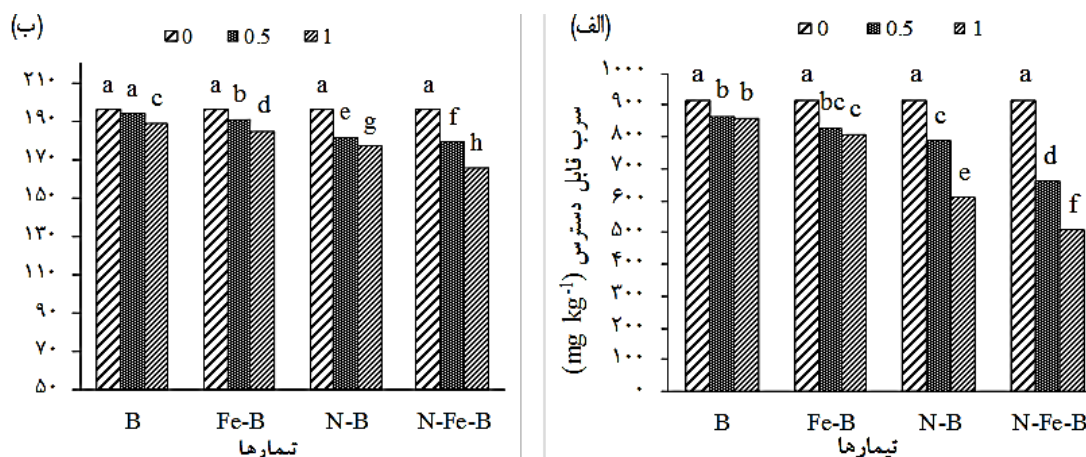
تأثیر نانوبیوجار بر غلظت قابل دسترس سرب و روی: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر اصلی نوع و سطح جاذب بر غلظت قابل دسترس سرب و روی در خاک در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). همچنین نتایج تجزیه واریانس اثر متقابل داده‌ها نشان داد اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر غلظت سرب و روی قابل دسترس نیز معنی‌دار بود (جدول ۳). نتایج مقایسه میانگین تأثیر نوع و مقدار جاذبها بر غلظت قابل دسترس سرب و روی نشان داد، با افزایش سطح کاربرد



جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس مقدار قابل دسترس عناصر مورد مطالعه در خاک

DTPA		درجه آزادی	منابع تغییر
Zn	Pb		
۱۹۷**	۴۱۷۷۵**	۳	نوع جاذب
۵۸۱**	۹۹۷۰۹**	۲	سطح جاذب
۵۸**	۱۴۲۵۳**	۶	نوع×مقدار جاذب
۰/۹۳	۴۴۵	۱۲	خطا
۰/۵۲	۲/۶۴		ضریب تغییرات (%)

\*\* در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار می باشد.



شکل ۲- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر سرب (الف) و روی (ب) قابل دسترس خاک (DTPA)

میانگین‌های دارای حروف مشترک براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.

B= بیوچار نی، Fe-B= بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B= نانوبیوچار نی، N-Fe-B= نانوبیوچار اصلاح شده با آهن

جاذب‌های مورد مطالعه در خاک، غلظت فراهم سرب و روی در خاک به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (شکل ۲ الف و ب). غلظت قابل دسترس (بخش قابل عصاره‌گیر با DTPA) در تیمار شاهد به‌صورت  $Pb > Zn$  بود که این ترتیب به‌دلیل تفاوت در سطح آلودگی این عناصر در خاک بود (جدول ۱)، به‌طور کلی این بخش برای هر دو فلز مورد مطالعه در تیمار شاهد به‌طور معنی‌دار بیش‌تر از تیمارهای بیوچار و نانوبیوچار بود که بیانگر کاهش غلظت قابل دسترس سرب و روی با کاربرد بیوچار و نانوبیوچار و همچنین افزایش سطح کاربرد آن‌ها است. بیش‌ترین کاهش در غلظت قابل دسترس برای سرب و روی در خاک تیمار شده با نانوبیوچار اصلاح شده با آهن مشاهده شد. به‌طوری که غلظت قابل دسترس سرب و روی در تیمار ۱ درصد نانوبیوچار اصلاح شده در مقایسه با تیمار شاهد به‌ترتیب ۳۴/۶۵ و ۱۵/۳۸ درصد کاهش یافت. نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که تیمارهای نانوبیوچار در مقایسه با تیمارهای بیوچار در کاهش غلظت قابل دسترس این عناصر کارایی بالاتر داشتند. تثبیت بیش‌تر سرب و روی در تیمارهای نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار می‌تواند به‌جهت سطح ویژه بیش‌تر آن (جدول ۲) و احتمالاً بیش‌تر بودن گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار (مانند فنولیک و کربوکسیلیک) و در نتیجه افزایش تشکیل کمپلکس‌های پایدار فلز سنگین (سرب و روی)-نانوبیوچار در خاک باشد. Zhang و همکاران (۲۰۱۹) نشان دادند که استفاده از بیوچار کاه برنج (سطح ۱٪) در خاک‌های آلوده به سرب و روی، سبب کاهش غلظت قابل دسترس سرب به‌مقدار ۲۳/۶ درصد گردید. کاهش فراهمی سرب و روی در نتیجه کاربرد بیوچار در تحقیقات پیشین نیز گزارش شده است (Pandey *et al.*, 2022).

#### تأثیر نانوبیوچار بر شکل‌های مختلف فلز سنگین در خاک

**سرب:** نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد اثرات اصلی نوع جاذب (بیوچار و نانوبیوچار) و سطح جاذب، همچنین اثرات متقابل آن‌ها بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، شاخص تحرک و شاخص پایداری سرب در خاک‌ها در سطح ۱ درصد معنی‌دار بودند. مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب‌ها بر روی شکل‌های شیمیایی سرب در خاک نشان داد که با افزودن بیوچار و نانوبیوچار مقدار سرب به‌طور معنی‌دار در بخش تبدلی و کربناتی کاهش یافت (جدول ۵). بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار سرب در

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک

$I_R$	MF	میانگین مربعات					درجه آزادی	منابع تغییر
		RES	OM	OX	CAR	EX		
**/.۰۰۱۳	**۲۱/۳۶	**۶۵۶۴۸	**۳۵۵۲	**۵۱۴	**۲۱۴۹۱	**۳۵۶۹۲	۳	نوع جاذب
**/.۰۰۵۷	**۸۶/۷۲	**۳۱۰۴۳۴	**۶۵۰۳	**۱۳۴۲	**۱۵۱۴۵۱	**۸۵۴۳۱	۲	مقدار جاذب
**/.۰۰۵	**۲/۶۵	**۱۸۶۸۴	**۹۸۴	**۱۸۳	**۶۷۳۸	**۹۳۸۶	۶	سطح × مقدار جاذب
۶/۸×۱۰	۰/۰۱۱	۶۱/۱۶	۱۷/۶۶	۱/۹۵	۷۲/۳۷	۲۷/۳۷	۱۲	خطا
۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۶۳	۰/۳۷	۰/۱۱	۰/۲۹	۰/۶۷		ضریب تغییرات (%)

EX: بخش تبادلی؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ MF: شاخص تحرک فلز و  $I_R$ : شاخص پایداری فلز.  
\*\* در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار می‌باشد.

جدول ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر شکل‌های شیمیایی سرب در خاک

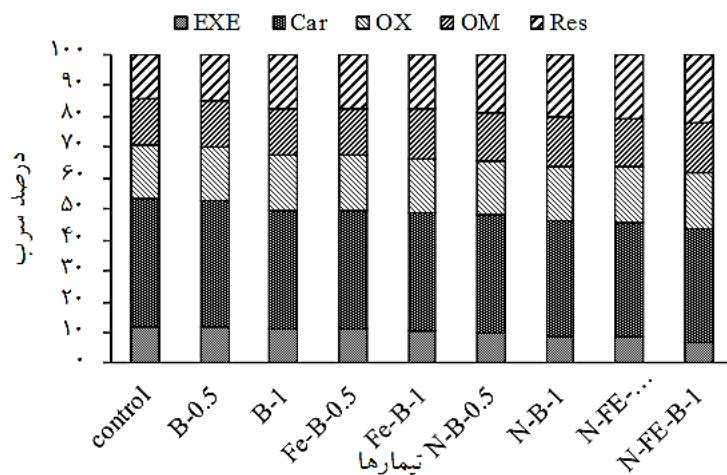
RES	OM	OX	CAR	EX	سطح جاذب (%)	نوع جاذب
۱۰۲۳ <sup>h</sup>	۱۰۹۰ <sup>e</sup>	۱۲۶۹ <sup>g</sup>	۲۹۹۶ <sup>a</sup>	۸۸۳ <sup>a</sup>	۰	بیوچار نی
۱۰۷۹ <sup>g</sup>	۱۰۹۴ <sup>e</sup>	۱۲۷۳ <sup>f</sup>	۲۹۴۰ <sup>b</sup>	۸۷۱ <sup>a</sup>	۰/۵	
۱۲۷۰ <sup>f</sup>	۱۰۹۹ <sup>e</sup>	۱۲۷۹ <sup>e</sup>	۲۸۰۰ <sup>cd</sup>	۸۰۱ <sup>c</sup>	۱	
۱۰۲۳ <sup>h</sup>	۱۰۹۰ <sup>e</sup>	۱۲۶۹ <sup>g</sup>	۲۹۹۶ <sup>a</sup>	۸۸۳ <sup>a</sup>	۰	بیوچار نی اصلاح شده با آهن
۱۲۷۱ <sup>f</sup>	۱۱۰۰ <sup>e</sup>	۱۲۸۰ <sup>e</sup>	۲۸۱۳ <sup>c</sup>	۸۰۲ <sup>b</sup>	۰/۵	
۱۲۹۷ <sup>e</sup>	۱۱۳۵ <sup>d</sup>	۱۲۸۵ <sup>d</sup>	۲۷۹۱ <sup>d</sup>	۷۵۳ <sup>c</sup>	۱	
۱۰۲۳ <sup>h</sup>	۱۰۹۰ <sup>e</sup>	۱۲۶۹ <sup>g</sup>	۲۹۹۶ <sup>a</sup>	۸۸۳ <sup>a</sup>	۰	نانوبیوچار نی
۱۳۴۹ <sup>d</sup>	۱۱۴۵ <sup>c</sup>	۱۲۹۰ <sup>c</sup>	۲۷۳۹ <sup>e</sup>	۷۳۷ <sup>d</sup>	۰/۵	
۱۴۶۷ <sup>c</sup>	۱۱۵۹ <sup>b</sup>	۱۲۹۴ <sup>b</sup>	۲۶۹۵ <sup>f</sup>	۶۴۵ <sup>e</sup>	۱	
۱۰۲۳ <sup>h</sup>	۱۰۹۰ <sup>e</sup>	۱۲۶۹ <sup>g</sup>	۲۹۹۶ <sup>a</sup>	۸۸۳ <sup>a</sup>	۰	نانوبیوچار نی اصلاح شده با آهن
۱۴۸۶ <sup>b</sup>	۱۱۶۴ <sup>b</sup>	۱۲۹۵ <sup>b</sup>	۲۶۹۰ <sup>f</sup>	۶۳۰ <sup>f</sup>	۰/۵	
۱۵۸۹ <sup>a</sup>	۱۱۹۴ <sup>a</sup>	۱۳۲۱ <sup>a</sup>	۲۶۴۵ <sup>g</sup>	۵۱۱ <sup>g</sup>	۱	

حروف مشترک در هر ستون براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.  
B= بیوچار نی، Fe-B= بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B= نانوبیوچار نی، N-Fe-B= نانوبیوچار نی اصلاح شده با آهن

بخش تبادلی و کربناتی به ترتیب در تیمار شاهد و تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن مشاهده شد. با افزایش درصد نانوبیوچار در خاک، میزان بخش تبادلی از ۸۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۶۳۰ و ۵۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب در ۰/۵ و ۱ درصد کاهش یافت. میزان بخش کربناتی هم در تیمار نانوبیوچار اصلاح شده در سطح ۰/۵ و ۱ درصد به ترتیب به میزان ۱۰ و ۱۲ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد. Zhao و Liu (۲۰۰۷) نشان دادند کاربرد آهن موجب کاهش سرب در بخش کربناتی خاک می‌شود. باید توجه داشت که سرب کربناتی نسبتاً ناپایدار است و در اثر کاهش pH می‌تواند به آسانی متحرک و قابل دسترس شود (Yobouet et al., 2010). افزودن نانوبیوچارها به‌طور معنی‌داری ( $P \leq 0.05$ ) بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش آلی و باقیمانده را افزایش داد. بیشترین مقدار این شکل‌ها در تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن مشاهده شد. به‌طور کلی تأثیر تیمارهای نانوبیوچار در افزایش بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش آلی و باقیمانده بیش‌تر از تیمارهای بیوچار بود. با افزایش درصد نانوبیوچار در خاک‌های آلوده به فلز سنگین، اجزای محلول، تبادلی، کربناتی و بخش اکسیدهای آهن برای جذب عناصر خاک رقابت می‌کنند و از آنجا که اکسیدهای آهن مخازن خوبی برای فلز سنگین هستند، این فلزات به بخش اکسیدهای آهن منتقل می‌شود.

در پژوهش Brown و همکاران (۲۰۰۳)، با افزودن کمپوست دارای آهن فراوان، غلظت سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافت. Shafaei و همکاران (۲۰۱۲)، نشان دادند با گذشت یک ماه، غلظت سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و





شکل ۳- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی سرب در تیمارهای مختلف بیوچار و نانوبیوچار

جدول ۶- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک

میانگین مربعات							درجه	منابع تغییر
$I_R$	$MF$	RES	OM	OX	CAR	EX	آزادی	
۰/۰۰۱۵**	۳۰/۹۱**	۲۶۸۴**	۳۵۵**	۲۹۵**	۲۰۵۱**	۲۰۱۷**	۳	نوع جاذب
۰/۰۰۴۲**	۹۰/۲۶**	۸۵۵۲**	۶۹۹**	۱۲۲۰**	۶۷۳۳**	۵۰۴۴**	۲	سطح جاذب
۰/۰۰۰۱**	۷/۹۹**	۶۹۷**	۱۰۳**	۷۷**	۵۱۷**	۵۴۵**	۶	سطح × مقدار جاذب
۳/۳×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	۰/۰۳۷	۱۱/۴۵	۲/۵۴	۱/۶۶	۱۰/۵۴	۸/۷۱	۱۲	خطا
۰/۲۸	۰/۷۲	۰/۵۴	۰/۸۹	۰/۳۳	۱/۲۲	۱/۸۱		ضریب تغییرات (%)

EX: بخش تبدیلی؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ MF: شاخص

تحرك فلز و  $I_R$ : شاخص پایداری فلز.

\*\*، در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار می‌باشد.

منگنز در خاک تیمار شده با نانوذرات اکسید آهن به‌طور معنی‌داری کاهش یافت، اما نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تغییر معنی‌داری در غلظت این شکل سرب ایجاد نکردند. تیمار بیوچار نی تأثیر معنی‌داری در افزایش بخش آلی نشان نداد اما کاربرد بیوچار نی اصلاح اصلاح شده، نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده در سطح ۱ درصد سبب افزایش ۴/۱۲، ۶/۳۳ و ۹/۵۴ درصدی سرب پیوند شده با مواد آلی نسبت به تیمار شاهد شدند. مواد آلی ظرفیت نگهداری فلز را در خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های سه‌تایی رس، فلز و ماده آلی افزایش می‌دهند.

بر اساس شکل ۳ توزیع سرب در خاک به‌ترتیب: کربناتی (۴۲٪) < اکسیدی (۱۷٪) < آلی (۱۵٪) < باقیمانده (۱۳٪) < تبدیلی (۱۲٪) بود. بر اساس این نتایج T بخش کربناتی بیش‌ترین سهم نسبی سرب را دارا بود که به میزان ۴۲ درصد بود. سرب از جمله عناصری است که تمایل فراوانی به واکنش با کربنات کلسیم از خود نشان می‌دهد (Piri et al., 2020). به‌همین دلیل مقدار نسبی سرب در بخش کربناتی به‌ویژه در خاک‌های با pH بالا زیاد است. سرب موجود در بخش تبدیلی پویاترین و زیست‌فراهم‌ترین شکل فلز برای جذب توسط گیاه است و بخش باقیمانده که شامل سرب موجود در شبکه بلوری کانی هاست، غیرفعال‌ترین بخش می‌باشد (Yobouet et al., 2010). Ahmad و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند افزودن بیوچار باگاس نیشکر در یک خاک آلوده به سرب سبب تغییر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک شد، بدین‌ترتیب که افزودن بیوچار به خاک سبب افزایش غلظت سرب پیوند شده با مواد آلی و نیز سرب پیوند شده با اکسید منگنز و همچنین کاهش شکل تبدیلی سرب در خاک گردید.

**روی:** نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک با نسبت‌های مختلف نانوبیوچار و بیوچار (جدول ۶) نشان داد اثرات اصلی نوع جاذب و سطح جاذب همچنین اثرات متقابل آن‌ها در سطح احتمال ۱ درصد بر توزیع شکل‌های تبدیلی، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقیمانده روی در خاک معنی‌دار بودند. مقایسه میانگین تأثیر جاذب‌ها (بیوچار و نانوبیوچار) بر شکل‌های شیمیایی روی در جدول ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد کاربرد بیوچار و نانوبیوچار به‌طور معنی‌داری ( $P \leq 0.05$ ) اجزای تبدیلی و کربناتی روی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد، به‌طوری‌که با افزایش درصد کاربرد نانوبیوچار اصلاح شده غلظت بخش تبدیلی

جدول ۷- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر شکل‌های شیمیایی روی در خاک

RES	OM	OX	CAR	EX	سطح جاذب (%)	نوع جاذب
(mg kg <sup>-1</sup> )						
۵۸.۰ <sup>g</sup>	۱۶۹ <sup>f</sup>	۳۷.۰ <sup>f</sup>	۲۹۹ <sup>a</sup>	۱۸۹ <sup>a</sup>	۰	بیوپچار نی
۵۹۳ <sup>f</sup>	۱۷۱ <sup>f</sup>	۳۷۸ <sup>e</sup>	۲۸۵ <sup>b</sup>	۱۸۴ <sup>a</sup>	۰/۵	
۶۰۷ <sup>e</sup>	۱۷۵ <sup>e</sup>	۳۸۰ <sup>e</sup>	۲۷۳ <sup>c</sup>	۱۷۱ <sup>b</sup>	۱	
(mg kg <sup>-1</sup> )						
۵۸.۰ <sup>g</sup>	۱۶۹ <sup>f</sup>	۳۷.۰ <sup>f</sup>	۲۹۹ <sup>a</sup>	۱۸۹ <sup>a</sup>	۰	بیوپچار نی اصلاح شده با آهن
۶۱۳ <sup>e</sup>	۱۷۸ <sup>de</sup>	۳۸۳ <sup>d</sup>	۲۶۷ <sup>c</sup>	۱۶۷ <sup>b</sup>	۰/۵	
۶۲۷ <sup>d</sup>	۱۸۰ <sup>d</sup>	۳۹۰ <sup>c</sup>	۲۵۸ <sup>d</sup>	۱۵۶ <sup>c</sup>	۱	
(mg kg <sup>-1</sup> )						
۵۸.۰ <sup>g</sup>	۱۶۹ <sup>f</sup>	۳۷.۰ <sup>f</sup>	۲۹۹ <sup>a</sup>	۱۸۹ <sup>a</sup>	۰	نانوبیوپچار نی
۶۴۶ <sup>c</sup>	۱۷۹ <sup>de</sup>	۳۹۳ <sup>c</sup>	۲۴۷ <sup>e</sup>	۱۵۱ <sup>c</sup>	۰/۵	
۶۵۵ <sup>b</sup>	۱۸۹ <sup>c</sup>	۳۹۸ <sup>b</sup>	۲۳۶ <sup>f</sup>	۱۳۳ <sup>d</sup>	۱	
(mg kg <sup>-1</sup> )						
۵۸.۰ <sup>g</sup>	۱۶۹ <sup>f</sup>	۳۷.۰ <sup>f</sup>	۲۹۹ <sup>a</sup>	۱۸۹ <sup>a</sup>	۰	نانوبیوپچار نی اصلاح شده با آهن
۶۵۸ <sup>b</sup>	۱۹۳ <sup>b</sup>	۳۹۹ <sup>b</sup>	۲۲۳ <sup>g</sup>	۱۲۹ <sup>d</sup>	۰/۵	
۶۸۴ <sup>a</sup>	۲۰۷ <sup>a</sup>	۴۰۸ <sup>a</sup>	۲۰۷ <sup>h</sup>	۹۸ <sup>e</sup>	۱	

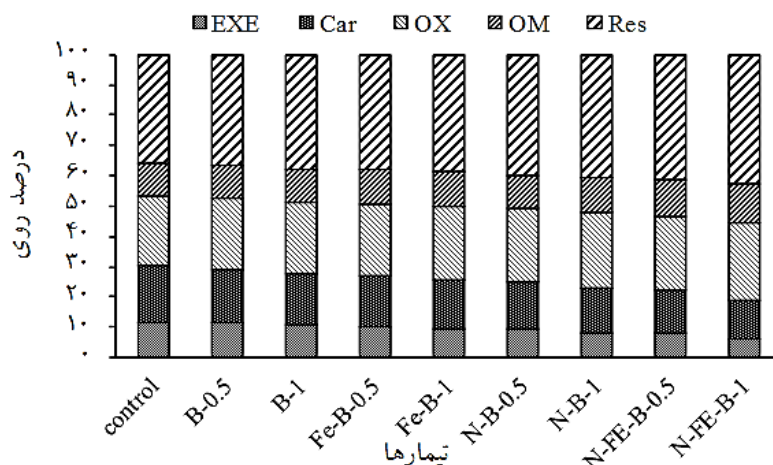
حروف مشترک در هر ستون براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.

از ۱۸۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۹۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱٪ کاهش یافت. بیش‌ترین غلظت شکل تبدالی و کربناتی روی در تیمار شاهد و کم‌ترین مقدار آن در تیمار کاربرد ۱ درصد نانوبیوپچار اصلاح شده بود. غلظت بخش کربناتی روی نیز با افزایش سطح کاربرد بیوپچار و نانوبیوپچار در خاک کاهش یافت. غلظت بخش تبدالی در تیمار ۱ درصد نانوبیوپچار و نانوبیوپچار اصلاح شده در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۲۱ و ۳۱ درصد کاهش نشان داد. غلظت روی پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده با افزایش درصد جاذب‌ها، به‌طور معنی‌داری ( $P \leq 0.05$ ) افزایش یافتند (جدول ۷).

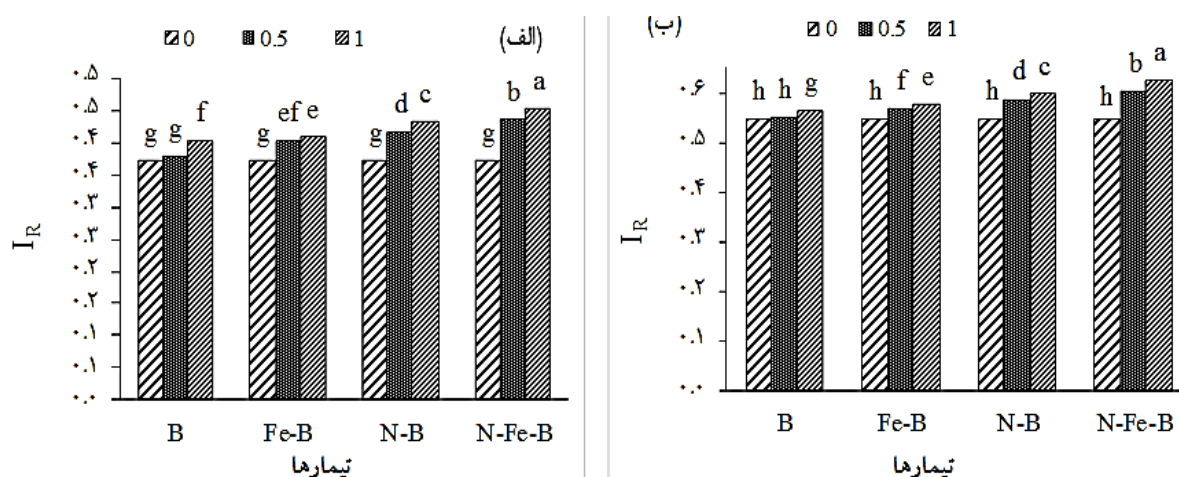
بیش‌ترین و کم‌ترین غلظت روی پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده به ترتیب در تیمار ۱ درصد نانوبیوپچار اصلاح شده و تیمار شاهد (سطح صفر) مشاهده شد (جدول ۷). غلظت شکل‌های پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده به ترتیب در تیمار ۱ درصد نانوبیوپچار اصلاح شده در مقایسه با شاهد به ترتیب ۱۰/۲۷، ۲۲/۴۸ و ۱۷/۹۳ درصد افزایش یافت. افزایش غلظت روی پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمارهای بیوپچار و نانوبیوپچار احتمالاً به دلیل افزایش pH است که موجب افزایش جذب فلز بر روی اکسیدها می‌شود (Gusiatin and Kulikowska, 2015). به‌طور کلی اکسیدهای آهن و منگنز تمایل بالایی به جذب روی دارند و در pHهای بالا در خاک، روی از بخش تبدالی و کربناتی به بخش پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز توزیع می‌شود (Piri et al., 2020). به‌طور کلی وقتی pH خاک افزایش یابد، فلزات تمایل به کاهش شکل‌های متحرک دارند (Palansooriya et al., 2020).

توزیع روی در بخش‌های مختلف خاک شاهد به صورت باقیمانده < اکسیدی < کربناتی < تبدالی < آلی بود (شکل ۴). بالا بودن درصد روی در شکل‌های باقیمانده و پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز نشان‌دهنده پایداری بالای این دو شکل روی در خاک می‌باشد. همچنین کم‌ترین درصد روی مربوط به شکل‌های تبدالی و آلی بود.

**تأثیر نانوبیوپچار بر شاخص تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب و روی در خاک:** پارامتر  $I_R$  برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. به طوری که مقادیر پایین  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیش‌تر فلز در اجزای محلول و تبدالی جای گرفته‌اند، در حالی که مقادیر بالای  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به‌طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. شاخص  $I_R$  از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تأثیر می‌پذیرد (Han et al., 2003).



شکل ۴- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی روی در تیمارهای مختلف بیوچار و نانوبیوچار



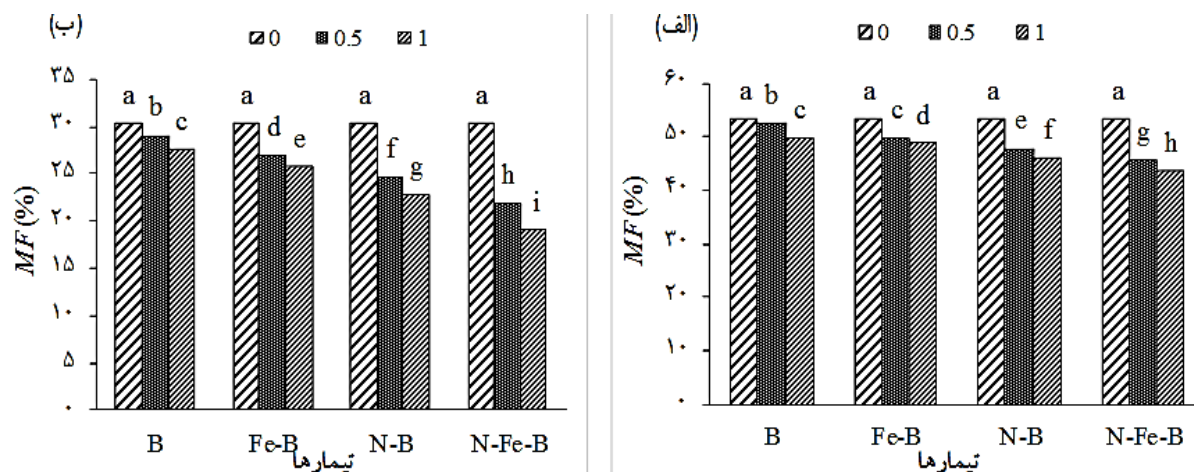
شکل ۵- مقایسه میانگین اثر نوع و سطح جاذب بر شاخص تفکیک کاهش یافته (IR) سرب (الف) و روی (ب) در خاک

میانگین‌های دارای حروف مشترک براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.

B=بیوچار نی، Fe-B=بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B=نانوبیوچار نی و N-Fe-B=نانوبیوچار اصلاح شده با آهن

شکل ۵ (الف و ب) تغییرات مقادیر  $I_R$  در اثر کاربرد جاذب‌های مختلف در سطوح مختلف جاذب‌ها را نشان می‌دهد. نتایج مقایسه میانگین نشان داد، مقدار  $I_R$  برای روی بیشتر از سرب بود که نشان‌دهنده اتصال بیشتر سرب نسبت به روی به فاز جامد می‌باشد. با کاربرد جاذب‌ها (به‌ویژه نانوبیوچارها) در خاک برای سرب و روی به‌طور معنی‌داری ( $P \leq 0.05$ ) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار عناصر موجود در جزءهای پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) با کاربرد جاذب‌ها است. با افزایش سطوح جاذب‌ها، مقادیر  $I_R$  برای سرب و روی به‌طور معنی‌دار افزایش نشان داد. مقادیر  $I_R$  در تیمارهای ۱ درصد نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده به ترتیب ۱۳/۹۸ و ۱۷/۷۴ درصد برای سرب و ۸/۵۴ و ۱۲/۳۶ درصد برای روی نسبت به شاهد افزایش یافت و بالاترین مقدار  $I_R$  در تیمار نانوبیوچار نی اصلاح شده در سطح ۱ درصد مشاهده شد (شکل ۵).

**تأثیر نانوبیوچار بر شاخص تحرک سرب و روی در خاک:** شکل‌های تبدیلی و کربناتی فلز سنگین تعیین‌کننده خطر محیط‌زیستی آن‌ها می‌باشد. بنابراین، برای بررسی تأثیر تیمارها در تحرک فلز سنگین، می‌توان از تغییرات بخش تبدیلی و کربناتی استفاده کرد. براساس  $MF$ ، تحرک فلز را به چهار دسته طبقه‌بندی می‌کنند: کم ( $MF \leq 10\%$ )، متوسط ( $10\% < MF \leq 30\%$ )، بالا ( $30\% < MF \leq 50\%$ ) و بسیار بالا ( $MF > 50\%$ ) (Rodríguez et al., 2009). سرب و روی به ترتیب با  $MF$  ۵۳ و ۳۰ درصد تحرک بسیار بالا و بالایی داشتند که بیانگر خطرات بالای محیط‌زیستی این فلزات می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۶ (الف و ب) مشاهده می‌شود، شاخص تحرک سرب و روی در خاک با کاربرد جاذب‌ها کاهش یافت.



شکل ۶- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر مقادیر شاخص تحرک سرب (الف) و روی (ب) در خاک (MF)

میانگین‌های دارای حروف مشترک براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.

B= بیوچار نی، Fe-B= بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B= نانوبیوچار نی و N-Fe-B= نانوبیوچار اصلاح شده با آهن

بیش‌ترین کاهش درصد شاخص تحرک مربوط به تیمار نانوبیوچار ۱ درصد بود که به‌طور معنی‌داری کمتر از تیمار شاهد بود. کاربرد نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده در سطح ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد درصد شاخص تحرک را به‌ترتیب ۱۳/۴۶ و ۱۸/۶۱ برای سرب و ۲۴/۵۷ و ۳۷/۲۲ برای کاهش دادند.

به‌طور کلی کاهش فاکتور تحرک سرب و روی در خاک در اثر کاربرد بیوچارها و نانوبیوچارها می‌تواند به‌دلایل مختلفی از جمله افزایش pH خاک، افزایش مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک و همچنین سایر مکانیسم‌ها از جمله تبادل یونی، جذب سطحی و تشکیل کمپلکس و در نتیجه تبدیل شکل‌های با تحرک بیشتر فلز سنگین به شکل‌های با تحرک کمتر آن‌ها در خاک باشد (Shafiq et al., 2023).

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاربرد نانوبیوچار بر قابلیت دسترسی و تحرک فلز سنگین به‌ویژه سرب و روی در خاک آلوده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد کاربرد نانوبیوچار (به‌ویژه نانوبیوچار اصلاح شده در سطح ۱ درصد) به جهت ویژگی‌های آن سبب کاهش قابلیت دسترسی سرب و روی در خاک آلوده گردید و توانست بر تثبیت یون‌های سرب و روی در خاک تأثیر مثبت بگذارد. نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار معمولی سبب کاهش بخش تبدیلی سرب و روی در خاک گردید که در نتیجه سبب کاهش تحرک این عناصر در خاک گردید. به‌طور کلی، می‌توان از نانوبیوچار به‌دلیل ویژگی منحصر به‌فرد مثل بالا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه، به‌عنوان یک ماده اصلاح‌کننده کم‌هزینه و اقتصادی در زمین‌های کشاورزی آلوده به سرب و روی استفاده کرد. با این حال برای تحقق کاربرد عملی‌تر این داده‌ها، نیاز به انجام مطالعات گسترده‌تر در سطح گلدانی و مزرعه است.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی، فناوری و ارتباط با جامعه دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت‌های مالی از این طرح به شماره ۱۳۳۷ (پژوهانه به شماره SCU.AS99.38670) تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## References

- Ahmad, M., Lee, S.S., Lee, S.E., Al-Wabel, M.I., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., 2017. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/ mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *Journal of Soils and Sediments* 17(3), 717-730
- Alkorta, I., Becerril, J.M., Garbisu, C., 2010. Phytostabilization of metal contaminated soils. *Reviews on Environmental Health* 25(2), 135-146.

- AnupamaKhare, I.P., 2021. A comprehensive evaluation of inherent properties and applications of nano-biochar prepared from different methods and feedstocks. *Journal of Cleaner Production* 320(26), 128759
- Brown, S., Chaney, R.L., Hallfrisch, J.G., Xue, Q., 2003. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil. *Journal of Environmental Quality* 32(1) 100-108.
- Chapman, H.D., 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A., Evans, D.D., Ensminger, L.E., White, J.L., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of soil analysis part 2. Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. pp. 891-901.
- Chen, H., Xie, A., You, S., 2018. A review: Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 301(1), 012160.
- Chen, X., Zhou, B., Wang, Q., Tao, W., Lin, H., 2019. Nano-biochar reduced soil erosion and nitrate loss in sloping fields on the Loess Plateau of China. *CATENA* 187(3), 104346.
- EPA., 2003. Environmental Protection Agency.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1, second ed., Agron. Monogr., vol. 9* Agronomy Society of America and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA. pp. 383-412.
- Gong, Y., Wang, Y., Lin, N., Wang, R., Wang, M., Zhang, X., 2022. Iron-based materials for simultaneous removal of heavy metal (loid)s and emerging organic contaminants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives. *Environmental Pollution* 299(1), 118871
- Guocheng, Liu, G., Zheng, H., Jiang, Z., Zhao, J., Wang, Z., Pan, B., Xing, B., 2018. Formation and Physicochemical Characteristics of Nano Biochar: Insight into Chemical and Colloidal Stability *Environmental Science & Technology* 52(18), 10369-10379.
- Gusiatin, Z.M., Kulikowska, D., 2015. Influence of compost maturation time on Cu and Zn mobility (MF) and redistribution (IR) in highly contaminated soil. *Environmental earth sciences* 74(7), 6233-6246.
- Hamzenejad Taghliadabad, R Sepehr. E., 2018. Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar, *Archives of Agronomy and Soil Science* 64(8), 1041-1052
- Han, F.X. Banin, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., Zheng, S.J., 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research* 8(1), 113-120.
- Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A.D., Alessi, D.S., Luo, J., Tsang, D.C.W., Sparks, D.L., Yamauchi, Y., Rinklebe, J., Ok, Y.S., 2020. Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. *Nature Reviews Earth & Environment* 1(7), 366–381
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F., Hofmann, T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water research* 124, 673-692.
- Lawrinenko, M., Jing, D., Banik, C. and Laird, D.A., 2017. Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon* 118, 422-430.
- Li, X., Song, Y., Bian, Y., Wang, F., Gu, C., Yang, X., Jiang, X., 2019. Effects of root exudates on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto biochar. *Environmental Pollutants & Bioavailability* 31(1), 156-165
- Liu, R., Zhao., D., 2007. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research* 41(12), 2491-2502.
- Liu, G., Zheng, H., Jiang, Z., Zhao, J., Wang, Z., Pan, B., Xing, B., 2018a. Formation and physicochemical characteristics of nano biochar: Insight into chemical and colloidal stability. *Environmental Science & Technology* 52(18), 10369-10379
- Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M., 2018b. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment* 633(2), 206-219
- Liu, X., Liu, L., Leng, P., Hu, Z., 2022. *Syringa reticulata* subsp. *amurensis* growth influencing the microbial diversity and heavy metal contents in mixed substrate of municipal sludge and construction waste. *Environmental Pollutants & Bioavailability* 34(1), 127–135
- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S.K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R.Y., Valero, J.R., 2017b. A green method for production of nanobiochar by ball milling optimization and characterization. *Journal of Cleaner Production* 164(1), 1394-1405
- Palansooriya, K.N., Yang, Y., Tsang, Y.F., Sarkar, B., Hou, D., Cao, X., Meers, E., Rinklebe, J., Kim, K.H., Ok, Y.S., 2020. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and*

- Technology 50(6), 549-611.
- Pandey, B., Suthar, S., Chand, N., 2022. Effect of biochar amendment on metal mobility, phytotoxicity, soil enzymes, and metal-uptakes by wheat (*Triticum aestivum*) in contaminated soils. *Chemosphere* 307(2), 135889.
- Pratap, T., Chaubey, A.K., Patel, M., Mlsna, T.E., Pittman, C.U., Mohan, D., 2022. Nanobiochar for aqueous contaminant removal. In: Mohan, D., Pittman, C.U., Mlsna, T.E. (Eds.), *Sustainable biochar for water and wastewater treatment*. Elsevier, Amsterdam. pp. 667–704
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K.H., Alizadeh, M., 2020. Contaminated soil amendment by diatomite: chemical fractions of zinc, lead, copper and cadmium. *International Journal of Environmental Science and Technology* 18(5), 1191-1200.
- Rayment, G.E. Higginson, F.R., 1992. *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Melbourne, kata Press, 330 P.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rinco'n, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90(2), 106–116.
- Shafaei, S., Fotovat, A., Khorasani, R., 2012. Effect of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on Heavy Metals Availability in a Calcareous Soil. *Water and Soil* 26(3), 586-596 (In Persian)
- Shafiq, F., Anwar, S., Zhang, L., Ashraf, M., 2023. Nano-biochar: Properties and prospects for sustainable agriculture. *Land Degradation & Development* 34(9), 2445–2463.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., Lehmann, J., 2017. *Biochar: a guide to analytical methods*. CSIRO Publishing, USA, 320 p.
- Sipos, P., 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central European Journal of Geosciences* 1(2), 183 -192.
- Soon, Y.K., Abboud, S., 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. *Soil sampling and method of analysis*. Lewis publishers, Chelsea, MI. pp. 103-107.
- Song, Y., Wang, F., Kengara, F. O., Yang, X., Gu, C., Jiang, X., 2013. Immobilization of chlorobenzenes in soil using wheat straw biochar. *Journal of agricultural and food chemistry* 61(18), 4210-4217.
- Tang, N., Niu, C.G., Li, X.T., Liang, C., Guo, H., Lin, L. S., Zeng, G.M., 2018. Efficient removal of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution with amino-and thiol-functionalized activated carbon: Isotherm and kinetics modeling. *Science of the Total Environment* 635(1), 1331-1344.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7), 844-851.
- Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Číhalová, S., Komárek, M., 2016. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource technology* 203(1), 318-324.
- Usman, A.R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y.S., Sallam, A.S., El-Naggar, A.H. and Al-Wabel, M.I., 2015. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO<sub>3</sub> removal from aqueous solutions. *Environmental geochemistry and health* 38(2), 511-521.
- Wang, S., Zhou, Y., Han, S., Wang, N., Yin, W., Yin, X., Wang, J., 2018. Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/biochar nanocomposites: enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemosphere* 197(1), 20-25.
- Xue, N., Anwar, S., Shafiq, F., Gul-e-Kainat, Ullah, K., Zulqarnain, M., Haider, I., Ashraf, M., 2023. Nanobiochar Application in Combination with Mulching Improves Metabolites and Curd Quality Traits in Cauliflower. *Horticulturae* 9(6), 687.
- Yobouet, Y.A., Adouby, K., Trokourey, A., Yao, B., 2010. Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2(5), 802-812.
- Zhang, H., Shao, J., Zhang, S., Zhang, X., Chen, H., 2020a. 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., Wells, M., Niazi, N., Bolan, N., Shaheeng, S., Hou, D., Gao, B., Wang, H., Rinklebe, J., Wang, Z., 2022b. Nanobiochar-rhizosphere interactions: Implications for the remediation of heavy-metal contaminated soils. *Environmental Pollution* 299, 118810.