



Evaluation of The Efficacy of Biochar- Mineral Composites on Immobilizing Heavy Metals (Lead, Zinc, and Cadmium) in A Contaminated Soil

Mohammad Malehmir Chegini^{✉1} | Ahmad Golchin² | Mohammad babaakbari Sari³

1. Corresponding Author, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan,

Zanjan, Iran. E-mail: mohamad.chegini@znu.ac.ir

2. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. E-mail:

agolchin2011@yahoo.com

3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran. E-mail:

abcdef@ut.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: May. 3, 2026

Revised: July. 13, 2026

Accepted: Aug. 8, 2026

Published online: Sep. 2026

Keywords:

Biochar– triple superphosphate composite, Diatomite, Heavy metal uptake, Maize plant, Synergistic effect.

ABSTRACT

Heavy metals are among the most persistent soil contaminants, posing serious threats to environmental health, soil quality, and food security. The application of biochar– mineral composites has attracted considerable attention as a novel strategy for the immobilization of heavy metals in contaminated soils because of the synergistic interactions between their constituent components. In this study, the effects of two types of biochar (wheat straw biochar and common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) straw and pod biochar), three mineral materials (diatomite, triple superphosphate, and zeolite), and six biochar– mineral composites produced through a synergistic approach on the immobilization of lead (Pb), zinc (Zn), and cadmium (Cd) in a heavy metal-contaminated soil were evaluated under controlled conditions. The biochars were produced at 400 °C with a residence time of 3 h, mixed with the mineral materials at a 1:1 ratio (50:50, w/w), and applied to the contaminated soil at rates of 0, 1.25, 2.5, and 5% (w/w). The results showed that all treatments significantly ($P < 0.05$) reduced the bioavailable concentrations of Pb, Zn, and Cd; however, their effectiveness depended on the type of biochar– mineral composite. The biochar– mineral composites were more effective in immobilizing heavy metals than the individual sorbents applied separately. The lowest DTPA-extractable Pb, Zn, and Cd concentrations were obtained with the common bean biochar– triple superphosphate composite applied at 5% (w/w), with values of 0.913, 27.83, and 3.7 mg kg⁻¹ soil, respectively, corresponding to reductions of 99.70, 86.10, and 86.78%, respectively, compared with the control. This treatment also enhanced maize growth and reduced heavy metal concentrations in the shoots. Overall, biochar– mineral composites, owing to their synergistic effects involving surface adsorption, ion exchange, precipitation, and stable complex formation, represent a promising approach for the immobilization of heavy metals and the reduction of their transfer to plants in contaminated soils.

Cite this article: Malehmir Chegini, M., Golchin, A. & babaakbari Sari, M. (2026). Evaluation of the efficacy of biochar-mineral composites on immobilizing heavy metals (lead, zinc, and cadmium) in a contaminated soil., *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 57 (7), 1637-1681. <http://doi.org/10.22059/ijswr.2026.413464.670127>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2026.413464.670127>



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Heavy metal contamination of soils poses a serious threat to environmental quality and human health because of the toxicity, persistence, and bioaccumulative nature of these elements. Conventional soil remediation methods are generally expensive, may cause secondary pollution, and often exhibit limited long-term effectiveness. In recent years, biochar, a carbon-rich material produced through biomass pyrolysis, has received considerable attention as an effective soil amendment for the immobilization of heavy metals owing to its high specific surface area, porous structure, abundance of oxygen-containing functional groups, and high cation exchange capacity. However, the efficiency of biochar alone may be limited under certain conditions. Recent studies have demonstrated that combining biochar with mineral amendments to produce biochar–mineral composites through a synergistic approach can substantially improve heavy metal stabilization via several mechanisms, including ion exchange, surface adsorption, electrostatic interactions, surface complexation, and precipitation. Therefore, this study was conducted to evaluate and compare the efficiency of different biochar–mineral composites in immobilizing heavy metals in contaminated soils.

Objective

This study was based on the hypothesis that biochar–mineral composites could serve as a practical remediation strategy with high application potential for heavy metal-contaminated soils. It was further hypothesized that these composites would be more effective in immobilizing heavy metals than the individual application of either biochar or mineral amendments. Therefore, the objective of this study was to investigate and compare the effects of biochars, mineral amendments, and their corresponding composites on the immobilization of lead (Pb), cadmium (Cd), and zinc (Zn) in contaminated soil.

Materials and Methods

The effectiveness of synergistically produced biochar–mineral composites in immobilizing Pb, Cd, and Zn was evaluated using a contaminated soil collected from the vicinity of the Zanzan Lead and Zinc Industrial Complex, Iran. A factorial pot experiment was conducted using a completely randomized design with three replications.

Eleven adsorbent treatments were evaluated, including two biochars produced from wheat straw and common bean straw and pod residues through pyrolysis at 400°C with a residence time of 3 h, three mineral amendments consisting of zeolite, diatomite, and triple superphosphate (TSP), and six biochar–mineral composites prepared by mixing biochar and mineral powders at a 50:50 (w/w) ratio. Each amendment was incorporated into the contaminated soil at four application rates (0, 1.25, 2.5, and 5%, w/w). Each pot contained 3 kg of contaminated soil. After thoroughly mixing the amendments with the soil, the samples were incubated for two months under alternating wet and dry conditions (field capacity and 5% gravimetric water content, respectively) to allow equilibrium between the soil and the applied amendments. At the end of the incubation period, soil samples were collected, air-dried, and analyzed for DTPA-extractable heavy metals using 0.005 M DTPA (pH= 7.3). The concentrations of Pb, Cd, and Zn were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS). The immobilization efficiency was calculated as the percentage reduction in DTPA-extractable metal concentrations relative to the untreated control. Subsequently, three seeds of maize (*Zea mays* L.) cultivar BC 678 were sown in each pot. Plants were harvested after eight weeks of growth. Plant samples were transferred to the laboratory, washed, oven-dried, and separated into shoots and roots. Shoot and root dry weights were recorded. The dried plant tissues were ground and digested using a wet digestion procedure with concentrated nitric acid (HNO₃) and hydrogen peroxide (H₂O₂). Heavy metal concentrations in the digested samples were then determined using atomic absorption spectrophotometry.

Results and Discussion

The elemental composition and molar ratios of the biochars produced from wheat straw and common bean straw and pod residues showed that they contained 48–62% carbon and approximately 31–33% oxygen, while hydrogen and nitrogen contents were relatively low. These characteristics indicate that the biochars were formed during the pyrolysis process through dehydration, deoxygenation, decarboxylation, depolymerization, and aromatization reactions. The molar ratios of H/C < 0.7 and O/C < 0.6 indicate a high degree of carbonization, low polarity, and excellent stability of the produced biochars, suggesting their long-term environmental persistence. Furthermore, the aromaticity index (0.76–0.94) confirms the predominance of condensed aromatic carbon structures and the high resistance of these biochars to biological degradation. Analysis of variance (ANOVA) revealed that adsorbent type, application rate, and their interaction had significant effects ($P < 0.05$) on the concentrations of DTPA-extractable Pb, Cd, and Zn in the contaminated

soil. Increasing the application rate of the amendments up to 5% (w/w) significantly reduced the concentrations of bioavailable heavy metals. The highest immobilization efficiency was obtained with the common bean residue biochar–triple superphosphate composite applied at the 5% rate. Under this treatment, the concentrations of DTPA-extractable Pb, Cd, and Zn decreased to 0.913, 27.83, and 3.70 mg kg⁻¹ soil, representing reductions of 99.70, 86.10, and 86.78%, respectively, compared with the untreated control. Overall, the effectiveness of the adsorbents in stabilizing heavy metals followed the order: Biochar– triple superphosphate composite > Biochar– zeolite composite > Biochar– diatomite composite. The stabilization efficiency also depended on both the heavy metal species and the type of amendment. In the biochar–triple superphosphate and common bean biochar– zeolite composites, the immobilization efficiency followed the order Pb > Zn ≈ Cd, whereas in the biochar– diatomite and wheat straw biochar–zeolite composites, the order was Zn > Pb ≈ Cd. The superior performance of the triple superphosphate-based composites was mainly attributed to the formation of insoluble metal-phosphate precipitates together with electrostatic interactions between negatively charged functional groups and metal cations. The results further demonstrated that the synergistic interaction between biochar and mineral amendments was substantially more effective than the individual application of either component. In addition, biochar produced from common bean straw and pod residues exhibited greater immobilization efficiency than wheat straw biochar. This superior performance was attributed to its higher cation exchange capacity, greater abundance of oxygen-containing functional groups, and more favorable surface characteristics for heavy metal adsorption. Overall, the immobilization of cationic heavy metals by biochar– mineral composites was governed by several complementary mechanisms, including ion exchange, physical adsorption, surface adsorption, electrostatic interactions, surface complexation, and phosphate precipitation. The highest maize shoot dry weight (3.16 g. pot⁻¹) was obtained under the common bean residue biochar–triple superphosphate composite applied at the 5% rate, whereas the greatest root dry weight (0.50 g. pot⁻¹) was recorded in the wheat straw biochar– diatomite composite at the 1.25% application rate. These results indicate that the reduction in heavy metal bioavailability alleviated metal toxicity and consequently promoted maize growth.

Regarding heavy metal accumulation in maize shoots, the lowest Pb and Zn concentrations (35 and 138 mg. kg⁻¹, respectively) were observed in the wheat straw biochar– triple superphosphate composite applied at the 1.25% rate, whereas the lowest Cd concentration (14 mg. kg⁻¹) was recorded in the triple superphosphate treatment applied at the 5% rate. Overall, the application of biochar– mineral composites, particularly the common bean residue biochar– triple superphosphate composite, showed considerable potential for reducing heavy metal uptake by plants. This superior performance can be attributed to the synergistic effects of surface adsorption, ion exchange, phosphate precipitation, electrostatic interactions, and the formation of stable surface complexes, all of which effectively reduced heavy metal mobility and their transfer from soil to maize plants.

Conclusion

The findings of this study demonstrated that biochar– mineral composites, particularly those containing triple superphosphate, are highly effective, economical, and environmentally friendly amendments for the in situ immobilization of heavy metals in contaminated soils. Combining the high specific surface area and adsorption capacity of biochar with the phosphate precipitation capability of triple superphosphate substantially enhanced heavy metal stabilization compared with the individual application of either biochar or mineral amendments. Among all evaluated treatments, the common bean residue biochar– triple superphosphate composite exhibited the greatest effectiveness in reducing the bioavailability of Pb, Cd, and Zn and was therefore identified as the most efficient amendment for the remediation of heavy metal-contaminated soils. Overall, the results highlight the considerable potential of biochar– mineral composites as sustainable soil amendments for restoring contaminated soils and minimizing the transfer of heavy metals into the food chain.

Funding

This research has not received any specific financial support from funding organizations in the government, commercial, or non-profit sectors. This study was funded by the University of Zanjan, Faculty of Agriculture, Department of Soil Science and Engineering.

Authorship contribution

Conceptualization, M. M. C, A. G and M. B. S.; methodology, M. M. C, A. G and M. B. S.; software, M. M. C, A. G and M. B. S.; validation, M. M. C, A. G and M. B. S.; formal analysis, M. M. C, A. G and M. B. S.; investigation, M. M. C, A. G and M. B. S.; resources, M. M. C, A. G and M. B. S.; data curation, M. M. C, A. G and M. B. S.; writing—original draft preparation, M. M. C.; writing—review and editing, M. M. C, A. G and M. B. S.; visualization, M. M. C, A. G and M. B. S.; supervision, M. M. C, A. G and M. B. S.;



project administration, M. M. C, A. G and M. B. S.; funding acquisition, M. M. C, A. G and M. B. S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Declaration of Generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work, the authors Mohammad Malemir Chegini, Ahmad Golchin, Mohammad Baba Akbari Sari did not use any artificial intelligence-based tools to prepare this article.

Data availability statement

Data available on request from the authors.

Acknowledgements

We would like to thank the Honorable Vice Chancellor of Research, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, and the Zeytoun Rudbar Research Station (Gilan Agricultural Research Center) for their financial support, moral support, and cooperation in carrying out this research.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, and plagiarism, and any form of misconduct.

This study was approved by the Ethics Committee of Zanjan University (ethical code: 1941172).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

ارزیابی کارایی کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین (سرب، روی و کادمیوم) در یک خاک آلوده

محمد ماله‌میر چگینی^{۱*} | احمد گلچین^۲ | محمد بابا اکبری ساری^۳

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: mohamad.chegini@znu.ac.ir

۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: agolchin2011@yahoo.com

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران. رایانامه: babaakbari@znu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۲/۱۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۴/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۵/۱۷

تاریخ انتشار: مهر ۱۴۰۵

واژه‌های کلیدی:

جذب فلزات سنگین،

دیاتومیت،

کامپوزیت بیوچار- سوپرفسفات تریپل،

گیاه ذرت،

هم‌افزایی.

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های پایدار خاک هستند که سلامت محیط‌زیست، کیفیت خاک و امنیت غذایی را تهدید می‌کنند. استفاده از کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی به دلیل اثرات هم‌افزایی میان اجزای تشکیل‌دهنده، به عنوان راهکاری نوین برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، اثرات دو نوع بیوچار (کاه و کلش گندم و کاه و غلاف لوبیا چیتی)، سه نوع ماده معدنی (دیاتومیت، سوپرفسفات تریپل و زئولیت) و شش نوع کامپوزیت تولید شده از آن‌ها به روش هم‌افزایی بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در یک خاک آلوده به این فلزات در شرایط کنترل شده بررسی شد. بیوچارها در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و مدت ماندگاری ۳ ساعت تولید و پس از اختلاط با مواد معدنی به نسبت ۵۰ درصد، در سطوح (صفر، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی- وزنی) به یک خاک آلوده اضافه شدند. نتایج نشان داد که تمامی تیمارها غلظت قابل‌دسترس سرب، روی و کادمیوم را به طور معنی‌داری ($P < 0.05$) کاهش دادند، اما میزان کارایی آن‌ها به نوع کامپوزیت بیوچار- مواد معدنی وابسته بود. کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی بیشترین تأثیر را در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در مقایسه با کاربرد تکی هر یک از جاذب‌ها داشتند. کمترین غلظت فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم قابل استخراج با DTPA مربوط به تیمار کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل و سطح مصرف ۵ درصد به ترتیب با مقدار ۰/۹۱۳، ۲۷/۸۳ و $3/7 \text{ mg. kg}^{-1}$ خاک بود که به ترتیب ۹۹/۷۰، ۸۶/۱۰ و ۸۶/۷۸ درصد غلظت فلزات سنگین قابل استخراج را نسبت به تیمار شاهد کاهش داد و موجب بهبود رشد گیاه ذرت و کاهش غلظت فلزات سنگین در اندام هوایی شد. به طور کلی، استفاده از کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی به دلیل اثرات هم‌افزایی ناشی از جذب سطحی، تبادل یونی، رسوب و تشکیل کمپلکس‌های پایدار گزینه‌ای مناسب برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین و کاهش انتقال آن‌ها به گیاه در خاک‌های آلوده محسوب می‌شود.

استناد: ماله‌میر چگینی، محمد؛ گلچین، احمد؛ و بابا اکبری ساری، محمد (۱۴۰۵). ارزیابی کارایی کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین (سرب، روی و کادمیوم) در یک خاک آلوده، مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۷ (۷)، ۱۶۳۷-۱۶۸۱.



<http://doi.org/10.22059/ijswr.2026.413464.670127>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2026.413464.670127>

مقدمه

خاک محیطی برای رشد گیاهان و همچنین زیستگاهی برای موجودات زنده فراهم می‌کند. آلودگی را می‌توان به عنوان یک تغییر نامطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب، خاک و هوا تعریف کرد که باعث به خطر انداختن سلامت و بقا انسان و موجودات محیط زیست می‌شود (Al-Dulaimi and Al-Taai, 2021). در سال‌های اخیر با پیشرفت‌های صنعتی و افزایش تولید مقادیر متفاوتی از آلاینده‌های آلی و غیر آلی به محیط‌زیست وارد شده که به یک نگرانی گسترده تبدیل شده است (Liu et al., 2018). از بین بسیاری از آلاینده‌های شیمیایی، فلزات سنگین مهم‌ترین نوع از آلاینده‌ها با دو منشأ طبیعی (مواد مادری) و انسانی (فعالیت صنایع) محسوب می‌شوند که تأثیرات منفی بسزایی بر سلامت اکوسیستم و انسان دارند، زیرا این فلزات بسیار سمی، مقاوم در برابر تجزیه و حتی در غلظت‌های پایین از طریق انباشت در خاک و گیاه می‌توانند وارد زنجیره غذایی شوند (Shaheen et al., 2020; Timofeev et al., 2018). لذا با قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آنها باعث به خطر افتادن سلامت انسان مانند آسیب به گلبول‌های قرمز، اختلال در عملکرد عصبی، فشار خون بالا، کم‌خونی، نارسایی مغزی، کم‌هوشی و کاهش عملکرد ذهنی مخصوصاً در جنین، نوزدان و کودکان در سن رشد می‌شوند (Xiao et al., 2023). بنابراین استفاده از روش‌هایی که منجر به تثبیت درجا فلزات سنگین در خاک و کاهش تجمع آن‌ها در گیاهان می‌شوند لازم و ضروری است (Liang et al., 2021). در حال حاضر روش‌های متعددی مانند تخریب فتوکاتالیستی، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، جداسازی غشایی، لخته‌سازی یا انعقاد، تبادل یونی، رسوب و تخریب بیولوژیکی برای حذف آلودگی‌ها از محیط‌های آبی و خاکی گزارش شده است. هرچند که این روش‌ها ظرفیت بالایی برای حذف آلاینده‌ها دارند ولی این تکنیک‌ها دارای نواقصی از جمله اختصاصی بودن برای یک نوع از آلاینده‌ها، هزینه و سرمایه‌گذاری بالا، ایجاد آلودگی ثانویه، کند بودن فرآیند اصلاح، عدم توانایی در حذف برخی از آلاینده‌ها و نیمه عمر کوتاه می‌باشد (Arif et al., 2021). در میان این رویکردها جذب سطحی درجا با استفاده از مواد اصلاح‌کننده شامل ترکیبات معدنی (کانی‌های رسی) و کربن پایه (بیوچار) به صورت گسترده به عنوان مؤثرترین روش برای حذف و غیرمتحرک کردن آلاینده‌های آلی و غیر آلی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری کم، کار کردن آسان، مؤثر در حذف سمیت‌های بالا، قابلیت استفاده مجدد، عدم تولید محصولات جانبی نامطلوب و سازگار با محیط‌زیست مورد استفاده قرار گرفته است (Arif et al., 2021; Wang et al., 2020a). برآورد هزینه برای پاکسازی آب به وسیله تکنیک جذب از ۱۰ تا ۲۰۰ دلار در هر میلیون لیتر آب متغیر می‌باشد در حالی که این هزینه در فرآیند اسمز معکوس می‌تواند تا ۴۵۰ دلار برسد (Arif et al., 2021). بیوچار یک ماده غنی از کربن است که دارای ویژگی‌هایی شامل pH عمدتاً قلیایی، سطح ویژه زیاد، تخلخل و بنیان‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوان می‌باشد که از فرآیند گرماکافت ماده آلی در شرایط اکسیژن محدود در دمای بین ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید و دارای مکان‌های فعال برای جذب فلزات سنگین می‌باشد (Zhang et al., 2021; Arif et al., 2021).

با تغییر ویژگی‌های بیوچار بسته به روش‌های اصلاح فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، ویژگی‌های سطح بیوچار ارتقا یافته و ظرفیت جذب آن برای حذف انواع آلاینده‌های آلی و غیر آلی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (Arif et al., 2021; Sizmur et al., 2017). یکی از روش‌های اصلاح بیوچار، هم‌افزایی بیوچار با مواد معدنی شامل دیاتومیت، ترکیبات فسفات و زئولیت جهت تولید کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی به عنوان یک استراتژی مؤثر برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین آنیونی و کاتیونی در محیط‌های آلوده می‌باشد (Li et al., 2024). در این روش مواد معدنی اغلب با بیوچار مخلوط می‌شوند تا کاستی‌های آن در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین جبران شود و با هم‌افزایی صفات آن‌ها غیرمتحرک شدن فلزات سنگین در محیط با مکانیسم‌هایی مانند جذب سطحی و رسوب افزایش می‌یابد (Arif et al., 2021). اگرچه مطالعات متعددی بر روی اصلاح بیوچار و کاربرد آن‌ها در غیرمتحرک کردن آلاینده‌ها صورت گرفته است اما اغلب این روش‌ها در مقیاس تجاری و عملی پر هزینه و بعضاً غیر کاربردی بوده و دارای اشکالاتی از قبیل تأثیر منفی بر روی برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی خاک، ایجاد آلودگی ثانویه، عدم تفاوت زیاد در تثبیت درجا آلاینده‌ها در روش‌های مختلف اصلاح بیوچار و عدم بازیافت جاذب‌ها از آب و خاک می‌باشند. به علاوه توانایی کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی متفاوت تهیه شده به روش هم‌افزایی به عنوان یک روش پیشنهادی با پتانسیل کاربردی بالا در مقیاس

بزرگ در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مورد مقایسه قرار نگرفته است. جدول ۱ کارایی کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی در جذب آلاینده‌های غیر آلی در مقایسه با کاربرد منفرد آن‌ها در محیط‌های مختلف را نشان می‌دهد (Kaur et al., 2025; Chen et al., 2021). در این پژوهش فرض می‌شود که کاربرد کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی می‌تواند به عنوان یک روش

عملی و دارای پتانسیل کاربردی بالا برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد و کامپوزیت‌های بیوپار- مواد معدنی در مقایسه با کاربرد منفرد هر کدام از این جاذب‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک موثرتر هستند. به‌همین دلیل هدف این پژوهش بررسی و مقایسه تأثیر بیوپار، افزودنی‌های معدنی و کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین خاک می‌باشد.

جدول ۱- کارایی کامپوزیت‌های بیوپار- معدنی/ رس/ آهن در جذب آلاینده‌های آلی و غیرآلی در مقایسه با کاربرد منفرد آن‌ها در محیط‌های مختلف

آلاینده	محیط	غلظت ppm	نوع و مقدار جاذب g. L ⁻¹ یا g. Kg ⁻¹	دوره آزمایش	پاسخ		مکانیسم
					پارامتر	میزان	
As	رسوبات رودخانه	۳۹/۳۰	شاهد	۶۰ روز	غلظت در کل آب رسوبات (mg. L ⁻¹)	۱/۶۰	اکسایش، کمپلکس سطحی و تبادل یونی
			بیوپار کاه برنج (۲۰) بیوپار – آتاپولوگیت (۲۰)			۱/۲۰ ۰/۲۰	
Cr (VI)	آب	۵۰	بیوپار باگاس سورگوم (۴) بنتونیت (۴) بیوپار – بنتونیت (۴)	۱ ساعت	ظرفیت جذب (mg. g ⁻¹)	۰/۵۲۹ ۰/۲۹۱ ۰/۵۷۲	کاهش، کمپلکس سطحی، رسوب و تبادل یونی
			بیوپار ضایعات سیگار (۲) بیوپار – بنتونیت (۲)			۸۹/۵۲ ۹۹/۹۲	
Pb (II)	آب	۶۰۰	بیوپار کاه ذرت (۲) بیوپار – بنتونیت (۲)	۱۸ ساعت	حذف (%)	۲/۱۷ ۷/۴۱	برهمکنش الکترواستاتیکی و تبادل یونی
Zn (II)	آب	۵۰	بیوپار کاه ذرت (۲) بیوپار – مونت‌موریلونیت (۲)	۱۲ ساعت	ظرفیت جذب (mg. g ⁻¹)	۲۷/۳ ۲۸/۸	جذب فیزیکی از طریق تبادل یونی
Cd (II)	آب	۳۰	بیوپار علف مرتعی (۰/۵) بیوپار – بنتونیت (۰/۵)	۲۴ ساعت	جذب (mg. g ⁻¹)	۱۹ ۴۲ ۲۳	رسوب، اکسایش – کاهش، برهم-کنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی
Pb	خاک	۲۲۳۱	بیوپار کاه ذرت (۸) بیوپار – نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (۸) بیوپار – نانوذرات مگنتیت (۸)	۸ ساعت	غیرمتحرک کردن (%)	۴۰ ۸۰ ۹۹	رسوب، اکسایش – کاهش، برهم-کنش‌های الکترواستاتیکی، کمپلکس و تبادل یونی
Pb	خاک	۳/۸	بیوپار ضایعات چای سبز (۱۰) نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (۱۰) بیوپار – نانوذرات صفر ظرفیتی آهن (۱۰)	۳۰ روز	غیرمتحرک کردن (%)	۳۷/۵	اکسایش، تبادل لیگاند، برهمکنش الکترواستاتیکی کمپلکس و رسوب
As	خاک	۳	بیوپار فیبر نخل – بارگذاری هماتیت با FeCl ₃ (۳۰)	۳ روز	غیرمتحرک کردن (%)	۳۵/۵۹	اکسایش، تبادل لیگاند، برهمکنش الکترواستاتیکی، کمپلکس و رسوب
As (III)	آب	۱۰ – ۷۰	بیوپار پوسته برنج – بارگذاری Fe با Fe(SO ₄) ₂ (۰/۲۵)	۲۴ ساعت	جذب (mg. g ⁻¹)	۶۷/۱۱	رسوب، اکسایش – کاهش، برهم-کنش‌های الکترواستاتیکی، کمپلکس و تبادل یونی
Cd (II)			بیوپار پوسته برنج – بارگذاری Fe با Fe(SO ₄) ₂ (۰/۲۵)			۰/۶۰۷ ۰/۴۴۴ ۰/۳۵۰ ۰/۳۶۸	رسوب، اکسایش – کاهش، کمپلکس سطحی، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی
Cd	خاک	۱۰	شاهد بیوپار پوست بادام – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو آهن (۱۰۰)	۲۰ هفته	شاخص تحرک	۰/۱۰۵ ۰/۰۹۵ ۰/۰۹۲ ۰/۰۹۰	رسوب، اکسایش – کاهش، کمپلکس سطحی، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی
			شاهد بیوپار پوست بادام – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو آهن (۱۰۰)			۰/۱۰۵ ۰/۰۹۵ ۰/۰۹۲ ۰/۰۹۰	
Zn	خاک	۳۰۰	شاهد بیوپار پوست بادام – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو آهن (۱۰۰)	۲۰ هفته	شاخص تحرک	۰/۱۰۵ ۰/۰۹۵ ۰/۰۹۲ ۰/۰۹۰	رسوب، اکسایش – کاهش، کمپلکس سطحی، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی
			شاهد بیوپار پوست بادام – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو رس (۱۰۰) بیوپار پوست گردو – نانو آهن (۱۰۰)			۰/۱۰۵ ۰/۰۹۵ ۰/۰۹۲ ۰/۰۹۰	

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی کارایی سه نوع ماده معدنی شامل زئولیت، دیاتومیت و سوپرفسفات تریپل، دو نوع بیوپار °C ۴۰۰ حاصل از کاه و کلش گندم و کاه و غلاف لوبیا چیتی و همچنین شش نوع کامپوزیت بیوپار- ماده معدنی در غیرمتحرک‌سازی سرب، روی و کادمیوم، یک آزمایش گلدانی در شرایط کنترل‌شده انجام شد. کامپوزیت‌ها از ترکیب هم‌افزای بیوپارها و مواد معدنی تهیه شدند. آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۱۱ نوع جاذب، چهار سطح مصرف (صفر، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی) و سه تکرار اجرا شد. این



پژوهش در بهار و تابستان سال ۱۴۰۴ در دانشگاه زنجان و ایستگاه تحقیقات زیتون رودبار انجام گرفت.

تهیه نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین و تجزیه آن

برای انجام آزمایش گلدانی ابتدا یک نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی متر از محدوده شهرک صنعتی روی زنجان، با طول جغرافیایی ۴۸ درجه، ۲۵ دقیقه و ۲۷/۷۸ ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۶ درجه، ۳۸ دقیقه و ۲/۳۱ ثانیه شمالی، به صورت مرکب تهیه و از الک دو میلی متری عبور داده شد. بعد از همگن نمودن نمونه خاک تهیه شده، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن با روش‌های رایج آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، کربن آلی خاک (OC) به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers., 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک با EC متر (Rhoades, 1996)، pH در گل اشباع با pH متر (Thomas, 1996)، کربنات کلسیم معادل (آهک) به روش تیتراسیون برگشتی (Page, 1982)، نیتروژن کل به روش کج‌لدال (Bremner and Mulvaney, 1982)، فسفر فراهم به روش Olsen, (1952) و پتاسیم فراهم به روش استات آمونیوم (Helmke and Sparks, 1996) اندازه‌گیری شدند. برای تعیین رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) از دستگاه صفحات فشاری در فشار ۰/۳۳ بار و تعیین رطوبت پژمردگی (PWP) از دستگاه صفحات فشاری در فشار ۱۵ بار استفاده شد (Cassel and Nielsen, 1986). برای تعیین غلظت فراهم آهن، مس، منگنز و فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک از عصاره گیر DTPA با غلظت ۰/۰۰۵ مولار با pH = ۷/۳ (Lindsay and Norvell, 1978) استفاده و با کمک دستگاه جذب اتمی مدل Agilent 200 Series AA اندازه گیری شد (Sastre et al., 2002). نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش

ویژگی‌ها	واحد	مقدار
pH	-	۷/۵۲
EC	dS. m ⁻¹	۳/۳۴
کربن آلی		۰/۱
نیتروژن		۰/۰۲
آهک	%	۱۸/۵۰
شن		۴۶
سیلت		۱۶
رس		۳۸
بافت خاک	-	Sandy clay
فسفر		۱۲
پتاسیم		۲۲۰
آهن		۴
منگنز		۳
مس	mg. kg ⁻¹	۲
سرب		۲۸۸
روی		۱۹۸
کادمیوم		۲۷
رطوبت اشباع		۳۷/۲۰
ظرفیت مزرعه	%	۱۸/۳۰
نقطه پژمردگی		۸/۸۵

تهیه جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش

بیوچارهای این پژوهش از پسماند کاه و کلش گندم و کاه و غلاف لوبیا چیتی با استفاده از کوره الکتریکی مدل (ATBIN) در مرکز تحقیقات دیم دانشگاه تهران واقع در بخش کوهین استان قزوین تولید شدند. ابتدا ضایعات آلی خرد و از الک دو میلی متر عبور و سپس در داخل محفظه مکعبی شکل مخصوص تولید بیوچار (دهانه با طول ۳۰، عرض ۲۰ و ارتفاع ۶۰ سانتی متر) قرار داده شدند. به منظور ایجاد شرایط فاقد یا محدود اکسیژن زیست توده‌های داخل محفظه خوب فشرده و سپس درب آن‌ها با فویل آلومینیوم ضخیم کاملاً پوشانده و در پایان درب محفظه با پیچ‌های مخصوص بسته و در داخل کوره قرار گرفتند تا در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس (به منظور کاهش تولید

سوخت‌ها و گازهای زیستی) با نرخ رشد دمایی ۳۰ دقیقه و با مدت ماندگاری سه ساعت تجزیه حرارتی شده تا به بیوپلار تبدیل گردند. پس از پایان فرآیند تجزیه حرارتی برای جلوگیری از خاکستر شدن بیوپلارهای تولیدی چند ساعت صبر و با سرد شدن کامل کوره محفظه از آن خارج و پس از ۲۴ ساعت درب آن باز و بیوپلارهای کاملاً سرد خارج و سپس دوباره آن‌ها را خرد و به ذرات ریزتر تبدیل گردیدند (Li et al., 2018; Ashiq et al., 2019a, b; Limwikran et al., 2018; Sun et al., 2019; Medha et al., 2023; al., 2024). جاذب‌های معدنی این آزمایش از نوع ایرانی و شامل دیاتومیت، زئولیت کلینوپتولایت و سوپرفسفات تریپل بود که اندازه ذرات آن‌ها پس از خرد و آسیاب کردن ۲۰۰ مش بود. در ادامه برای تهیه ۶ نوع کامپوزیت بیوپلار - مواد معدنی به روش هم‌افزایی، هر کدام از دو نوع بیوپلار تولیدی با نسبت ۵۰ درصد بیوپلار به ماده معدنی یا نسبت ۱ به ۱ به صورت فیزیکی با هم مخلوط شدند (Kaur et al., 2025; Li et al., 2024; Arif et al., 2021).

اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش

pH و EC جاذب‌ها به روش (Lu et al., 2014) و با نسبت ۱:۲۰ جاذب و آب مقطر و با دستگاه pH متر و EC متر اندازه‌گیری گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به وسیله اشباع با استات سدیم یک مولار و جانشینی با استات آمونیوم یک مولار به روش (Bower et al., 1952) به ازای یک گرم جاذب انجام شد. میزان خاکستر (Ash)، رطوبت و کربن ثابت بیوپلار به روش (SIRIM, 1984)، درصد عملکرد (Song and Guo, 2012)، درصد هدررفت (Kumar and Pant, 2015)، چگالی ظاهری برطبق استاندارد ASTM D-285 و با کمی اصلاح به روش (Song and Guo, 2012) و میزان مواد فرار با استفاده از استاندارد ASTM D-2001 و به روش (Zhang et al., 2017) اندازه‌گیری شد. تعیین گروه‌های عاملی نمونه‌ها به روش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) (Atugoda et al., 2021; Gusiatin et al., 2016) و بررسی ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی آن‌ها با روش پراش سنجی پرتو ایکس انجام شد (Yaashikaa et al., 2020; Han et al., 2019). تجزیه عنصری بیوپلار (CNHOS) به روش سوزاندن خشک با دستگاه Flash smart 2000 CNHSO Analyzer (et al., 2019). تجزیه اختلاف با خاکستر و سایر اجزا توسط رابطه ۱ محاسبه شد (Domingues et al., 2017). بعد از سنجش عنصری، نسبت‌های مولی O/C، H/C و شاخص آروماتیسه (AI) و معادل‌های پیوند دوگانه (DBE) از رابطه ۲ و ۳ محاسبه شد (Zhang et al., 2018).

$$\% O = [100 - (Ash + C + H + N + S, \%)] \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$AI = \frac{1 + [C] - [O] - 0.5 \times [H]}{[C] - [O] - [N]} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$DBE = \frac{1 + [C] - 0.5 \times [H] + 0.5 \times [N]}{[C]} \quad \text{رابطه (۳)}$$

انجام آزمایش گلدانی

پس از تهیه ۱۱ نوع جاذب مختلف، هر کدام در چهار سطح (صفر، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی) و در سه تکرار به نمونه‌های خاک آلوده به فلزات سنگین در گلدان‌های پلاستیکی اضافه گردیدند. تعداد گلدان‌های پلاستیکی ۱۰۲ عدد و مقدار خاک و جاذب در هر گلدان دقیقاً ۳ کیلوگرم بود. نمونه‌های خاک آلوده فاقد جاذب (شاهد) و نمونه‌های خاک آلوده تیمار شده با جاذب در گلدان‌های پلاستیکی که واحدهای آزمایش را تشکیل می‌دادند به مدت دو ماه در دمای مناسب و با اعمال شرایط تر (رطوبت ظرفیت مزرعه) و خشک شدن (رطوبت وزنی ۵ درصد) خوابانیده شدند و در انتهای دوره از هر گلدان جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین با عصاره گیر DTPA، نمونه خاک تهیه شد. برای تعیین درصد غیرمتحرک شدن فلزات سنگین در خاک از رابطه ۴ استفاده شد (Park et al., 2011).

$$\text{رابطه (۴)} \quad 100 \times \frac{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری شده در نمونه B} - \text{غلظت عنصر عصاره‌گیری در نمونه A}}{\text{غلظت عنصر عصاره‌گیری شده در نمونه A}} = \text{درصد غیرمتحرک کردن عنصر}$$

که در آن A تیمار شاهد یا تیمار با بیشترین میزان استخراج فلز سنگین از خاک یا تیمار با کارایی پایین در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین و B تیمار با کمترین میزان استخراج فلز سنگین از خاک یا تیمار با کارایی بالا در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین می‌باشد. پس از انجام مرحله خوابانیدن، درون هر گلدان سه عدد بذر ذرت رقم BC ۶۷۸، تهیه شده از مزرعه تحقیقات کشاورزی دانشگاه زنجان کشت و پس از گذشت ۸ هفته و رسیدن به رشد مطلوب گیاهان برداشت شد (Rahman et al., 2023; Piri et al., 2023; Bidast et al., 2023).



(FC; Ahmad et al., 2018; 2022). برای انجام آبیاری در دوره رشد گیاه پس از رسیدن گلدان‌ها به رطوبت ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه (۶۰٪) اقدام به آبیاری شد تا واحدهای آزمایش در طول دوره در شرایط رطوبت مزرعه قرار داشته باشند (ماله‌میر چگینی و گلچین، ۱۴۰۳؛ Bidast et al., 2022). بخش هوایی گیاه ذرت از محل طوقه با قیچی قطع و محتویات گلدان‌ها با احتیاط خالی و اجزای ریشه و خاک هر تیمار آزمایش از هم جدا و نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل شدند. شستشوی بخش هوایی گیاه ذرت با آب مقطر و پراکنده‌سازی و جدا سازی کامل ذرات خاک از سطح ریشه‌ها با استفاده از محلول کالگون ۰/۱ درصد و سپس شستشوی ریشه‌ها با آب مقطر انجام شد (Aggarwal et al., 2006). نمونه‌های تر بخش هوایی و ریشه پس از قرار گرفتن درون پاکت‌های کاغذی مخصوص در آون در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. سپس وزن خشک نمونه‌ها با ترازو با دقت ۰/۰۱ گرم توزین گردید. نمونه‌های گیاهی خشک شده آسیاب و برای تعیین غلظت فلزات سنگین در آن‌ها از روش هضم تر (اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه) استفاده شد (Tang and Miller, 1991). غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و بخش هوایی گیاه به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Agilent 200 Series AA اندازه‌گیری شد (Sastre et al., 2002). برای محاسبه میزان جذب یا Uptake فلزات سنگین به ازای هر کیلوگرم خاک درون هر گلدان توسط اندام هوایی گیاه ذرت از رابطه ۵ استفاده شد (Piri et al., 2024).

$$\text{Uptake (mg. Kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{(Kg) وزن خشک زیست‌توده} \times \text{غلظت فلزات سنگین در اندام گیاهی (mg.Kg}^{-1}\text{)}}{\text{وزن خاک درون هر گلدان (Kg)}} \quad \text{رابطه ۵}$$

تجزیه‌های آماری

این پژوهش به صورت فاکتوریل با دو فاکتور نوع جاذب با ۱۱ نوع (سه نوع ماده معدنی، دو نوع بیوچار و شش نوع کامپوزیت بیوچار-ماده معدنی به روش هم‌افزایی) و مقدار مصرف جاذب در چهار سطح (صفر، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار اجرا گردید. تعداد تیمارهای آزمایش ۹۹ عدد و با لحاظ نمودن سه تیمار شاهد در مجموع ۱۰۲ عدد گلدان که جامعه آماری آزمایش را تشکیل می‌داد وجود داشت. تجزیه واریانس داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های جاذب‌های آزمایش

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است. تفاوت در مقادیر pH، EC و CEC جاذب‌های مورد بررسی علاوه بر نوع و جنس زیست‌توده اولیه، به شرایط گرمakافت شامل دما، سرعت گرمایش و زمان ماندگاری نیز بستگی دارد. این عوامل با تغییر مقدار عناصر قلیایی، محتوای خاکستر، کربنات کلسیم معادل و گروه‌های عاملی اسیدی و بازی، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوچارهای تولیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. علاوه بر این، نوع ماده معدنی، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی اولیه آن و نسبت اختلاط با بیوچار نیز در تعیین خصوصیات کامپوزیت‌های بیوچار-ماده معدنی تولید شده به روش هم‌افزایی نقش مهمی دارند (Li et al., 2024; Arif et al., 2021; Cheng et al., 2020). تفاوت در عملکرد، درصد خاکستر و چگالی ظاهری بیوچارهای تولیدی نیز عمدتاً ناشی از تفاوت در نوع و ترکیب زیست‌توده اولیه است. ترکیب شیمیایی، میزان سلولز، همی‌سلولز، لیگنین و مواد معدنی موجود در هر زیست‌توده، رفتار آن را در طی فرآیند گرمakافت تعیین می‌کند. به طور کلی، کاه و کلش گندم به دلیل دارا بودن مقادیر بیشتر لیگنین و مواد معدنی، پایداری حرارتی بالاتری دارد و در طی گرمakافت کمتر تجزیه می‌شود. در نتیجه، عملکرد بیوچار افزایش یافته، خاکستر بیشتری تولید می‌شود و ساختاری متخلخل‌تر با چگالی ظاهری کمتر ایجاد می‌گردد. در مقابل، کاه و غلاف لوبیا چیتی به دلیل دارا بودن مقادیر بیشتر قندهای محلول و ترکیبات پروتئینی، در دمای گرمakافت سریع‌تر تجزیه و فرار می‌شوند. این فرآیند موجب کاهش عملکرد بیوچار، کاهش درصد خاکستر و تشکیل ساختاری متراکم‌تر با چگالی ظاهری بیشتر می‌شود (Tomczyk et al., 2020). مطالعات همچنین نشان داده‌اند که عناصر معدنی موجود در زیست‌توده‌های گیاهی، به ویژه کلسیم، پتاسیم و منیزیم، در طی گرمakافت به عنوان کاتالیزورهای طبیعی عمل می‌کنند. این عناصر با کنترل فرآیند تجزیه مواد آلی، تقویت ساختار بیوچار و کاهش اتلاف جرم، در بهبود کیفیت بیوچار تولیدی نقش مؤثری دارند (خواجوی شجاعی و همکاران، ۱۴۰۰; Xiao et al., 2023; Akhil et al., 2021). Xiao et al. (2023).

al. با بررسی مقالات علمی ویژگی‌های بیوپلارهای تولیدی از چند نوع زیست‌توده اولیه را مقایسه و نتایج را به شرح زیر گزارش نمودند: محتوای کربن: چوب < کاه < پوست < کود < لجن، محتوای خاکستر: لجن < کود < کاه < پوست < چوب، pH: کاه < لجن < کود < چوب < پوست، سطح ویژه: کاه < پوست < چوب < کود < لجن، CEC: کاه < پوست < کود < لجن < چوب.

جدول ۳- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها در آزمایش

نوع جاذب	pH	EC	CEC	چگالی ظاهری	عملکرد	خاکستر
	—	dS. m ⁻¹	Cmol. kg ⁻¹	g. cm ⁻³	%	
بیوپلار ۴۰۰ °C کاه و کلش گندم	۶/۹۵	۱/۵۶	۵۱/۵۲	۰/۱۸	۴۰/۸۵	۲۲/۶۶
بیوپلار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی	۱۰/۶۳	۴/۲۷	۶۶	۰/۲۳	۳۱/۲۵	۱۹/۲۱
زئولیت	۸/۷۴	۱/۲	۱۹۷/۴	۰/۸۲		
سوپرفسفات تریل	۲/۷۴	۹/۵۳	۲	۱		
دیاتومیت	۸/۷۳	۰/۱۲	۹۷/۵	۰/۴۸		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه گندم- زئولیت	۶/۸۵	۱/۲۶	۱۲۷/۸	۰/۵		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه گندم- سوپرفسفات تریل	۳/۶۸	۶/۶۶	۳۷	۰/۶۱		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه گندم- دیاتومیت	۷/۷۵	۰/۹۶	۷۸/۴	۰/۳۵		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا- زئولیت	۱۰/۳۲	۱/۹	۱۳۵/۵	۰/۵۸		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا- سوپرفسفات تریل	۴/۵۴	۵/۵۸	۳۰	۰/۶۷		
کامپوزیت بیوپلار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا- دیاتومیت	۱۰/۴۳	۲/۳۲	۸۵/۵	۰/۴		

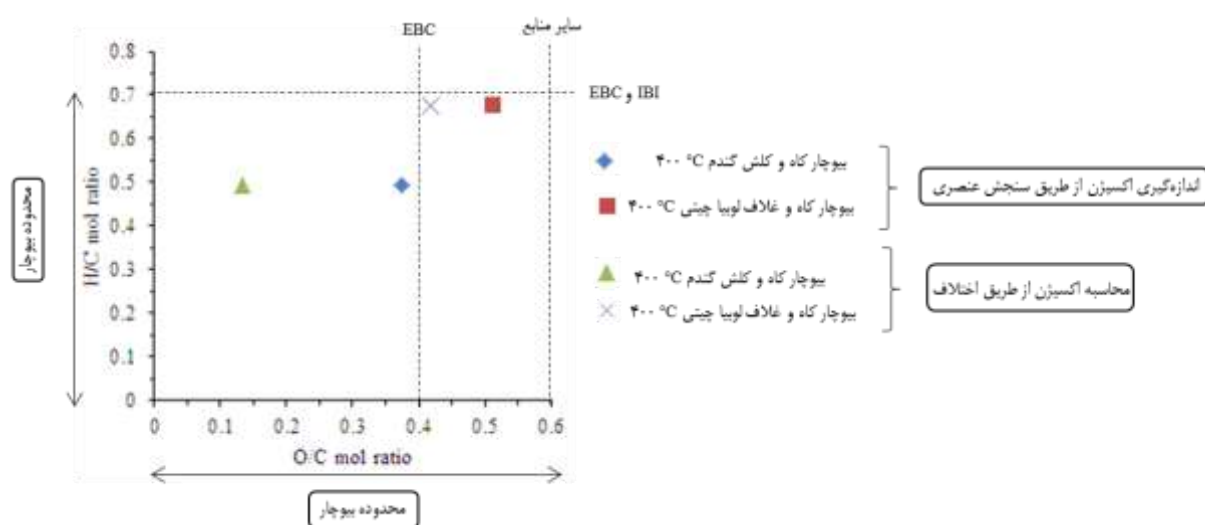
سنجش عنصری و آنالیز تقریبی بیوپلار

نتایج سنجش عنصری، آنالیز تقریبی و نسبت مولی اجزای اصلی بیوپلار در جدول ۴ نشان داده شده است. اجزای اصلی بیوپلارهای کاه و کلش گندم و کاه و غلاف لوبیا چیتی شامل C، H، N و O به ترتیب ۶۲ تا ۴۸، ۲/۵ تا ۲/۷، ۱/۵ تا ۲/۷ درصد و ۳۰/۹ تا ۳۳ درصد می‌باشد (جدول ۴)، که علت تفاوت آن‌ها علاوه بر تفاوت در جنس و نوع زیست‌توده‌های اولیه، به وقوع واکنش‌های تخریب اولیه زیست‌توده در دمای ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس شامل اکسیژن‌زدایی، هیدروژن‌زدایی، پلیمرزدایی، ایزومر شدن، آروماتیکی شدن، کربوکسیل‌زدایی، کاهش درجه پلی‌مره شدن و واکنش‌های تخریب ثانویه شامل تبدیل مایعات به بخار و تجزیه کربن باقی‌مانده در داخل ماتریکس بیوپلار به همراه خروج مواد فرار (کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن) در طول فرآیند گرماکافت نسبت داده شده است (Gholizadeh et al., 2024; Bousdra et al., 2023; Cheng et al., 2020). درصد اکسیژن و نسبت مولی O/C بیوپلارهای تولیدی در این آزمایش با دو روش مستقیم (سنجش عنصری) و غیر مستقیم (از طریق اختلاف) به دست آمد (جدول ۴)، علت این اختلاف وقوع واکنش‌های تخریب و تجزیه زیست‌توده‌های اولیه و در نتیجه خروج مواد فرار و تجمع مواد معدنی به دنبال فرآیند کربونیزاسیون می‌باشد (Zhang et al., 2022; Cheng et al., 2020; Yaashikaa et al., 2020). بیوپلارهای تولیدی مطابق با استانداردهای IBI و EBC دارای نسبت‌های مولی استاندارد برای پایداری هستند (جدول ۴) (Steiner, 2016). بر اساس معیارها، نسبت‌های H/C < ۰/۷ (شاخص درجه کربونیزاسیون) و O/C < ۰/۴ (شاخص قطبیت و آبدوستی) برای پایداری بیوپلار ضروری است (Steiner, 2016). همچنین، نسبت O/C < ۰/۴ به عنوان حد آستانه پایداری شناخته می‌شود که بیوپلارهای دارای نسبت کمتر از ۰/۲ تا ۰/۸ بسته به میزان آن، نیمه‌عمرهایی از کمتر از ۱۰۰ تا بیش از ۱۰۰۰ سال دارند (شکل ۱) (Viotti et al., 2024; Cheng et al., 2020; Yaashikaa et al., 2020). به طور کلی با افزایش دمای گرماکافت و مدت ماندگاری نسبت‌های مذکور و تعداد گروه‌های قطبی کاهش ولی درجه کربونیزاسیون و میزان هیدروفوبیسیته^۷ یا آبگریزی بیوپلار افزایش می‌یابد (Bousdra et al., 2023; Yaashikaa et al., 2020). مقادیر شاخص مجموع پیوندهای دوگانه (DBE) و شاخص آروماتیسیته (AI) نشان داد که هر دو بیوپلار تولیدشده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس دارای ساختارهای کربنی متراکم و غنی از ترکیبات آروماتیک هستند. مقدار DBE برای بیوپلار کاه و کلش گندم (۰/۹۵۸) اندکی بیشتر از بیوپلار کاه و غلاف لوبیا چیتی (۰/۹۳۶) بود که بیانگر

1. Deoxygenation
2. Dehydration
3. Depolymerization
4. Isomerization
5. Aromatization
6. Decarboxylation
7. Hydrophobicity



درجه غیراشباع و تراکم ساختارهای حلقوی و آروماتیک بیشتر در این بیوچار است. همچنین، شاخص آروماتیسیته (AI) در بیوچار کاه و کلش گندم (۰/۹۴) نسبت به بیوچار لوبیا چیتی (۰/۷۶) بالاتر بود (جدول ۴) که نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای آروماتیک متراکم‌تر، درجه کربنی‌شدن بیشتر و پایداری شیمیایی بالاتر آن در طی فرآیند گرماکافت است (شکل ۱) و با افزایش دمای گرماکافت و زمان ماندگاری افزایش می‌یابد. این تفاوت احتمالاً ناشی از محتوای بیشتر لیگنین و ترکیبات ساختاری مقاوم در کاه و کلش گندم در مقایسه با بقایای لوبیا چیتی است که در طی گرماکافت، واکنش‌های آروماتیزاسیون و تراکم حلقه‌های کربنی را تسهیل می‌کنند. با وجود آروماتیسیته و پایداری بیشتر بیوچار گندم، بیوچار لوبیا چیتی در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین عملکرد بهتری نشان داد که بیانگر آن است که کارایی جذب فلزات سنگین تنها به درجه آروماتیکی یا مقدار DBE وابسته نیست، بلکه ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت تبادل کاتیونی، فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، قطبیت سطح و دسترس‌پذیری جایگاه‌های فعال جذب، نقش مؤثرتری در تثبیت فلزات سنگین ایفا می‌کنند (Medha et al., 2023; Zhang et al., 2018). حداقل شاخص آروماتیسه برای حضور حلقه‌های کربن آروماتیک در بیوچار ۰/۵ برآورده شده است. هرچه این شاخص به عدد یک نزدیک‌تر باشد حضور حلقه‌های کربن آروماتیک بیشتر است (Zhang et al., 2018).



شکل ۱- نمودار وان کریویلن نشان دهنده تغییرات نسبت مولی H/C و O/C

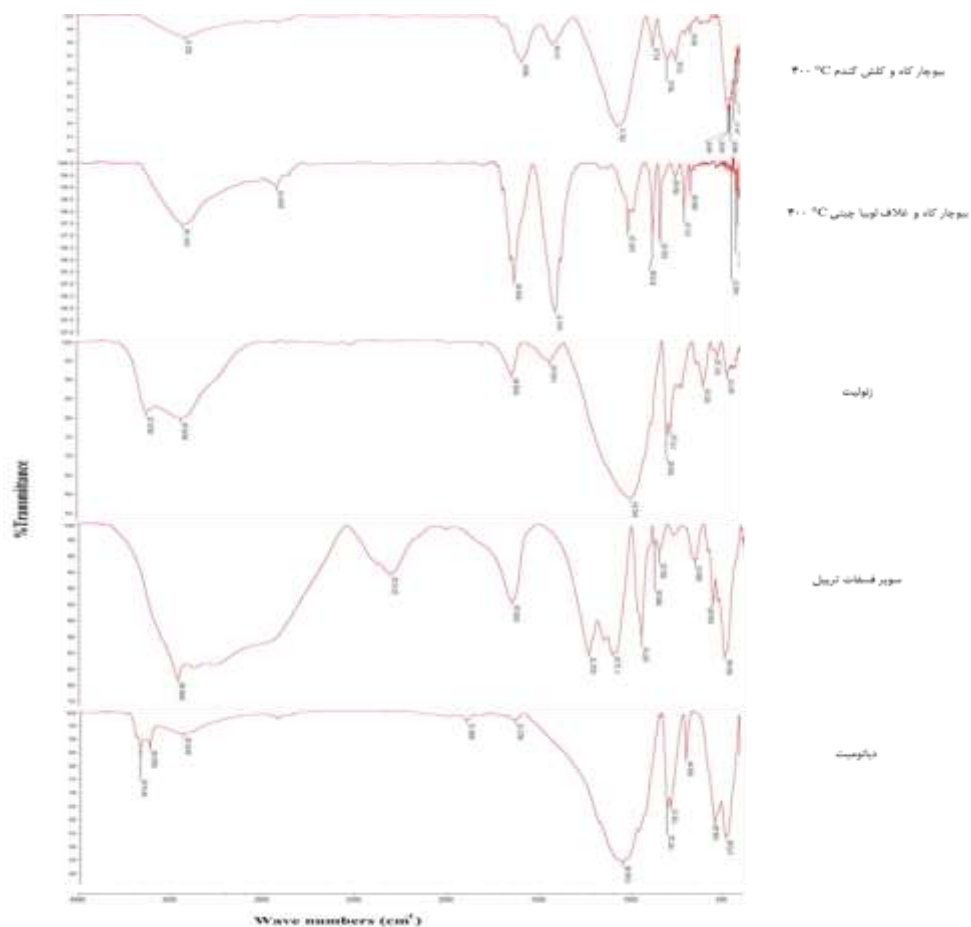
جدول ۴- نشان دهنده نتایج سنجش عنصری، آنالیز تقریبی و نسبت مولی اجزای اصلی بیوچارهای تولیدی

ویژگی‌ها	واحد	بیوچار ۴۰۰ °C کاه و کلش گندم	بیوچار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی
سنجش عنصری	کربن	۶۲/۱۶۰	۴۸/۱۸۸
	هیدروژن	۲/۵۶۹	۲/۷۳۰
	نیتروژن	۱/۵۴۵	۲/۷۳۰
	گوگرد	۰/۱۳۹	۰/۲۱۰
	اکسیژن	۳۰/۹۵۲	۳۳/۰۰۰
	اکسیژن محاسبه شده از طریق اختلاف	۱۰/۹۲۶	۲۶/۹۲۷
نسبت مولی	C/N	۴۰/۲۲	۱۷/۶۵
	H/C	۰/۴۹۲	۰/۶۷۵
	O/C	۰/۳۷۳	۰/۵۱۴
	O/C (محاسبه اکسیژن از طریق اختلاف)	۰/۱۳۱	۰/۴۱۹
	AI	۰/۹۴	۰/۷۶
	DBE	۰/۹۵۸	۰/۹۳۶
آنالیز تقریبی	مواد فرار	۲۰/۵۶	۲۵/۶
	هدررفت	۵۹/۳۵	۵۸/۲۳
	رطوبت	۱/۱۲	۱/۲۵
	کربن ثابت	۵۶/۷۷	۵۵/۱۸

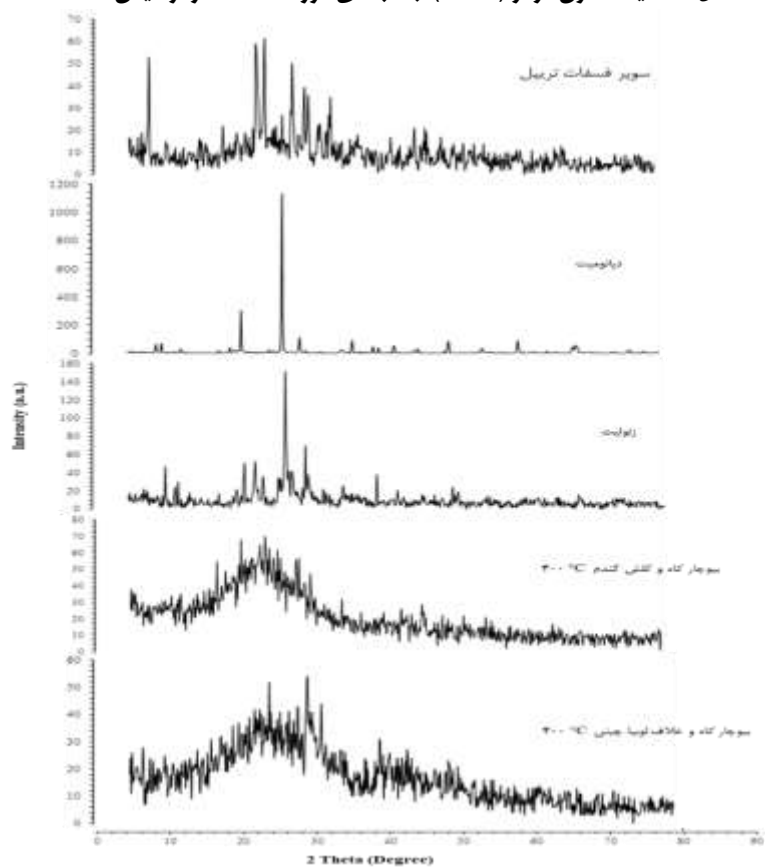
بررسی ویژگی‌های طیفی جاذب‌های آزمایش

الگوی طیف‌سنجی FTIR پیک‌های مشخصی را در جاذب‌های معدنی و بیوجارها آشکار کرد که بیانگر تفاوت‌های ساختاری و ترکیبی میان آنهاست. در بیوجارها، حضور پیک‌های ضعیف در محدوده ۴۲۸ تا 873 cm^{-1} مربوط به باندهای آروماتیک C-H است که به‌ویژه در بیوجار کاه و غلاف لوبیا مشاهده شده و نشان‌دهنده تقویت فرآیند کربونیزاسیون است (شکل ۲). در سوپرفسفات‌تریپل، پیک خمشی 668 cm^{-1} و 862 cm^{-1} و پیک 505 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات O-P-O و پیوندهای درهم‌رفته Ca-O و P-O تعلق دارد و ساختار نمکی کلسیم فسفات را تأیید می‌کند (شکل ۲). پیک‌های 467 cm^{-1} تا 597 cm^{-1} مشخصه ارتعاشات O-Si-O و O-Al-O بوده و معرف فاز سیلیسی دیاتومیت و چهاروجهی‌های شبکه زئولیت کلینوپتیلولیت است (شکل ۲). ارتعاش کششی 778 cm^{-1} تا 796 cm^{-1} نیز نشانگر پیوندهای Si-O-Si و Al-O-Si در چارچوب آلومینوسیلیکاتی زئولیت و دیاتومیت است (شکل ۲). در سوپرفسفات‌تریپل، پیک 888 cm^{-1} تا 957 cm^{-1} به کشش P-O-H و O-Ca و حضور ترکیبات فسفاتی کلسیم مربوط می‌شود. پیک 1062 cm^{-1} در بیوجار لوبیا بیانگر ساختارهای آلیفاتیک C-O گروه‌های استری و بقایای سلولزی است (شکل ۲). پیک قوی 992 cm^{-1} به ارتعاش Si-O-Si و Al-O-Si در شبکه کلینوپتیلولیت و پیک نامتقارن بسیار قوی 1034 cm^{-1} به پیوندهای Si-O-Si و ماهیت آمورف سیلیس در دیاتومیت اشاره دارد (شکل ۲). ناحیه 1110 cm^{-1} تا 1245 cm^{-1} معرف کشش گروه‌های P=O و P-O در یون‌های فسفات و دی‌هیدروژن فسفات است، در حالی که پیک‌های 1401 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلیفاتیک CH_3 - و باندهای C=O و C=C آروماتیک هستند که در بیوجار لوبیا شدت بالاتری دارند (شکل ۲). پیک 1638 cm^{-1} تا 1655 cm^{-1} نیز به آب سطحی جذب‌شده در جاذب‌های معدنی مربوط است که شدت اندک آن در دیاتومیت و زئولیت نشان‌دهنده خشک‌بودن نسبی آنها و شدت بیشتر آن در سوپرفسفات تأییدکننده ماهیت هیدراته این ماده است (شکل ۲). نشانه‌هایی از ناخالصی‌های کربناته در ناحیه 1400 cm^{-1} - 1432 cm^{-1} و پیک 1582 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات شبکه‌ای دیاتومیت مشاهده شد. باندهای 2800 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} معرف ارتعاشات C-H آلیفاتیک هستند که در بیوجار لوبیا با پیک 2919 cm^{-1} مشخص می‌شوند، و ناحیه 3100 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} نیز به کشش OH- در جاذب‌های آلی و معدنی مربوط است که در سوپرفسفات‌تریپل و بیوجار لوبیا شدت بالایی دارد (شکل ۲). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های تولیدی به جنس و نوع زیست‌توده اولیه و شرایط گرماکافت (دما، نرخ رشد حرارت و مدت ماندگاری) برای تولید بیوجار، نوع و ویژگی‌های مواد معدنی و درصد اختلاط آنها با بیوجار بستگی دارد (Li et al., 2024; Arif et al., 2021; Han et al., 2019; Premarathna et al., 2019a; Gusiati et al., 2016).

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیب فازی و ساختار بلورین نمونه‌های دیاتومیت، زئولیت، سوپرفسفات‌تریپل و دو نوع بیوجار حاصل از بقایای گیاهی را آشکار ساخت. در دیاتومیت، هاله پهن در محدوده 15° - 30° (۲θ) بیانگر حضور سیلیس آمورف (Opal-A) به‌عنوان فاز اصلی و منشأ زیستی آن است؛ در حالی که پیک قوی در $26/9^\circ$ مربوط به صفحه (۱۰۱) کوارتز ($\alpha\text{-SiO}_2$) و پیک‌های دیگر در زوایای $20/9^\circ$ تا $60/2^\circ$ نشان‌دهنده حضور کوارتز کریستالی به‌عنوان ناخالصی آواری می‌باشد (جدول ۵، شکل ۳). حضور پیک $42/7^\circ$ نیز بیانگر فاز کریستوبالیت حاصل از دیاژنز جزئی سیلیس آمورف است (Li et al., 2007) (جدول ۵، شکل ۳). در زئولیت، پیک اصلی در $9/8^\circ$ متعلق به صفحه (۰۲۰) کلینوپتیلولیت بوده و پیک‌های فرعی در زوایای $22/7^\circ$ ، $23/8^\circ$ ، $30/2^\circ$ و $32/3^\circ$ به صفحات مختلف این کانی مربوط هستند (Atugoda et al., 2021). در نمونه سوپرفسفات‌تریپل، پیک‌های قوی در زوایای $23/2^\circ$ تا $33/8^\circ$ معرف صفحات مختلف مونوکلسیم فسفات به‌عنوان فاز اصلی هستند (Labgairi et al., 2020). الگوهای پراش پرتو ایکس بیوجارهای حاصل از کاه لوبیا و گندم تولیدشده در دمای 400°C درجه سلسیوس، غالباً بودن ساختار آمورف همراه با حضور فازهای معدنی بلوری را نشان داد. در هر دو نمونه، برآمدگی پهن در محدوده 20° - 30° (۲θ) بیانگر غالب بودن کربن آمورف و ناقص بودن فرآیند کربونیزاسیون در این دمای گرماکافت است. بیوجار لوبیا دارای قله اصلی در $26/6^\circ$ متناسب به کوارتز (SiO_2) و پیک‌های فرعی $29/5^\circ$ ، $31/4^\circ$ ، 36° و $39/5^\circ$ بود که احتمالاً به کلسیت (CaCO_3) و سایر ترکیبات معدنی حاوی کلسیم و سیلیکات‌ها مانند Ca_3SiO_5 مربوط هستند و نشان‌دهنده حضور بیشتر فازهای معدنی بلوری در این نمونه است. در مقابل، بیوجار گندم یک پیک پهن با بیشترین شدت در حدود 24° و قله‌های ضعیف در پیک‌های فرعی $20/6^\circ$ ، $22/1^\circ$ ، $23/3^\circ$ ، $24/6^\circ$ ، $25/8^\circ$ و $28/8^\circ$ را نشان داد که بیانگر غالب بودن ماتریس کربن آمورف و حضور محدود فازهای معدنی بلوری، احتمالاً شامل مقادیر اندکی کوارتز و کلسیت، است. به‌طور کلی، مقایسه الگوهای XRD نشان داد که بیوجار لوبیا نسبت به بیوجار گندم از بلورینگی و سهم بیشتری از فازهای معدنی برخوردار است، در حالی که ساختار بیوجار گندم عمدتاً از کربن آمورف تشکیل شده است؛ این تفاوت می‌تواند ناشی از اختلاف در ترکیب معدنی اولیه بقایای گیاهی باشد (شکل ۳) (Tomczyk et al., 2020; Gusiati et al., 2016).



شکل ۲- طیف مادون قرمز (FT-IR) جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش



شکل ۳- الگوی (XRD) جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش

جدول ۵- ترکیب شیمیایی جاذب‌های معدنی مورد استفاده

%											نوع ماده معدنی						
LOI	SO ₃	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
۱۱	۱/۲۲	۰/۲۵	۰/۹۶	۰/۰۵	۲/۱۰	۴/۲۴	۶/۱۴	۱/۵۳	۱۰/۹۸	۶۰/۹۱	زئولیت						
۲/۰۶	۰/۰۸	۰/۶۳	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۱۱	۴/۶۴	۰/۵۳	۰/۹۸	۹/۲۵	۸۱/۴۳	دیاتومیت						
mg.Kg ⁻¹						%					سوپرفسفات تریپل						
Zn			Pb			Cd			S			Ca		P ₂ O ₅ محلول در آب		P ₂ O ₅	
۵۰/۵۰			۲۱/۲۵			۴			≤۱			۱۴		۴۰		۴۶	

اثرات نوع و مقدار جاذب بر میزان pH و EC خاک در پایان دوره خوابانیدن

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که اثر نوع و مقدار جاذب بر میزان pH و EC خاک معنی‌دار است. مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و مقدار مصرف جاذب در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که تیمارهای به کار برده شده تأثیر معنی‌داری ($P < 0.05$) بر میزان pH و EC خاک دارند (جدول ۶). بیشترین و کمترین میزان pH خاک (۸/۱۴ و ۵/۷۴) به ترتیب از بکارگیری تیمارهای بیوجار °C ۴۰۰ و غلاف لوبیا چیتی و سوپرفسفات تریپل با سطح مصرف ۵ درصد در خاک بدست آمد. بیشترین مقدار EC خاک به میزان ۸/۳۷ dS. m⁻¹ مربوط به تیمار بیوجار °C ۴۰۰ و غلاف لوبیا چیتی و با سطح مصرف ۵ درصد بود. کمترین میزان EC نیز از تیمارهای شاهد و زئولیت با سطح مصرف ۱/۲۵ درصد به مقدار ۳/۳ dS. m⁻¹ بدست آمد (جدول ۷). بطور کلی بیشترین مقادیر pH خاک مربوط به کامپوزیت‌های بیوجار لوبیا چیتی- زئولیت و دیاتومیت و بیشترین EC خاک از بکارگیری کامپوزیت‌های بیوجار لوبیا چیتی- دیاتومیت و سوپرفسفات تریپل با سطح مصرف ۵ درصد وزنی حاصل گردید. بکارگیری این تیمارها pH و EC خاک را نسبت به تیمار شاهد افزایش دادند. در مقابل تیمارهای کامپوزیت‌های بیوجار کاه گندم- سوپرفسفات تریپل و دیاتومیت دارای کمترین مقدار pH و EC در سطح مصرف ۵ درصد در خاک بودند (جدول ۷).

جدول ۶- نتایج تجزیه واریانس تأثیر نوع و مقدار جاذب‌ها بر میزان pH و EC خاک

میانگین مربعات		درجه آزادی	منابع تغییرات
EC	pH		
۵/۱۳*	۲/۵۵*	۱۰	جاذب
۵۸*	۰/۸*	۳	سطح مصرف
۱/۳۱*	۰/۴*	۳۰	جاذب × سطح مصرف
۰/۱۱۳	۰/۰۰۶	۸۸	خطا
۶/۹۸	۱/۰۸	-	ضرب تغییرات

* نشان دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ است.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود بیوجار °C ۴۰۰ و غلاف لوبیا چیتی دارای بیشترین EC و pH و سوپرفسفات تریپل دارای کمترین میزان pH و بیشترین EC می‌باشد. ماهیت متفاوت مواد معدنی و ترکیب آن‌ها با بیوجار به‌روشن هم‌افزایی باعث ایجاد ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جدید در ترکیب حاصل می‌شود. ماهیت اسیدی کود سوپرفسفات تریپل ($pH = ۲/۷۶$) به آزاد شدن یون‌های هیدروژن در طی انحلال فسفات‌های محلول نسبت داده می‌شود که سبب اسیدی‌تر شدن محیط خاک می‌گردد (Peiris et al., 2023; Wang et al., 2018; Ahmad et al., 2018). کامپوزیت‌های حاوی سوپرفسفات تریپل نیز نسبت به سایر کامپوزیت‌ها pH پایین‌تری ایجاد کردند، به‌طوری که کامپوزیت بیوجار کاه گندم- سوپرفسفات تریپل و بیوجار لوبیا- سوپرفسفات تریپل در سطح ۵ درصد به ترتیب pH برابر با ۵/۹۴ و ۶/۲۵ داشتند. این نتایج نشان می‌دهد که اثر قلیایی بیوجار تا حدودی توسط خاصیت اسیدی سوپرفسفات تعدیل شده است. از سوی دیگر، کامپوزیت‌های تهیه‌شده با زئولیت و دیاتومیت، به‌ویژه کامپوزیت بیوجار لوبیا- زئولیت و بیوجار لوبیا- دیاتومیت، افزایش قابل توجهی در pH خاک ایجاد کردند. این موضوع ناشی از قلیایی بودن هر دو جزء تشکیل‌دهنده کامپوزیت است. زئولیت به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و حضور کاتیون‌های بازی نظیر Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، K^{+} و Na^{+} قادر است یون‌های H^{+} را از محلول خاک حذف کرده و موجب افزایش pH شود، در حالی که دیاتومیت نیز به علت دارا بودن سیلیکات‌های آمورف و اکسیدهای معدنی، خاصیت بافری مناسبی در محیط خاک ایجاد می‌کند (جدول ۳ و ۵). علت مختلف بودن میزان pH و EC خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های مختلف را می‌توان به ویژگی‌های جاذب شامل جنس و نوع ضایعات آلی اولیه، شرایط گرماکافت (دما، نرخ افزایش حرارت و زمان ماندگاری)، نوع و ماهیت ماده معدنی و سطح مصرف آن در خاک نسبت داد (Samani et al., 2025; Li et al., 2024; Piri et al., 2021; Najafi et al., 2021; Ye et al., 2015).



(۱۳۹۹) گزارش کردند که بیوپار به دلیل داشتن خاکستر حاوی کاتیون‌های قلیایی محلول مانند سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم و آنیون‌های محلول مانند کلراید، سولفات و فسفات و همچنین داشتن کربنات کلسیم، که میزان آن‌ها به جنس زیست‌توده اولیه مربوط می‌شود، وقتی به خاک افزوده می‌شود باعث بالا بردن pH و EC خاک می‌شود. آن‌ها همچنین گزارش کردند که با بالا رفتن سطح مصرف بیوپار در خاک، مقادیر pH و EC خاک به میزان بیشتری افزایش می‌یابد. در کامپوزیت‌های حاوی زئولیت و دیاتومیت، افزایش EC کمتر از بیوپار خالص بود که به ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و توانایی این مواد در نگهداری یون‌های محلول نسبت داده می‌شود، در حالی که کامپوزیت‌های حاوی سوپرفسفات تریپل به دلیل آزادسازی یون‌های فسفات و کلسیم EC بالاتری ایجاد کردند (جدول ۳، ۵ و ۷). در مجموع، نتایج نشان داد که نوع ماده معدنی به کاررفته در کامپوزیت نقش تعیین‌کننده‌ای در تعدیل ویژگی‌های شیمیایی بیوپار دارد؛ به طوری که کامپوزیت‌های بیوپار-زئولیت و بیوپار-دیاتومیت با ایجاد شرایط قلیایی‌تر، افزایش CEC و کنترل بهتر شوری، محیط مناسب‌تری برای تثبیت و کاهش تحرک فلزات سنگین نسبت به بیوپار یا مواد معدنی به تنهایی فراهم کردند، در حالی که کامپوزیت‌های حاوی سوپرفسفات تریپل به دلیل خاصیت اسیدی این ماده، بخشی از اثر قلیایی بیوپار را کاهش دادند (Peiris et al., 2023; Arif et al., 2021; Wang et al., 2018).

جدول ۷- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطح جاذب بر میزان pH و EC خاک

EC dS. m ⁻¹	pH -	سطح مصرف	نوع جاذب
۳/۳۳ n	۷/۵۱ ef	۰	شاهد
۳/۳۷ n	۷/۵۰ ef	۱/۲۵	زئولیت
۴/۴۶ jk	۷/۵۲ ef	۲/۵	
۵/۶۵ fg	۷/۶۹d	۵	
۴/۳۳ kl	۶/۴۷ k	۱/۲۵	سوپرفسفات تریپل
۶/۱۵ ef	۵/۸۸ m	۲/۵	
۷/۵۴ b	۵/۷۴ n	۵	
۳/۴۷ mn	۷/۵۲ ef	۱/۲۵	دیاتومیت
۳/۶۳ lmn	۷/۵۴ ef	۲/۵	
۴/۱۶ kl	۷/۵۵ ef	۵	
۳/۴۳ mn	۷/۳۳ g	۱/۲۵	بیوپار ۴۰۰ °C کاه و کلش گندم
۴/۴۷ jk	۷/۱۶ hi	۲/۵	
۶/۹۷ bed	۷/۳۱ g	۵	
۳/۶۴ lmn	۷/۴۹ f	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه گندم- زئولیت
۴/۹۲ hij	۷/۵۳ ef	۲/۵	
۵/۵۸ fg	۷/۳۳ g	۵	
۵/۶ fg	۶/۶۶ j	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه گندم- سوپرفسفات تریپل
۵/۷۶ ij fg	۶/۳۳ l	۲/۵	
۶/۶۷ cde	۵/۹۴ m	۵	
۴/۰۴ klm	۷/۲۶ gh	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه گندم- دیاتومیت
۴/۶۳ ijk	۷/۳ gh	۲/۵	
۵/۱۶ ghi	۷/۱۲ i	۵	
۴/۵۳ jk	۷/۵۵ ef	۱/۲۵	بیوپار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی
۵/۴ gh	۷/۸۴ bc	۲/۵	
۸/۳۷ a	۸/۱۴ a	۵	
۴/۰۲ klm	۷/۶۶ de	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- زئولیت
۵/۶ fg	۷/۷۴ cd	۲/۵	
۶/۵۱ cde	۷/۹۰ b	۵	
۵/۱۶ ghi	۷/۰۳ i	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- سوپرفسفات تریپل
۵/۶۷ fg	۶/۶۲ j	۲/۵	
۷/۳۳ b	۶/۲۵ l	۵	
۶/۱ ef	۷/۵۴ ef	۱/۲۵	کامپوزیت بیوپار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- دیاتومیت
۶/۴ de	۷/۷۴ cd	۲/۵	
۷/۰۳ bc	۷/۸۴ bc	۵	

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.
وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ است.

اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با DTPA در پایان دوره خوابانیدن نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که اثر نوع و مقدار مصرف جاذب و همچنین اثر متقابل آنها بر غلظت عناصر سرب، کادمیوم و روی قابل عصاره‌گیری با DTPA در پایان دوره خوابانیدن معنی‌دار ($P < 0.05$) است (جدول ۸).

جدول ۸- نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای آزمایش بر غلظت عناصر سرب، کادمیوم و روی در پایان دوره خوابانیدن

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات		
		سرب	روی	کادمیوم
جاذب	۱۰	۴۱۹۰۶*	۳۹۶۳*	۱۹۱*
سطح مصرف	۳	۲۴۶۶۷۸*	۱۵۸۷۸۵*	۲۴۴۱*
جاذب × سطح مصرف	۳۰	۶۱۹۴*	۷۹۶*	۳۱*
خطا	۸۸	۲۶/۴۲	۱۷/۷۲	۰/۳۹
ضریب تغییرات (CV)	-	۲/۶۷	۴/۱۵	۳/۹۲

مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و مقدار مصرف جاذب در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک باعث کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) فراهمی فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک می‌شود و با افزایش مقدار مصرف جاذب تا سطح ۵ درصد غلظت فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری با DTPA کاهش می‌یابد (جدول ۹). بیشترین میزان کاهش غلظت فلزات سنگین استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA در مقایسه با تیمار شاهد، به‌طور کلی به‌ترتیب مربوط به کامپوزیت‌های بیوچار- سوپرفسفات تریپل، سوپرفسفات تریپل، کامپوزیت‌های بیوچار- زئولیت، کامپوزیت‌های بیوچار- دیاتومیت، دیاتومیت، زئولیت و بیوچار بود (جدول ۹). یا به عبارت دیگر کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی بسته به نوع ماده معدنی بیشترین تأثیر و بیوچارهای تولیدی بسته به نوع بیوچار کمترین تأثیر را بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین ذکر شده داشتند (جدول ۹ و ۱۰).

جدول ۹- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین عصاره‌گیری شده با DTPA در خاک در پایان دوره خوابانیدن

نوع جاذب	سطح مصرف	mg.Kg ⁻¹	
		سرب	روی
شاهد	۰	۳۰۵ a	۲۰۰/۳۳ a
زئولیت	۱/۲۵	۲۲۷/۶۶ h	۱۱۰/۳۲ cd
	۲/۵	۱۷۴/۵۳ lm	۷۳/۳۳ gh
	۵	۷۱/۸۳ r	۵۳/۶۶ k
سوپرفسفات تریپل	۱/۲۵	۱۰۰/۷۳ p	۱۰۵/۵۱ d
	۲/۵	۳۲/۴۱ u	۳۴/۹۶ lmn
	۵	۸/۶۷ v	۲۹/۹۶ n
دیاتومیت	۱/۲۵	۲۵۸/۵ de	۹۱/۶۶ e
	۲/۵	۲۳۹/۳۳ g	۶۴/۶۶ i
	۵	۲۱۵/۶۶ i	۲۵/۶ lmn
بیوچار ۴۰۰ °C کاه و کلش گندم	۱/۲۵	۲۷۹ b	۱۳۱/۳۳ b
	۲/۵	۲۶۵/۳۳ cd	۱۱۲/۳۳ cd
	۵	۲۲۴/۶۶ hi	۷۸/۶۶ fg
کامپوزیت بیوچار ۴۰۰ °C کاه گندم- زئولیت	۱/۲۵	۲۲۶/۳۳ h	۱۲۵/۶۶ b
	۲/۵	۱۶۶/۶۶ m	۸۱ f
	۵	۶۶/۵۳ t	۳۳/۷۳ mn
کامپوزیت بیوچار ۴۰۰ °C کاه گندم- سوپرفسفات تریپل	۱/۲۵	۶۴/۳۸ rs	۸۹/۳۳ e
	۲/۵	۵۲/۴۶ t	۶۳ ij
	۵	۴/۵ v	۲۹/۶۶ n
کامپوزیت بیوچار ۴۰۰ °C کاه گندم- دیاتومیت	۱/۲۵	۲۲۴/۳۳ hi	۵۶/۳۳ jk
	۲/۵	۲۰۲/۶۶ j	۲۸/۰۶ lm
	۵	۱۴۶ n	۳۲/۴۶ mn



ادامه جدول ۹- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین عصاره‌گیری شده با DTPA در خاک در پایان دوره خوابانیدن

mg.Kg ⁻¹			نوع جاذب
کادمیوم	روی	سرب	
۲۳/۵ b	۱۳۰/۳۳ b	۲۶۷/۳۳ c	۱/۲۵
۱۸ e	۱۱۵/۳۳ c	۲۴۸/۶۶ f	۲/۵
۱۴/۱۳ g	۷۳ gh	۱۸۸ k	۵
۲۰/۱۶ d	۱۱۰/۳۳ cd	۲۲۱ hi	۱/۲۵
۱۰/۳۶ i	۶۶/۳۳ hi	۱۹۰/۳۳ k	۲/۵
۶ no	۵۲/۳۶ k	۳۸ u	۵
۸/۱ k	۴۹ k	۸۳ q	۱/۲۵
۴/۵۳ pq	۳۴/۳۳ lmn	۵۹ st	۲/۵
۳/۷ q	۲۷/۸۳ n	۰/۹۱۳ v	۵
۷/۹۳ kl	۵۱/۳۳ k	۲۵۵/۶۶ ef	۱/۲۵
۶/۹ lmn	۴۲ l	۱۷۶/۳۳ l	۲/۵
۴/۷۶ pq	۳۱/۲ mn	۱۲۷/۳۳ o	۵

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.
وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح ۵٪ است.

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

%			نوع جاذب و مقایسه	شماره مقایسه در نمودار دندوگرام
کادمیوم	روی	سرب		
۴۶/۵۰	۳۱/۷۸	۶۸/۰۲	ژئولیت نسبت به بیوچار گندم	۱
۷۲/۴۲	۶۱/۹۱	۹۶/۱۴	سوپرفسفات تریپل نسبت به بیوچار گندم	۲
۴۹/۲۵	۵۴/۷۴	۴	دیاتومیت نسبت به بیوچار گندم	۳
۵۷/۵۲	۵۷/۱۱	۷۶/۱۱	کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت نسبت به بیوچار گندم	۴
۷۴/۳۰	۶۲/۳۰	۹۸	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به بیوچار گندم	۵
۵۸/۶۳	۵۸/۷۳	۳۵/۰۱	کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت نسبت به بیوچار گندم	۶
۳۹/۴۸	۱۲/۰۶	۹۱/۶۶	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت	۷
۲/۶	۳/۷۶	-۱۱۹	کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت	۸
-۲/۶۶	-۳/۹۱	۵۴/۴۳	کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت	۹
۳۷/۸۶	۸/۶۲	۹۶/۹۱	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت	۱۰
۳۵/۲۵	۶۰/۷۳	۲۶/۳۴	بیوچار گندم نسبت به شاهد	۱۱
۶۵/۳۵	۷۳/۲۱	۷۶/۴۵	ژئولیت نسبت به شاهد	۱۲
۸۲/۱۴	۸۵/۰۴	۹۷/۱۵	سوپرفسفات تریپل نسبت به شاهد	۱۳
۶۷/۱۴	۸۲/۲۲	۲۹/۳۰	دیاتومیت نسبت به شاهد	۱۴
۷۲/۵۰	۸۳/۱۶	۸۲/۴۰	کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت نسبت به شاهد	۱۵
۸۳/۳۵	۸۵/۱۹	۹۸/۵۲	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به شاهد	۱۶
۷۳/۲۱	۸۳/۷۹	۵۲/۱۳	کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت نسبت به شاهد	۱۷
۲۰/۶۱	۳۷/۱۴	۲۵/۳	کامپوزیت بیوچار گندم- ژئولیت نسبت به ژئولیت	۱۸
۶/۸	۱	۴۸/۰۹	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به سوپرفسفات تریپل	۱۹
۱۸/۴۷	۸/۸۲	۳۲/۳۰	کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت نسبت به دیاتومیت	۲۰
۳۱/۳۵	۲۶/۴۹	۶۱/۸	ژئولیت نسبت به بیوچار لوبیا	۲۱
۶۴/۶۱	۵۸/۹۵	۹۵/۳۸	سوپرفسفات تریپل نسبت به بیوچار لوبیا	۲۲
-۵۳/۶	-۱۰۵	۱۲/۸۲	دیاتومیت نسبت به بیوچار لوبیا	۲۳
۳۴/۹	۵۱/۲۳	-۱۴/۷	بیوچار لوبیا نسبت به دیاتومیت	۲۴
۵۷/۵۳	۲۸/۲۷	۷۹/۷۸	کامپوزیت بیوچار لوبیا- ژئولیت نسبت به بیوچار لوبیا	۲۵
۷۳/۸۱	۶۱/۸۷	۹۹/۵۱	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به بیوچار لوبیا	۲۶

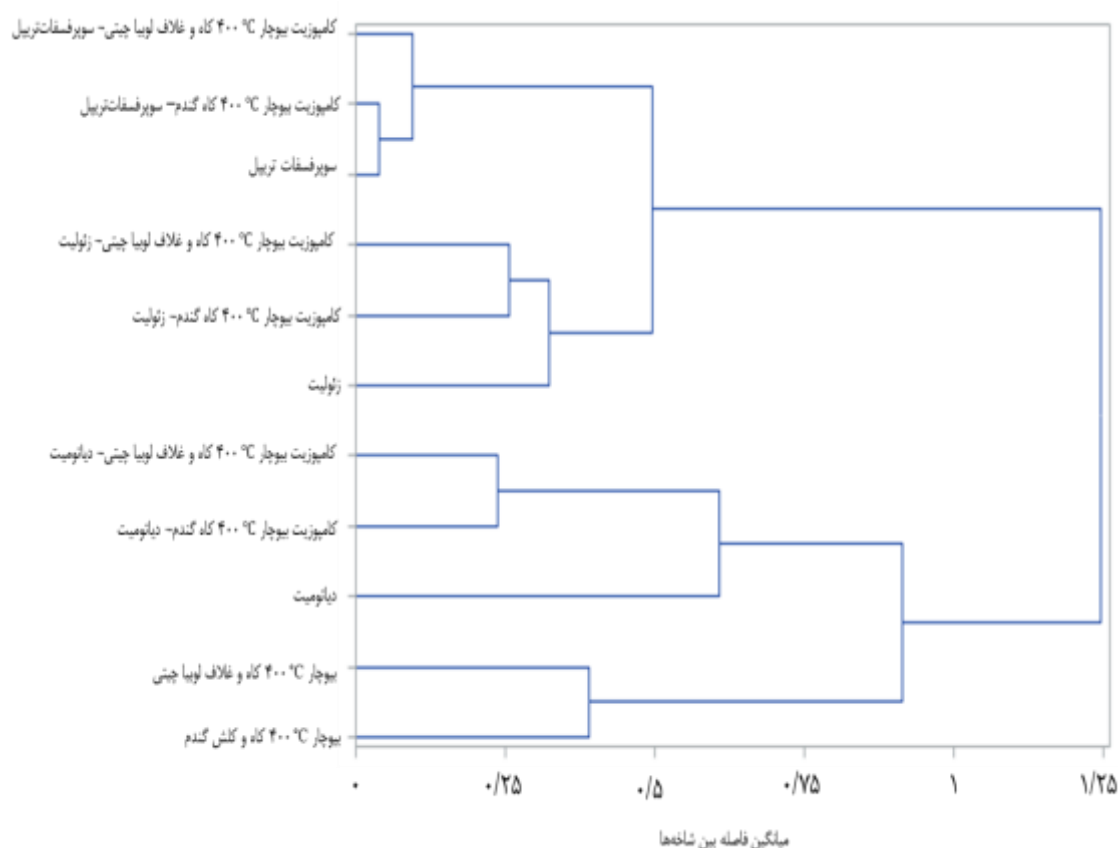
ادامه جدول ۱۰- درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در اثر کاربرد انواع جاذب در سطح مصرف ۵ درصد در خاک

شماره مقایسه در نمودار دندوگرام	نوع جاذب و مقایسه			%	
	سرب	روی	کادمیوم		
۲۷	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به بیوچار لوبیا	۳۲/۲۷	۵۷/۲۶	۶۶/۳۱	
۲۸	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت	۹۷/۶	۴۶/۸۴	۳۸/۳۳	
۲۹	کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت	-۲۳۵	۴۰/۴۱	۲۰/۶۶	
۳۰	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت	۷۰/۱۶	-۶۷/۸۲	-۲۶/۰۵	
۳۱	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت	۹۹/۲۸	۱۰/۸	۲۲/۲۶	
۳۲	بیوچار لوبیا نسبت به شاهد	۳۸/۳۶	۶۳/۵۶	۴۹/۵۳	
۳۳	کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت نسبت به شاهد	۸۷/۵۴	۷۳/۸۶	۷۸/۵۷	
۳۴	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به شاهد	۹۹/۷	۸۶/۱۰	۸۶/۷۸	
۳۵	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به شاهد	۵۸/۲۵	۸۴/۴۲	۸۳	
۳۶	کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت نسبت به زئولیت	۴۷/۰۹	۲/۴۲	۳۸/۱۴	
۳۷	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به سوپرفسفات تریپل	۸۹/۴۶	۷/۱۰	۲۶	
۳۸	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به دیاتومیت	۴۰/۹۵	۱۲/۳۵	۴۸/۲۶	
۳۹	کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت	-۷۵/۰۷	۳۵/۵۸	-۲۸/۳۳	
۴۰	کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت	۴۲/۸۸	-۵۵/۲۳	۲۲/۰۷	
۴۱	کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت	۸۸/۱۵	۴۳/۳۵	۲۲/۳۳	
۴۲	کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت	-۲۸۴	۳۸	-۲۵	
۴۳	کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت	۷۴	-۶۱/۳	۲۰	
۴۴	کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل	۷۹/۷۱	۶/۱۶	۲۰/۸۶	
۴۵	کامپوزیت لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت	۹۸/۲۹	۱۷/۵	۵۱/۹۴	
۴۶	کامپوزیت لوبیا- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت	۹۹/۲۸	۱۰/۸	۲۲/۲۶	
۴۷	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت	۱۲/۷۸	۳/۸۸	۳۶/۵۳	
۴۸	کامپوزیت بیوچار نسبت به گندم- سوپرفسفات تریپل نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت	۹۶/۴۶	۴/۹	۲/۱	
۴۹	کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت نسبت به کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت	-۹۱/۳۸	۷/۵	۳۸/۱۸	
۵۰	کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت نسبت به کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت	۴۷/۷۴	-۸/۱	-۶۱/۷۶	
۵۱	بیوچار لوبیا نسبت به بیوچار گندم	۳۱/۱۶	۷/۲	۲۲/۷۸	

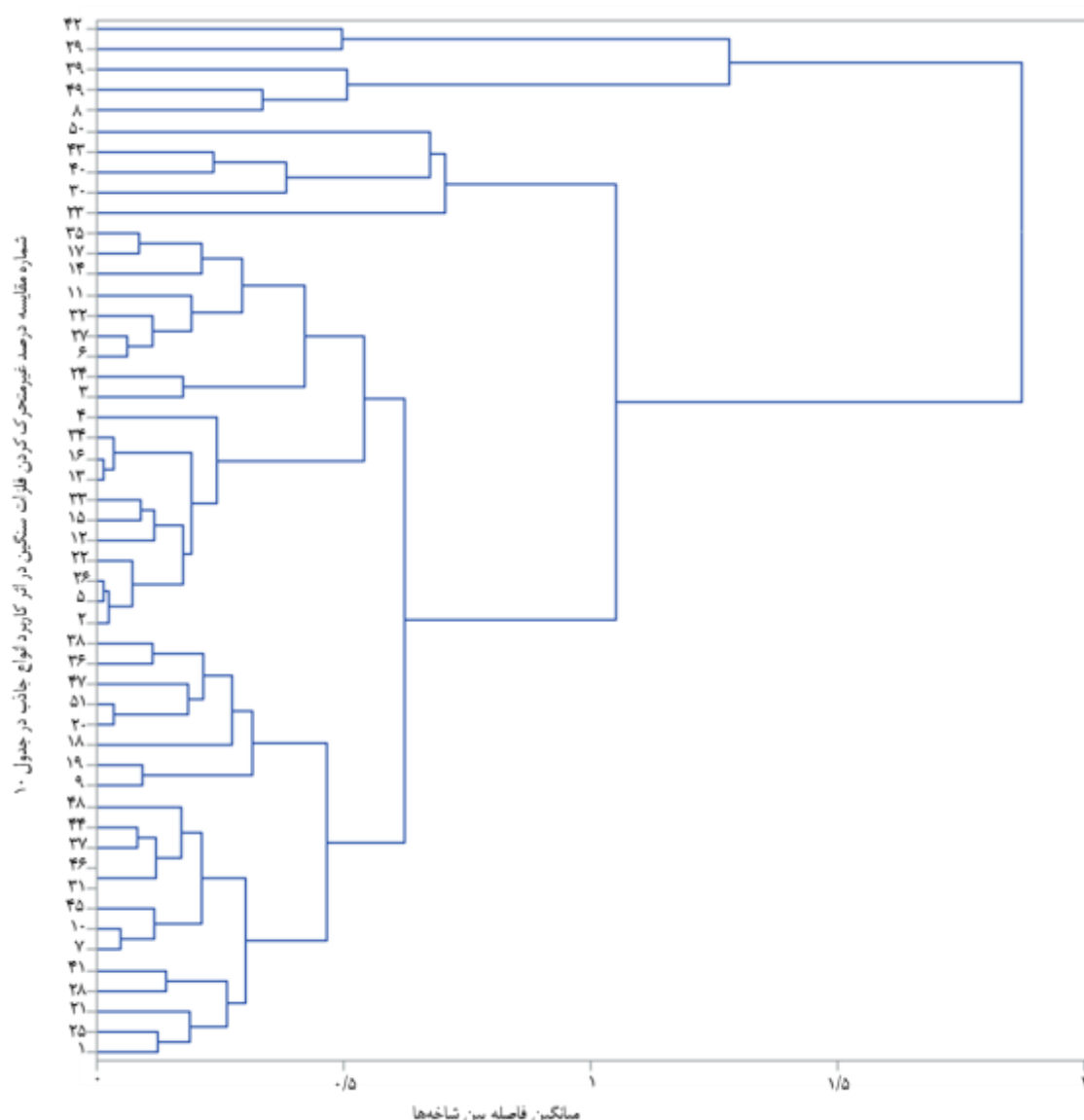
علامت (-) نشان دهنده کارایی پایین جاذب نسبت به جاذب مورد مقایسه و اعداد بدون علامت نشان دهنده کارایی بالای جاذب در غیرمتحرک کردن فلزات در خاک می‌باشد.

کمترین غلظت سرب، روی و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با DTPA در سطح مصرف ۵ درصد مربوط به تیمارهای کامپوزیت بیوچار- سوپرفسفات تریپل بود که برای کامپوزیت بیوچار کاه و غلاف لوبیا- سوپرفسفات تریپل به ترتیب ۰/۹۱۳، ۲۷/۸۳ و ۳/۷ میلی گرم در کیلوگرم و کاهش فراهمی ۹۹/۷، ۸۶/۱۰ و ۸۶/۷۸ درصد نسبت به تیمار شاهد و برای کامپوزیت بیوچار کاه و کلش گندم- سوپرفسفات تریپل به ترتیب با مقادیر ۴/۵، ۲۹/۶۶ و ۴/۶۶ میلی گرم در کیلوگرم و کاهش فراهمی ۹۸/۵۲، ۸۵/۱۹ و ۸۳/۳۵ درصد نسبت به غلظت همان فلزات در تیمار شاهد بود (جدول ۹ و ۱۰). همان طور که در جدول ۹ و ۱۰ مشاهده می‌شود قدرت جاذب‌های مختلف در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی تحت تاثیر جنس و نوع ماده آلی اولیه، دمای بکار رفته برای گرماکافت آن‌ها، نرخ افزایش دمای گرماکافت (گرماکافت کند، متوسط و سریع)، مدت ماندگاری ضایعات آلی در دمای گرماکافت، نوع ماده معدنی جهت اصلاح، درصد اختلاط مواد معدنی با بیوچار و روش تهیه کامپوزیت‌های بیوچار می‌باشد که در این پژوهش روش هم‌افزایی مورد استفاده قرار گرفت (Bousdra et al., 2023; Arif et al., 2021). این عوامل بر راندمان تولید بیوچار از مواد اولیه، pH بیوچارها و کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها، میزان بار سطحی جاذب‌ها (میزان بنیان‌های عاملی و قدرت تبادل کاتیونی آن‌ها)، میزان تخلخل، سطح داخلی و پایداری بیوچارها در برابر تجزیه میکروبی و میزان خاکستر تولید شده و درصد کربن بیوچارها تاثیر می‌گذارند. به منظور بررسی میزان شباهت عملکرد تیمارهای مختلف در غیرمتحرک سازی فلزات سنگین، داده‌های درصد غیرمتحرک سازی سرب، روی و کادمیوم با استفاده از تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی

(Hierarchical Cluster Analysis) بر پایه فاصله اقلیدسی و روش میانگین فاصله بین شاخه‌ها (Average Linkage) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. دندروگرام حاصل، تیمارها را بر اساس میزان شباهت در الگوی غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین در گروه‌های مختلف طبقه‌بندی کرد. در روش میانگین فاصله بین شاخه‌ها، فاصله بین دو خوشه از طریق میانگین فاصله بین تمامی اعضای آن دو خوشه محاسبه می‌شود. بنابراین، تیمارهایی که درصدهای غیرمتحرک‌سازی مشابهی برای سرب، روی و کادمیوم داشتند، در فاصله‌های کوتاه‌تری به یکدیگر متصل شدند و خوشه‌های مشترکی را تشکیل دادند. در مقابل، تیمارهایی که اختلاف بیشتری در عملکرد داشتند، در فواصل بزرگ‌تر با سایر خوشه‌ها ادغام شدند. در دندروگرام، هرچه ارتفاع محل اتصال دو شاخه کمتر باشد، میزان شباهت بین آن تیمارها بیشتر است و هرچه ارتفاع اتصال بیشتر باشد، اختلاف عملکرد آن‌ها بیشتر است. نتایج خوشه‌بندی نشان داد که تیمارها بر اساس کارایی در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین دارای الگوهای متفاوتی هستند. این موضوع بیانگر آن است که نوع جاذب و ترکیب آن نقش تعیین‌کننده‌ای در کاهش قابلیت تحرک سرب، روی و کادمیوم در خاک داشته است. قرار گرفتن برخی تیمارها در یک خوشه نشان می‌دهد که این تیمارها رفتار مشابهی در کاهش قابلیت استخراج فلزات سنگین داشته‌اند، در حالی که تشکیل خوشه‌های مجزا بیانگر تفاوت معنی‌دار در کارایی آن‌ها است. از دیدگاه کاربردی، تحلیل خوشه‌ای این امکان را فراهم می‌کند که به جای مقایسه جداگانه هر فلز، عملکرد کلی هر تیمار بر اساس هر سه فلز به صورت هم‌زمان ارزیابی شود. در نتیجه، تیمارهایی که در یک خوشه قرار گرفته‌اند، از نظر کارایی کلی در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین مشابه یکدیگر هستند، در حالی که تیمارهای واقع در خوشه‌های متفاوت، الگوی عملکرد متفاوتی دارند. بنابراین، دندروگرام ابزاری مناسب برای شناسایی تیمارهای با عملکرد مشابه و تفکیک تیمارهای با کارایی بالا از تیمارهای با کارایی پایین در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین محسوب می‌شود (Zha et al., 2023; Liu et al., 2023; Abdollahi et al., 2020). شکل ۴ و ۵ نمودار خوشه‌بندی یا دندوگرام مقایسه درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در اثر کاربرد انواع جاذب در سطح مصرف ۵ درصد در خاک نسبت به تیمار شاهد و تیمارهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار خوشه‌بندی یا دندوگرام درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در اثر کاربرد انواع جاذب در سطح مصرف ۵ درصد در خاک نسبت به تیمار شاهد



شکل ۵- نمودار خوشه‌بندی یا دندوگرام مقایسه درصد غیرمتحرک کردن فلزات سنگین بین انواع تیمارهایی کاربردی در سطح مصرف ۵ درصد در خاک

نتایج جدول ۹ و ۱۰ نشان داد که توانایی جاذب‌های مختلف برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین با یکدیگر متفاوت و به نوع بیوچار و ماده معدنی بستگی دارد. این اثر بخشی برای جاذب‌های سوپرفسفات تریپل، زئولیت و کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل $Cd < Zn < Pb$ ، دو نوع بیوچار، دیاتومیت و کامپوزیت‌های بیوچار- دیاتومیت $Pb < Cd < Zn$ ، کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت $Cd < Pb < Zn$ ، کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت و کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل $Zn < Cd < Pb$ بود (جدول ۱۰). علت این اختلاف نقش کلیدی جنس، نوع زیست‌توده اولیه و دمای گرماکافت در شکل دادن خواص بیوچار و ویژگی‌های جاذب‌های معدنی می‌باشد (Viotti et al., 2019; He et al., 2020; Thiebault et al., 2023; Velarde et al., 2024; al., 2024). ترتیب غیرمتحرک کردن فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف در سطح مصرف ۵ درصد عبارت از: کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل < کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل < سوپرفسفات تریپل < کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت < کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت < کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت < زئولیت < دیاتومیت < بیوچار لوبیا < بیوچار گندم و ترتیب تأثیر هم‌افزایی مواد معدنی با بیوچار عبارت از سوپرفسفات تریپل < زئولیت < دیاتومیت و برای بیوچار لوبیا < بیوچار گندم بود (جدول ۹ و ۱۰). علت این اختلاف به ساختار متفاوت دو نوع بیوچار، مواد معدنی و رفتار آن‌ها با فلزات سنگین در اثر هم‌افزایی با یکدیگر بود. افزودن زئولیت و دیاتومیت به دلیل داشتن خاصیت جذب کاتیونی باعث تشدید ظرفیت تبادل کاتیونی در بیوچار می‌شوند (Arif et al., 2021). سوپرفسفات تریپل با رسوب فلزات سنگین

کاتیونی به صورت فسفات‌های فلزات سنگین باعث غیرمتحرک شدن آن‌ها می‌شود (Peiris et al., 2023). بار منفی بیوچار به pH وابسته است و با افزایش pH و در نتیجه تفکیک پروتون‌ها از گروه‌های عاملی اکسیژنه مانند کربوکسیلیک، لاکتونی و فنولی، افزایش می‌یابد. گروه‌های کربوکسیلیک ($pK_a = 2-4$) در pH بالای ۵ تفکیک شده و در اکثر خاک‌ها در تبادل کاتیونی شرکت می‌کنند، اما وابستگی CEC به pH کمتری جز در خاک‌های اسیدی دارند. گروه‌های لاکتونی ($pK_a = 4-7$) در محدوده pH معمول خاک هم در تبادل کاتیونی نقش دارند و هم مسئول اصلی وابستگی CEC به pH هستند. در pH معمول خاک گروه‌های فنولی ($pK_a = 7-10$) سهم کمتری در وابستگی CEC به pH دارند (Tomczyk et al., 2020; Cheng et al., 2020; Yaashikaa et al., 2020). لذا با توجه به اینکه توزیع، غلظت و ثابت‌های تفکیک چنین گروه‌هایی از یک بیوچار به بیوچار دیگر متفاوت است، می‌توان انتظار داشت که وابستگی‌های CEC به pH برای هر بیوچار خاص باشد. ویژگی‌های مکانیسم جذب و واجذب برای هر دو جاذب شامل سطح ویژه، پتانسیل بار در نقطه صفر (pHZPC) و گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد. وقتی که pH کمتر از pHZPC باشد، سطح جاذب بار مثبت داشته و منجر به دفع الکتریکی جاذب با فلزات سنگین می‌شود. بارهای منفی سطح جاذب وقتی که pH بیشتر از pHZPC باشد بروز می‌کند. سپس نیروی جاذبه بین سطح جاذب و فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس افزایش می‌یابد. افزایش pH منجر به افزایش بارهای منفی سطح بیوچار برای جذب فلزات سنگین می‌شود (Su et al., 2024; Wang et al., 2022; Arif et al., 2021; Pan et al., 2021). ترکیب شیمیایی سوپرفسفات تریپل قبل از مصرف اندازه‌گیری و در جدول ۵ ارائه شده است. اگرچه سوپرفسفات تریپل در این پژوهش مؤثرترین ماده معدنی برای غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین بود، استفاده از آن باید همراه با در نظر گرفتن ملاحظات زیست‌محیطی باشد. فسفات‌ها به دلیل واکنش‌پذیری زیاد، معمولاً تحرک محدودی در خاک دارند و بسته به pH و شرایط کاتیونی، با ترکیبات آهن، آلومینیوم و کلسیم واکنش داده و به فسفات‌های کم‌محلول تبدیل می‌شوند؛ از این رو بخش عمده فسفر افزوده‌شده در خاک تثبیت می‌شود. با این حال، در خاک‌های سبک یا در شرایط مصرف مداوم و بیش از نیاز کودهای فسفره، احتمال آیشویی فسفات و انتقال آن به آب‌های زیرزمینی یا رواناب‌های سطحی افزایش یافته و می‌تواند باعث پدیده‌ی اتروفیکاسیون یا غنی‌شدگی بیش از حد منابع آبی و شکوفایی جلبکی و مرگ آبزیان شود. بنابراین، مدیریت دقیق مصرف فسفر برای تعادل بین تغذیه‌ی گیاه و حفظ محیط زیست ضروری است. مطالعه‌ی رفتار فسفر در خاک و رسوبات (مانند ایزوترم‌های جذب و آزمون خاک) به کشاورزی پایدار و حفاظت از کیفیت آب کمک می‌کند (Ebrahimi and Ojani, 2024). کودهای فسفره از سنگ‌های فسفاته رسوبی تولید می‌شوند که به‌طور طبیعی حاوی مقادیری از عناصر سنگین از جمله کادمیوم، سرب و روی هستند. در طی فرآیند تولید، بخشی از این عناصر به کودهای نهایی مانند سوپرفسفات معمولی، سوپرفسفات تریپل و فسفات‌های آمونیومی منتقل می‌شوند. کادمیوم باعث ایجاد بیماری ایتای-ایتای ژاپنی می‌شود، از این رو، استفاده مکرر و طولانی‌مدت از این کودها می‌تواند به تجمع تدریجی فلزات سنگین در خاک منجر شود، هرچند میزان این تجمع به منبع سنگ فسفات، فرآیند تولید، مقدار مصرف و طول دوره کاربرد بستگی دارد. به‌ویژه گزارش شده است که سوپرفسفات تریپل بسته به منشأ سنگ فسفات ممکن است حاوی کمتر از ۱۰ تا بیش از ۱۰۰ میلی‌گرم کادمیوم در کیلوگرم کود باشد. بنابراین ارزیابی کیفیت منبع کود و میزان مصرف آن در برنامه‌های مدیریتی اهمیت دارد. با وجود این، مطالعات بلندمدت نشان داده‌اند که در نرخ‌های متداول مصرف، میزان ورود کادمیوم از طریق سوپرفسفات تریپل بسیار اندک بوده و حتی پس از چندین دهه مصرف نیز افزایش معنی‌داری در غلظت کادمیوم محصولات زراعی یا رسیدن آن به حدود بحرانی مشاهده نشده است (Kumar et al., 2022).

اتحادیه اروپا با تصویب مقررات ۲۰۱۹/۱۰۰۹^۲، میزان مجاز کادمیوم را در کودهای آلی-معدنی با حداقل ۵ درصد فسفر کل (بر حسب معادل P_2O_5) برابر با ۶۰ میلی‌گرم کادمیوم در هر کیلوگرم P_2O_5 تعیین کرده است. با این حال، این حد مجاز در مقایسه با استانداردهای اعمال‌شده در برخی کشورهای عضو اتحادیه اروپا کافی به نظر نمی‌رسد؛ به‌طوری‌که ۱۲ کشور عضو، حد مجاز کادمیوم را بین ۲۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم P_2O_5 تعیین کرده‌اند، ۸ کشور همان حد ۶۰ میلی‌گرم در کیلوگرم P_2O_5 را پذیرفته‌اند و تنها ۲ کشور دارای حد مجاز بالاتری هستند. مقررات جدید اتحادیه اروپا درباره برنامه‌های راهبردی سیاست مشترک کشاورزی به‌طور صریح بر حفاظت از سلامت و حاصلخیزی خاک و نیز محدود کردن آلاینده‌های موجود در کودها تأکید دارد. بر این اساس، استفاده از کودهای فسفره با غلظت پایین کادمیوم، به‌ویژه کمتر از ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم P_2O_5 می‌تواند به‌طور مؤثری از تجمع زیستی این فلز در گیاهان و زنجیره غذایی جلوگیری کند (Suciu et al., 2022). از آنجا که حذف کامل مصرف کودهای فسفره به دلیل نیاز گیاهان به فسفر امکان‌پذیر نیست،

راهکارهای مدیریتی مختلفی برای کاهش ورود کادمیوم پیشنهاد شده است. این راهکارها شامل استفاده از کودهای فسفره با کادمیوم پایین، کشت ارقام گیاهی با توانایی کمتر در تجمع کادمیوم در اندام‌های خوراکی، تولید کودهای فسفره با کارایی مصرف بالاتر، حذف کادمیوم از سنگ‌های فسفات پیش از تولید کود (Decadmiation)، اجرای گیاه‌پالایی خاک قبل از کشت و افزایش استفاده از منابع بازیافتی فسفر مانند استخوان و سایر عناصر غذایی است (Suci et al., 2022). اگرچه این ماده حاوی مقادیر Pb ، Cd و Zn بود، اما نتایج استخراج با DTPA پس از دو ماه خواباندن نشان داد که در تمام سطوح مصرف، به‌ویژه در کامپوزیت‌های بیوپار- سوپرفسفات، غلظت قابل استخراج هر سه فلز نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. برای مثال، غلظت قابل استخراج سرب از ۳۰۵ به ۰/۹۱۳، کادمیوم از ۲۸ به ۳/۷ و روی از ۲۰۰/۳۳ به ۲۷/۸۳ $mg\ kg^{-1}$ کاهش یافت. بنابراین، در این پژوهش مقدار فلزات همراه سوپرفسفات در مقایسه با ظرفیت تثبیت آن تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر افزایش بار آلودگی خاک نداشت (Peng et al., 2024). همچنین حد مجاز عناصر سنگین سرب و کادمیوم در کودهای شیمیایی فسفره $25\ mg\ Kg^{-1}$ توسط مؤسسه تحقیقات خاک و آب ایران گزارش شده است که در این پژوهش غلظت این عناصر کمتر از حد مجاز بود (جزائری و همکاران، ۱۳۹۴؛ ملکوتی و همکاران، ۱۳۷۹). رفتار سه فلز در این پژوهش یکسان نبود که این موضوع با ویژگی‌های ژئوشیمیایی آنها مطابقت دارد. سرب بیشترین کاهش را در اغلب تیمارهای حاوی سوپرفسفات نشان داد. دلیل اصلی آن میل ترکیبی بسیار زیاد Pb^{2+} با فسفات و تشکیل ترکیبات بسیار کم‌محلول مانند پیرومورفیت است. علاوه بر این، شعاع یونی نسبتاً بزرگ و انرژی هیدراتاسیون کمتر سرب موجب جذب اختصاصی قوی‌تر آن بر روی گروه‌های عاملی بیوپار و سطوح مواد معدنی می‌شود. در مقابل، کادمیوم به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر، انرژی هیدراتاسیون بیشتر و ضرایب توزیع پایین‌تر، تحرک بیشتری در خاک دارد و معمولاً نسبت به سرب دیرتر تثبیت می‌شود. همچنین Cd^{2+} رقابت بیشتری با Ca^{2+} و Zn^{2+} برای جذب روی مکان‌های تبادل یونی دارد، بنابراین بخشی از آن حتی پس از کاربرد جاذب‌ها در محلول خاک باقی می‌ماند. رفتار روی پیچیده‌تر بود. اگرچه روی نیز توسط بیوپار و مواد معدنی جذب شد، اما به دلیل اینکه یک عنصر کم‌مصرف ضروری برای گیاه است، انتقال آن از ریشه به اندام هوایی از طریق ناقل‌های اختصاصی فعال‌تر از سرب است. علاوه بر این Zn^{2+} نسبت به Pb^{2+} تمایل کمتری به تشکیل رسوبات فسفاتی دارد و رفتار آن بیشتر تحت تأثیر pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، رقابت یونی Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Cd^{2+} و مقدار ماده آلی قرار می‌گیرد. به همین دلیل، در برخی تیمارها کاهش غلظت Pb شدیدتر از Zn بود، در حالی که در برخی دیگر، به‌ویژه در حضور بیوپارهای با ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، تثبیت روی نیز به طور قابل توجهی افزایش یافت (Peng et al., 2024; Li et al., 2024; Zhou, 2024; Viotti et al., 2024; Velard et al., 2023; Medha et al., 2023; Arif et al., 2021; Vu et al., 2018; Persson et al., 2010; Samani et al., 2025; Li et al., 2024; Peng et al., 2024; Qian et al., 2024; Gondek et al., 2024; Murtaza et al., 2023; Medha et al., 2023).

مکانیسم‌هایی که در تثبیت و غیرمتحرک شدن فلزات سنگین کاتیونی در مخلوط بیوپار با مواد معدنی دخالت دارند عبارتند از: نخست، تبادل یونی که در آن یون‌های فلزی با گروه‌های عاملی اکسیژنی بیوپار مبادله می‌شوند و افزودن مواد معدنی زئولیت و دیاتومیت سبب تقویت این فرآیند می‌گردد (Yang et al., 2019b; Premarathna et al., 2019b). دوم، جذب فیزیکی که تحت تأثیر سطح ویژه، تخلخل و ساختار جاذب‌ها است؛ هرچه قطر یون کوچک‌تر باشد، نفوذ و جذب آن روی سطح بیوپار افزایش می‌یابد (Yang et al., 2019a; Masebinu et al., 2019). دیاتومیت و زئولیت با سطح ویژه و تخلخل بالا توان بالایی در جذب آلاینده‌های آلی و فلزی دارند (Lu et al., 2020; Deng et al., 2017). در کامپوزیت بیوپار- بنتونیت، ظرفیت جذب کادمیوم ($111/9\ mg.g^{-1}$) بیشتر از هر یک از اجزای منفرد بود که نشان از نقش فعال جذب فیزیکی و وجود گروه‌های عاملی ترکیبی دارد (Jing et al., 2020). سوم، برهمکنش الکترواستاتیک میان بارهای منفی گروه‌های اکسیژنی بیوپار (نظیر $-COOH$ ، $-OH$ و $C=O$) و یون‌های مثبت فلزی رخ می‌دهد و میزان آن با پتانسیل زتا قابل سنجش است (Arif et al., 2021; Huang and Hu, 2020; He et al., 2019). چهارم، رسوب که طی آن یون‌های فلزی با اجزای معدنی بیوپار (کربنات‌ها، فسفات‌ها، کلراید، سیلیکات‌ها و غیره) واکنش داده و ترکیبات نامحلول فلزی تشکیل می‌دهند؛ این سازوکار از مهم‌ترین فرآیندهای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در جاذب‌های اصلاح‌شده با مواد معدنی مانند کامپوزیت‌های بیوپار- سوپرفسفات تریپل است (He et al., 2019; Wang et al., 2019; Yang et al., 2019b). پنجم، تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی اکسیژنی یا نیتروژنی روی سطح بیوپار و مواد معدنی که موجب تثبیت قوی و اختصاصی فلزات می‌شود (Lyu et al., 2020; Wang et al., 2020b, c). ششم، پیوند هیدروژنی میان گروه‌های $-OH$ دیاتومیت، زئولیت و گروه‌های اکسیژنی بیوپار که به‌ویژه در جذب ترکیبات آلی و فلزات سنگین نقش دارد (Arif et al., 2021). در کامپوزیت‌های بیوپار



ذرت - مونته‌موریلونیت ظرفیت جذب سرب و آنتولول به ترتیب به $139/78$ و $86/86 \text{ mg.g}^{-1}$ رسید که بالاتر از بیوچار خالص بود (Fu et al., 2020).

اثرات تیمارهای آزمایش و سطوح آن‌ها بر وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک آلوده به فلزات سنگین، تأثیر معنی‌داری بر میزان وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت دارند ($P < 0.05$). مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و سطح جاذب نشان داد که افزودن جاذب‌ها به خاک آلوده باعث افزایش معنی‌دار وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت نسبت به تیمار شاهد می‌شود ($P < 0.05$) اما این اثرات از الگوی خاصی پیروی نکردند (جدول ۱۱). بیشترین میزان وزن خشک بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت به ترتیب از به کارگیری تیمارهای کامپوزیت بیوچار 400°C کاه و غلاف لوبیا چیتی - سوپرفسفات‌تریپل در سطح مصرف پنج درصد و کامپوزیت بیوچار 400°C کاه و کلش گندم - دیاتومیت در سطح مصرف $1/25$ درصد در خاک به ترتیب با مقادیر $3/16$ و $0/5$ گرم در گلدان به دست آمد. کمترین وزن خشک بخش هوایی و ریشه نیز به تیمار شاهد تعلق داشت. (جدول ۱۲). این نتایج نشان می‌دهد که پاسخ سیستم ریشه نسبت به جاذب‌ها الزاماً مشابه پاسخ اندام هوایی نبوده و تحت تأثیر تغییرات ایجاد شده در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک شامل EC، میزان رطوبت، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی توسط جاذب‌ها قرار گرفته است.

جدول ۱۱- نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای آزمایش بر شاخص‌های فیزیولوژیکی گیاه ذرت

میانگین مربعات				
منابع تغییرات	درجه آزادی	بخش هوایی	بخش ریشه	بخش ریشه اندام هوایی
جاذب	۱۰	$0/68^*$	$0/03^*$	$0/064^*$
سطح مصرف	۳	$5/34^*$	$0/25^*$	$0/056^*$
جاذب $\times$ سطح مصرف	۳۰	$0/41^*$	$0/01^*$	$0/027^*$
خطا	۸۸	$0/02$	$0/001$	$0/0039$
ضریب تغییرات	-	$13/66$	$15/29$	$23/96$

* نشان دهنده تفاوت آماری معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ است.

جدول ۱۲- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر میزان وزن خشک بخش‌های مختلف گیاه ذرت

نوع جاذب		سطح مصرف		وزن خشک (گرم در گلدان)		بخش ریشه
				اندام هوایی	بخش ریشه	اندام هوایی
شاهد		۰		$0/70$	$0/16$	$0/23$ ghijk
زئولیت		$1/25$	$1/3$ fghij	$1/3$ fghij	$0/25$ fghi	$0/19$ ijkl
		$2/5$	$1/3$ fghij	$1/3$ fghij	$0/21$ hij	$0/16$ jkl
		5	2 bc	2 bc	$0/37$ bcd	$0/18$ ijkl
سوپرفسفات‌تریپل		$1/25$	$1/95$ bcd	$1/95$ bcd	$0/2$ ij	$0/1$ l
		$2/5$	$1/85$ cd	$1/85$ cd	$0/23$ ghij	$0/12$ kl
		5	$1/98$ bc	$1/98$ bc	$0/26$ fghi	$0/13$ kl
دیاتومیت		$1/25$	$1/4$ ghi	$1/4$ ghi	$0/25$ fghi	$0/19$ ijkl
		$2/5$	$0/95$ kl mno	$0/95$ kl mno	$0/39$ bc	$0/41$ bcd
		5	$1/26$ fghijk	$1/26$ fghijk	$0/44$ ab	$0/34$ cdefg
بیوچار 400°C کاه و کلش گندم		$1/25$	$1/01$ jkl mno	$1/01$ jkl mno	$0/49$ a	$0/5$ b
		$2/5$	$1/45$ efgh	$1/45$ efgh	$0/35$ cde	$0/24$ ghijk
		5	$1/15$ hijklm	$1/15$ hijklm	$0/49$ a	$0/43$ bcd
کامپوزیت بیوچار 400°C کاه گندم - زئولیت		$1/25$	1 jkl mno	1 jkl mno	$0/49$ a	$0/49$ b
		$2/5$	$1/66$ de	$1/66$ de	$0/33$ cdef	$0/19$ ijkl
		5	1 jkl mno	1 jkl mno	$0/39$ bc	$0/39$ bcde

ادامه جدول ۱۲- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر میزان وزن خشک بخش‌های مختلف گیاه ذرت

نوع جاذب	سطح مصرف	وزن خشک (گرم در گلدان)		بخش ریشه	اندام هوایی
		اندام هوایی	بخش ریشه		
کامپوزیت بیوچار °C ۴۰۰ کاه گندم- سوپرفسفات‌تریپل	۱/۲۵	۱/۱۶ hijklm	۰/۲۹ defgh	۰/۲۴ ghijk	
	۲/۵	۱/۲ hijklm	۰/۳۲ cdef	۰/۲۶ fghij	
	۵	۱/۵۳ ef	۰/۳ defg	۰/۱۹ ijkl	
کامپوزیت بیوچار °C ۴۰۰ کاه گندم- دیاتومیت	۱/۲۵	۰/۸ no	۰/۵ a	۰/۶۳ a	
	۲/۵	۱/۱ ijklmn	۰/۴ bc	۰/۳۷ cdef	
	۵	۲/۲ b	۰/۴۴ ab	۰/۲ ijkl	
بیوچار °C ۴۰۰ کاه و غلاف لوبیا چیتی	۱/۲۵	۰/۹۳ lmno	۰/۲۵ fghi	۰/۲۷ fghij	
	۲/۵	۱/۲۵ fghijkl	۰/۳ defg	۰/۲۴ ghijk	
	۵	۱/۴ efghi	۰/۳ defg	۰/۲۱ hijkl	
کامپوزیت بیوچار °C ۴۰۰ کاه و غلاف لوبیا چیتی- زئولیت	۱/۲۵	۰/۹ mno	۰/۴ bc	۰/۴۵ bc	
	۲/۵	۰/۹ mno	۰/۲۹ defgh	۰/۳۲ defgh	
	۵	۱/۳۵ fghi	۰/۲۶ fghi	۰/۲ ijkl	
کامپوزیت بیوچار °C ۴۰۰ کاه و غلاف لوبیا چیتی- سوپرفسفات‌تریپل	۱/۲۵	۱/۵ efg	۰/۲۳ ghij	۰/۱۵ jkl	
	۲/۵	۱/۵ efg	۰/۲۷ efghi	۰/۱۸ ijkl	
	۵	۳/۱۶ a	۰/۳۳ cdef	۰/۱ l	
کامپوزیت بیوچار °C ۴۰۰ کاه و غلاف لوبیا چیتی- دیاتومیت	۱/۲۵	۰/۹۳ lmno	۰/۲۷ efghi	۰/۲۸ efghi	
	۲/۵	۱/۹۳ bcd	۰/۳۶ bcd	۰/۱۹ ijkl	
	۵	۱/۱۶ hijklmn	۰/۲۹ defgh	۰/۲۴ ghijk	

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ است.

اثرات کلی تیمارها بر مقدار وزن خشک اندام هوایی به‌ترتیب اولویت شامل: کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات‌تریپل ~ سوپرفسفات‌تریپل < زئولیت < کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت < کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات‌تریپل ~ کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا < کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات‌تریپل ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات‌تریپل ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات‌تریپل < سوپرفسفات‌تریپل < شاهد بود. همچنین به‌طور کلی با افزایش سطح مصرف جاذب در خاک وزن خشک اندام هوایی و بخش ریشه گیاه ذرت افزایش یافت.

نتایج جدول ۲ نشان داد که پایین بودن غلظت عناصر غذایی کم‌مصرف، نیتروژن و ماده آلی، همراه با شوری نسبتاً زیاد (EC) و غلظت بالای سرب، روی و کادمیوم در خاک، موجب کاهش معنی‌دار تولید زیست‌توده گیاه ذرت شد. این نتایج نشان می‌دهد که محدودیت‌های تغذیه‌ای و سمیت فلزات سنگین به‌طور هم‌زمان رشد گیاه را تحت تأثیر قرار داده‌اند. فلزات سنگین از طریق سازوکارهای متعددی رشد گیاه را محدود می‌کنند. یکی از مهم‌ترین این سازوکارها، رقابت یون‌های فلزی با عناصر غذایی ضروری برای جذب توسط ریشه است که موجب برهم خوردن تعادل تغذیه‌ای و کاهش جذب عناصر ضروری مانند کلسیم، منیزیم، آهن، روی و منگنز می‌شود. علاوه بر این، فلزات سنگین با اتصال به گروه‌های سولفیدریل (SH-) و سایر گروه‌های عاملی آنزیم‌ها، فعالیت بسیاری از آنزیم‌های کلیدی در فرآیندهای فتوسنتز، تنفس، تثبیت نیتروژن و متابولیسم کربوهیدرات‌ها را مهار کرده و در نتیجه رشد و توسعه گیاه را محدود می‌کنند. همچنین گزارش شده است که این عناصر به‌طور مستقیم بر طویل شدن سلول‌ها از طریق اثر بر آنزیم‌های دیواره سلولی و آنزیم H^+ ATPase غشای پلاسمایی تأثیر گذاشته و در نتیجه تقسیم و توسعه سلولی را محدود می‌کنند. از سوی دیگر، فلزات سنگین با ایجاد اختلال در زنجیره انتقال الکترون در کلروپلاست و میتوکندری، فرآیندهای فتوسنتز و تنفس را مهار کرده و در نهایت موجب کاهش تولید ماده خشک و رشد گیاه می‌شوند (Natasha et al., 2021; Kastori et al., 1998). سمیت فلزات سنگین موجب افزایش تولید گونه‌های

فعال اکسیژن (ROS) در سلول‌های گیاهی می‌شود. تجمع بیش از حد ROS موجب بروز تنش اکسیداتیو، پراکسیداسیون لیپیدهای غشایی، تخریب پروتئین‌ها، آسیب به DNA و اختلال در عملکرد کلروپلاست‌ها و میتوکندری می‌شود که در نهایت کاهش تقسیم سلولی، افت فتوسنتز و کاهش تولید زیست‌توده را در پی دارد. علاوه بر این، کاهش زیست‌توده گیاهی در شرایط آلودگی به فلزات سنگین می‌تواند ناشی از اختلال در متابولیسم نیتروژن و کاهش فعالیت آنزیم‌های مرتبط با جذب و احیای نیتروژن نیز باشد (Haiying et al., 2022; Sinha et al., 2006). تجمع بیش از حد فلزات سنگین در بافت‌های گیاهی نیز موجب مسمومیت سلولی، اختلالات شدید متابولیسم و کاهش رشد و نمو گیاه می‌شود (Natasha et al., 2021; Jing et al., 2007). فلزات سنگین همچنین روابط آبی گیاه را مختل می‌کنند. این عناصر با کاهش رشد و توسعه سیستم ریشه، آسیب به غشاهای سلولی، کاهش هدایت هیدرولیکی ریشه و اختلال در عملکرد آوندهای چوبی، جذب و انتقال آب را محدود می‌کنند. در نتیجه، هدایت روزنه‌ای کاهش یافته، روزنه‌ها به منظور جلوگیری از اتلاف آب بسته می‌شوند و جریان تعرقی که نیروی محرکه اصلی انتقال آب و عناصر غذایی از ریشه به اندام‌های هوایی است، کاهش می‌یابد. کاهش جریان تعرقی علاوه بر محدود کردن انتقال عناصر غذایی، ظرفیت فتوسنتزی گیاه را نیز کاهش داده و افت تولید ماده خشک را تشدید می‌کند. از سوی دیگر، فلزات سنگین با کاهش جمعیت و فعالیت میکروارگانیسم‌های مفید خاک، چرخه عناصر غذایی، معدنی شدن مواد آلی و فراهمی عناصر غذایی را نیز مختل می‌کنند که این امر کاهش حاصلخیزی زیستی خاک و رشد گیاه را به دنبال دارد. بنابراین، کاهش وزن خشک بخش هوایی و ریشه ذرت در این پژوهش را می‌توان نتیجه برهم‌کنش سمیت فلزات سنگین، اختلال در تعادل تغذیه‌ای، کاهش کارایی فتوسنتز و تنفس، ایجاد تنش اکسیداتیو، اختلال در روابط آبی گیاه و کاهش فعالیت زیستی خاک دانست (Gong et al., 2024; Rashid et al., 2012; Wang et al., 2022; Natasha et al., 2021; Ashiq et al., 2019a,b; Furini, 2012). به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد که کامپوزیت‌های بیوپچار- مواد معدنی نسبت به استفاده از مواد منفرد، به ویژه در سطوح مصرف بالاتر، کارایی بیشتری در کاهش تنش ناشی از فلزات سنگین و افزایش زیست‌توده ذرت داشتند. اثر هم‌افزایی بین بیوپچار و مواد معدنی باعث افزایش تعداد جایگاه‌های جذب، تثبیت مؤثرتر فلزات، بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و افزایش فراهمی عناصر غذایی گردید که در نهایت موجب افزایش معنی‌دار وزن خشک اندام هوایی و ریشه گیاه شد. افزایش وزن خشک گیاه در تیمارهای بیوپچار و کامپوزیت‌های بیوپچار- مواد معدنی را می‌توان به کاهش قابلیت جذب فلزات سنگین و بهبود محیط رشد ریشه نسبت داد. بیوپچار به دلیل سطح ویژه زیاد، تخلخل بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه و وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، قادر است یون‌های فلزی نظیر سرب، کادمیوم و روی را از طریق جذب سطحی، تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و رسوب‌دهی تثبیت کند. در نتیجه، غلظت قابل جذب این فلزات در محلول خاک کاهش یافته و سمیت آن‌ها برای گیاه کمتر می‌شود. کاهش تنش ناشی از فلزات سنگین موجب بهبود رشد ریشه، افزایش جذب آب و عناصر غذایی و در نهایت افزایش تولید ماده خشک می‌شود. تفاوت عملکرد دو نوع بیوپچار نیز با ویژگی‌های شیمیایی آن‌ها قابل توجیه است. بیوپچار حاصل از کاه و غلاف لوبیا چیتی دارای pH، EC و ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتری نسبت به بیوپچار کاه گندم بود (جدول ۳). ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر موجب افزایش تعداد جایگاه‌های جذب برای یون‌های فلزی و کاهش تحرک آن‌ها در خاک می‌شود. علاوه بر این، pH قلیایی این بیوپچار باعث افزایش بار منفی سطوح و تسهیل جذب کاتیون‌های فلزی گردیده و همزمان با افزایش pH خاک، حلالیت فلزات سنگین کاهش می‌یابد. به همین دلیل، در بسیاری از تیمارها، بیوپچار لوبیا نسبت به بیوپچار گندم تأثیر بیشتری بر افزایش وزن خشک اندام هوایی نشان داد (جدول ۱۲). نتایج این پژوهش با گزارش‌های منتشر شده درباره استفاده از کامپوزیت‌های بیوپچار در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مطابقت داشت (Samani et al., 2025; Kaur et al., 2025; Peng et al., 2024; Li et al., 2024; Arif et al., 2021; Gondek et al., 2024; Medha et al., 2023; Wang et al., 2022). در میان کامپوزیت‌ها، کامپوزیت بیوپچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل در سطح ۵ درصد بهترین عملکرد را در بخش هوایی و کامپوزیت‌های بیوپچار °C ۴۰۰ کاه گندم- دیاتومیت و زئولیت در بخش ریشه داشت (جدول ۱۲). علت این موضوع را می‌توان در اثر هم‌افزایی بیوپچار و مواد معدنی جستجو کرد. یون‌های فسفات آزاد شده از سوپرفسفات تریپل با یون‌های سرب واکنش داده و کانی‌های بسیار کم‌محلول فسفات سرب مانند پیرومورفیت تشکیل می‌دهند که یکی از پایدارترین اشکال سرب در خاک محسوب می‌شود. همچنین، سفر علاوه بر کاهش فراهمی سرب، یکی از عناصر ضروری برای متابولیسم انرژی، تقسیم سلولی و توسعه سیستم ریشه است و می‌تواند رشد گیاه را به طور مستقیم نیز افزایش دهد. بنابراین، حضور همزمان بیوپچار و فسفات باعث کاهش سمیت فلزات و افزایش فراهمی عناصر غذایی شده و رشد گیاه را به طور محسوسی بهبود داده است (Peng et al., 2024; Wang et al., 2018). اما علت پایین بودن وزن بخش ریشه در این تیمار شوری بالای خاک ناشی از هم‌افزایی

سوپرفسفات تریپل با بیوپار می‌باشد (جدول ۳ و ۷). اثر مثبت ژئولیت نیز به ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار بالای آن مربوط می‌شود (جدول ۳). ساختار آلومینوسیلیکاتی ژئولیت امکان تبادل یون‌های فلزی با کاتیون‌های موجود در شبکه را فراهم کرده و غلظت فلزات قابل جذب را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، ژئولیت با افزایش نگهداری آب و عناصر غذایی در ناحیه ریشه، شرایط مناسب‌تری برای رشد گیاه ایجاد می‌کند. با این حال، عملکرد کامپوزیت‌های حاوی ژئولیت کمتر از کامپوزیت بیوپار - سوپرفسفات بود که احتمالاً ناشی از نبود اثر تغذیه‌ای مستقیم فسفر و غالب بودن مکانیسم جذب سطحی در ژئولیت است. دیاتومیت نیز به دلیل ساختار بسیار متخلخل و سطح ویژه بالا توانست در برخی تیمارها، به ویژه در سطح ۵ درصد، رشد ریشه را افزایش دهد. افزایش تخلخل خاک، بهبود تهویه و افزایش ظرفیت نگهداری آب از مهم‌ترین عوامل توسعه سیستم ریشه در حضور دیاتومیت محسوب می‌شوند (Aksakal et al., 2012). با این حال، ظرفیت تبادل کاتیونی دیاتومیت نسبت به ژئولیت کمتر بوده و بنابراین توان تثبیت فلزات سنگین آن نیز محدودتر است. به همین دلیل، اثر آن بر افزایش وزن خشک اندام هوایی در همه سطوح مصرف یکسان نبود. مشاهده شد که افزایش سطح مصرف جاذب‌ها تا ۵ درصد در اکثر تیمارها موجب افزایش وزن خشک گیاه شد، اما این روند برای همه جاذب‌ها یکسان نبود. افزایش مقدار بیوپار و کامپوزیت‌ها به احتمال زیاد سبب افزایش تعداد جایگاه‌های جذب فلزات، افزایش ظرفیت بافری خاک، بهبود ساختمان خاک، افزایش ظرفیت نگهداری آب و افزایش فعالیت میکروبی می‌شود که همگی رشد گیاه را تقویت می‌کنند. با این حال، در برخی تیمارها افزایش سطح مصرف بهبود بیشتری ایجاد نکرد که احتمالاً به افزایش هدایت الکتریکی، تغییر نسبت عناصر غذایی، قلیایی شدن بیش از حد محیط ریشه یا رقابت بین یون‌های غذایی و فلزات در محل‌های جذب مربوط است. این موضوع نشان می‌دهد که انتخاب نوع جاذب و مقدار مصرف مناسب، نقش تعیین‌کننده‌ای در موفقیت فرایند تثبیت فلزات سنگین و افزایش رشد گیاه دارد (Samani et al., 2025; Peng et al., 2024; Li et al., 2024; Medha et al., 2023; Wang et al., 2022; Arif et al., 2021).

اثر تیمارهای آزمایشی و سطوح آن‌ها بر غلظت و میزان جذب فلزات سنگین بخش هوایی ذرت

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک تأثیر معنی‌داری بر غلظت و میزان جذب فلزات سنگین بخش هوایی گیاه ذرت دارند ($P < 0.05$). مقایسه میانگین‌های اثرات متقابل نوع و سطح جاذب نشان داد که افزودن جاذب‌های مختلف به خاک به‌طور معنی‌داری ($P < 0.05$) غلظت فلزات سنگین بخش هوایی گیاه ذرت را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش دادند اما این اثرات از الگوی خاصی پیروی نکردند (جدول ۱۳ و ۱۴). همچنین نتایج نشان داد با افزایش مقدار مصرف جاذب‌ها در خاک تا سطح ۵ درصد، فراهمی و تحرک فلزات سنگین در خاک کاهش (جدول ۹ و ۱۰) و در نتیجه غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت کاهش یافت، اما این روند از الگوی خاصی پیروی نکرد (جدول ۱۴). بیشترین غلظت فلزات سرب، روی و کادمیوم به‌ترتیب ۶۲، ۶۷/۱۱۴ و ۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ماده خشک در تیمار شاهد مشاهده شد که بیانگر فراهمی بالای فلزات و انتقال آزادانه آن‌ها از خاک به گیاه بود. در مقابل، کمترین غلظت سرب (35 mg. kg^{-1}) در تیمار کامپوزیت بیوپار کاه گندم - سوپرفسفات تریپل در سطح ۱/۲۵ درصد، کمترین غلظت روی (mg.) (138 kg^{-1}) در همین تیمار و کمترین غلظت کادمیوم (14 mg. kg^{-1}) در تیمار سوپرفسفات تریپل در سطح ۵ درصد مشاهده شد که نشان‌دهنده کارایی بالایی این جاذب‌ها در کاهش قابلیت جذب فلزات سنگین است (جدول ۱۴).

جدول ۱۳- نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای آزمایش بر غلظت و میزان جذب فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت

میانگین مربعات						درجه آزادی	منابع تغییرات
جذب فلزات سنگین			غلظت فلزات سنگین				
کادمیوم	روی	سرب	کادمیوم	روی	سرب		
۰/۰۰۰۰۸*	۰/۰۱۹*	۰/۰۰۰۱*	۵۱۰*	۴۸۵۳۸*	۸۱/۰۸*	۱۰	جاذب
۰/۰۰۰۰۱*	۰/۰۶۴*	۰/۰۰۰۰۵*	۱۱۶۷۶*	۳۹۹۵۴۸۹*	۲۷۶۷*	۳	سطح مصرف
۰/۰۰۰۰۰۸*	۰/۰۱۸*	۰/۰۰۰۰۰۹*	۱۰۶*	۳۶۵۹۶*	۴۹*	۳۰	جاذب × سطح مصرف
۰/۰۰۰۰۰۰۵	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۰۰۰۷	۵/۰۵	۱۲۳۲	۳	۸۸	خطا
۱۴/۸۳	۱۵/۸۵	۱۴/۶۸	۵/۳۶	۵/۸۸	۳/۵۸	–	ضریب تغییرات (CV)



جدول ۱۴- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر غلظت فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت

mg. Kg ⁻¹ dry matter			سطح مصرف	نوع جاذب
کادمیوم	روی	سرب		
۷۰ a	۱۱۱۴/۶۷ a	۶۲ a	۰	شاهد
۳۰ jkl	۳۴۴/۶۷ jk	۴۲/۱۶ hijkl	۱/۲۵	زئولیت
۳۹ fg	۶۶۲ b	۴۰/۲۵ jkl	۲/۵	
۲۸/۶۶ kl	۵۷۷ cd	۳۹ lm	۵	
۲۲ n	۴۷۲/۳۳ efg	۴۴/۵۸ gh	۱/۲۵	سوپرفسفات تریپل
۲۶/۶۶ lm	۵۲۲ de	۳۷ mn	۲/۵	
۱۴ o	۲۴۹ mn	۴۱ ijkl	۵	
۳۶ fgh	۴۶۸/۶۷ efg	۴۴/۵ gh	۱/۲۵	دیاتومیت
۳۴ hij	۵۵۷/۳۳ d	۴۲ hijkl	۲/۵	
۲۹ kl	۳۵۳ ijk	۵۱ cd	۵	
۵۱ b	۴۵۴ fgh	۴۱/۸۱ hijkl	۱/۲۵	بیوجار ۴۰۰ °C کاه و کلش گندم
۴۷/۳۳ bcd	۵۲۷/۶۷ de	۳۹/۵۸ klm	۲/۵	
۴۳ e	۵۲۲/۶۷ de	۴۴/۱۶ ghi	۵	
۴۰ ef	۶۴۱/۳۳ b	۵۰ de	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه گندم- زئولیت
۳۶ fgh	۶۲۰ bc	۴۹/۵۸ def	۲/۵	
۲۹/۵ kl	۲۲۶ n	۴۶/۶۶ fg	۵	
۲۰/۵ n	۱۳۸ o	۳۵ n	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه گندم- سوپرفسفات تریپل
۲۰/۵ n	۳۲۳/۳۳ kl	۴۶/۵ fg	۲/۵	
۲۱/۵ n	۴۹۱ ef	۴۱/۶۶ hijkl	۵	
۴۳ e	۵۳۲ de	۴۸/۶۶ def	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه گندم- دیاتومیت
۳۱/۵ ijk	۴۵۲ fgh	۴۲/۰۸ hijkl	۲/۵	
۴۷ cd	۵۷۵/۳۳ cd	۵۳/۳۳ c	۵	
۳۰/۵ jkl	۲۷۶/۶۷ lmn	۴۶/۶۶ fg	۱/۲۵	بیوجار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی
۲۷ l	۲۷۷/۶۷ lmn	۳۶/۵ mn	۲/۵	
۳۱/۷۵ ijk	۴۳۴/۶۷ fgh	۴۱/۲۵ hijkl	۵	
۳۵ ghi	۳۲۵ kl	۴۲/۹۱ hijk	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- زئولیت
۲۳ mn	۲۴۹/۶۷ mn	۵۷/۲۵ b	۲/۵	
۲۹/۵ kl	۳۵۴/۳۳ ijk	۴۷ efg	۵	
۲۳ mn	۲۹۷ klm	۴۳/۱۶ hij	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- سوپرفسفات تریپل
۲۲ n	۴۳۳ fgh	۴۱/۶۶ hijkl	۲/۵	
۲۹/۵ kl	۳۱۳/۳۳ kl	۳۹ lm	۵	
۴۸/۷۵ bc	۴۱۰/۶۷ ghi	۴۱/۲۵ hijkl	۱/۲۵	کامپوزیت بیوجار ۴۰۰ °C کاه و غلاف لوبیا چیتی- دیاتومیت
۳۸/۵ fg	۳۹۳/۳۳ hij	۴۴/۲۵ ghil	۲/۵	
۴۳/۵ de	۴۰۶/۶۷ ghij	۴۰/۴۱ jkl	۵	

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است. وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال ۵٪ است.

جدول ۱۵- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر میزان جذب فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت

mg. Kg ⁻¹ soil			سطح مصرف	نوع جاذب
کادمیوم	روی	سرب		
۰/۰۱۶ defg	۰/۲۶ def	۰/۰۱۴ hi	۰	شاهد
۰/۰۱۳ fghijk	۰/۱۴ hijk	۰/۰۱۸ fghi	۱/۲۵	زئولیت
۰/۰۱۷ def	۰/۲۸ cde	۰/۰۱۷ fghi	۲/۵	
۰/۰۱۹ de	۰/۳۸ ab	۰/۰۲۶ bcd	۵	
۰/۰۱۴ fghij	۰/۳۰ cde	۰/۰۲۹ b	۱/۲۵	سوپرفسفات تریپل
۰/۰۱۶ defg	۰/۳۲ cd	۰/۰۲۳ cde	۲/۵	
۰/۰۰۹ klm	۰/۱۶ ghi	۰/۰۲۷۳ bcd	۵	

ادامه جدول ۱۵- مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح جاذب بر میزان جذب فلزات سنگین در بخش هوایی گیاه ذرت

mg. Kg ⁻¹ soil			نوع جاذب
کادمیوم	روی	سرب	
۰/۰۱۷ def	۰/۲۱ fg	۰/۰۲۱ defg	۱/۲۵
۰/۰۱۰۳ jklm	۰/۱۷ ghi	۰/۰۱۳ i	۲/۵
۰/۰۱۲ ghijkl	۰/۱۴ hijk	۰/۰۲۱۶ def	۵
۰/۰۱۷۳ def	۰/۱۲ ghij	۰/۰۱۴ hi	۱/۲۵
۰/۰۲۳ bc	۰/۲۵ def	۰/۰۱۹ efgh	۲/۵
۰/۰۱۶ defg	۰/۲ fgh	۰/۰۱۷ fghi	۵
۰/۰۱۳ fghijk	۰/۲۱ fg	۰/۰۱۶ fghi	۱/۲۵
۰/۰۲ cd	۰/۳۴ bc	۰/۰۲۷ bc	۲/۵
۰/۰۱ jklm	۰/۰۷ lm	۰/۰۱۵۶ ghi	۵
۰/۰۰۷ l	۰/۰۵ m	۰/۰۱۳۶ hi	۱/۲۵
۰/۰۰۸ lm	۰/۱۲ ijkl	۰/۰۱۸۶ efgh	۲/۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۲۵ ef	۰/۰۲۱۶ def	۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۱۴ hijk	۰/۰۱۳ i	۱/۲۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۱۶ ghi	۰/۰۱۵۶ ghi	۲/۵
۰/۰۳۴ a	۰/۴۲ a	۰/۰۳۹ a	۵
۰/۰۰۹ klm	۰/۰۸ lm	۰/۰۱۴ hi	۱/۲۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۱۱ ijkl	۰/۰۱۵۳ hi	۲/۵
۰/۰۱۵ efghi	۰/۲ fgh	۰/۰۱۹ efgh	۵
۰/۰۱۰۶ ijklm	۰/۰۹ jklm	۰/۰۱۳ i	۱/۲۵
۰/۰۰۷ m	۰/۰۷ lm	۰/۰۱۷ fghi	۲/۵
۰/۰۱۳ fghijk	۰/۱۵ ghij	۰/۰۲۱۳ def	۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۱۴ hijk	۰/۰۲۱۶ def	۱/۲۵
۰/۰۱۱ hijklm	۰/۲۱ fg	۰/۰۲۱ defg	۲/۵
۰/۰۳۱ a	۰/۳۳ bc	۰/۰۴۱ a	۵
۰/۰۱۵ efgh	۰/۱۲ ijkl	۰/۰۱۲ i	۱/۲۵
۰/۰۲۴ b	۰/۲۵ ef	۰/۰۲۸ b	۲/۵
۰/۰۱۷ def	۰/۱۵ ghij	۰/۰۱۵۶ ghi	۵

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن است.

وجود حداقل یک حرف مشترک نشان دهنده نبود تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ است.

اثرات کلی تیمارها بر میزان غلظت فلزات سنگین بخش هوایی گیاه ذرت برای سرب: شاهد < کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت ~ کامپوزیت بیوچار گندم- زئولیت ~ کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- دیاتومیت ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل ~ زئولیت، برای کادمیوم: شاهد < کامپوزیت بیوچار لوبیا- کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل ~ زئولیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل و برای روی: شاهد < زئولیت ~ کامپوزیت بیوچار گندم- دیاتومیت ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار- زئولیت < دیاتومیت < سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار- دیاتومیت < کامپوزیت بیوچار لوبیا- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا ~ کامپوزیت بیوچار گندم- سوپرفسفات تریپل ~ کامپوزیت بیوچار لوبیا- زئولیت بود (جدول ۱۴).

در بین تیمارها، بیشترین جذب سرب (0.41 mg. kg^{-1}) در تیمار کامپوزیت بیوچار کاه و غلاف لوبیا چیتی- سوپرفسفات تریپل در سطح ۵ درصد مشاهده شد که از نظر آماری با تیمار کامپوزیت بیوچار کاه گندم- دیاتومیت در سطح ۵ درصد (0.39 mg. kg^{-1}) اختلاف معنی‌داری نداشت (جدول ۱۵). بیشترین جذب روی (0.42 mg. kg^{-1}) و کادمیوم (0.34 mg. kg^{-1}) نیز در تیمار کامپوزیت بیوچار کاه گندم- دیاتومیت در سطح ۵ درصد به دست آمد (جدول ۱۵). در مقابل، کمترین جذب سرب (0.12 mg. kg^{-1}) در تیمار کامپوزیت بیوچار

کاه و غلاف لوبیا چیتی - دیاتومیت در سطح ۱/۲۵ درصد، کمترین جذب روی ($0.005 \text{ mg. kg}^{-1}$) در تیمار کامپوزیت بیوپار کاه گندم - سوپرفسفات تریپل در سطح ۱/۲۵ درصد و کمترین جذب کادمیوم ($0.007 \text{ mg. kg}^{-1}$) در تیمارهای کامپوزیت بیوپار کاه گندم - سوپرفسفات تریپل در سطح ۱/۲۵ درصد و کامپوزیت بیوپار کاه و غلاف لوبیا چیتی - ژئولیت در سطح ۲/۵ درصد مشاهده شد (جدول ۱۵). با وجود کاهش غلظت فلزات در بسیاری از تیمارها، نتایج جدول ۱۵ نشان داد که روند جذب کل فلزات همیشه مشابه غلظت نبود. بررسی همزمان نتایج جدول ۱۵ با داده‌های غلظت فلزات در اندام هوایی (جدول ۱۴) و عملکرد گیاه (جدول ۱۲) نشان می‌دهد که افزایش جذب فلزات در برخی تیمارها لزوماً بیانگر افزایش زیست‌فراهمی فلزات در خاک نیست. از آنجا که جذب فلز از رابطه حاصل ضرب غلظت فلز در وزن خشک گیاه به دست می‌آید، افزایش رشد گیاه می‌تواند حتی در شرایط کاهش غلظت فلز در بافت، موجب افزایش جذب کل شود. به عبارت دیگر، افزایش زیست‌توده در برخی تیمارها، به‌ویژه تیمارهای حاوی کامپوزیت‌های بیوپار، اثر رقیق‌سازی غلظت فلز را جبران کرده و باعث افزایش جذب نهایی فلزات شد. این پدیده که به «اثر رقیق‌شدن زیست‌توده» معروف است، در مطالعات متعددی گزارش شده است. از سوی دیگر، تیمارهای حاوی سوپرفسفات تریپل، به‌ویژه در قالب کامپوزیت‌های بیوپار، در اغلب موارد جذب روی و کادمیوم را کاهش دادند که با کاهش غلظت فلزات قابل استخراج با DTPA و کاهش غلظت فلزات در اندام هوایی مطابقت داشت. این نتایج نشان می‌دهد که تشکیل رسوبات کم‌محلول فسفاتی، همراه با جذب سطحی بر روی بیوپار، ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر و کمپلکس‌سازی گروه‌های عاملی سطح جاذب، موجب کاهش فراهمی زیستی فلزات و محدود شدن انتقال آن‌ها به گیاه شده است. در مقابل، در برخی تیمارهای حاوی دیاتومیت، افزایش رشد گیاه و توسعه بیشتر بخش هوایی احتمالاً باعث افزایش جریان تعلق و انتقال عناصر از طریق آوند چوبی شده و در نتیجه، با وجود کاهش نسبی غلظت فلزات، میزان جذب کل افزایش یافته است. از دیدگاه فیزیولوژی گیاه، انتقال فلزات سنگین به بخش هوایی عمدتاً همراه با جریان توده‌ای آب از محلول خاک به ریشه و سپس جریان تعلق در آوندهای چوبی انجام می‌شود. در این آزمایش، حفظ رطوبت خاک در حد ظرفیت مزرعه موجب تداوم جذب آب و باز بودن نسبی روزنه‌ها شد و جریان تعلق بدون محدودیت ادامه یافت. در تیمارهایی که رشد رویشی و سطح برگ بیشتر بود، شدت تعلق نیز افزایش یافت و انتقال فلزات از ریشه به اندام هوایی تقویت شد. پس از ورود فلزات به سلول‌ها، بخشی از آن‌ها در دیواره سلولی یا واکوئل ذخیره شدند که یکی از سازوکارهای تحمل گیاه در برابر تنش فلزات سنگین محسوب می‌شود (Haiying et al., 2022; Tang et al., 2022).

دلیل اصلی کاهش غلظت فلزات در اندام هوایی، تثبیت فلزات در خاک و کاهش غلظت آن‌ها در محلول خاک در اثر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و pH خاک با مصرف بیوپارها و افزایش بارهای سطحی، سطح ویژه و تخلخل کامپوزیت‌های بیوپار - مواد معدنی نسبت داد. زیرا فلزات سنگین در pHهای بالا تحرک کمتری داشته و pH می‌تواند روی شیمی سطح جاذب، بارهای سطحی و تغییر فرم فلزات سنگین در محلول خاک و متعاقب آن تجمع زیستی در گیاه تأثیر بگذارد. در خاک‌های اصلاح شده با بیوپار غلظت کربن آلی محلول نیز می‌تواند افزایش پیدا کند. کربن آلی محلول موجب کلاته شدن و تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات سنگین می‌گردد. بنابراین افزایش کربن آلی محلول زیست‌فراهمی فلزات سنگین را در محلول خاک و در نهایت تجمع زیستی این فلزات در گیاه را کاهش می‌دهد (Haiying et al., 2016; Ibrahim et al., 2022). محققان بیان کردند که نوع ماده اولیه و شرایط گرماکافت (دما و زمان ماندگاری) تأثیر بسیار زیادی بر روی ویژگی‌های بیوپار و توانایی آن‌ها در غیرمحرک کردن فلزات سنگین دارد. کارایی بیوپارها در غیرمحرک کردن فلزات سنگین بستگی به pH، محتوای خاکستر و غلظت کربن آلی محلول دارد و موجب کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک می‌شود (Gusiatin et al., 2016). جذب فلزات سنگین توسط گیاه عمدتاً از محلول خاک انجام می‌شود و یون‌های فلزی همراه با جریان توده‌ای آب (Mass Flow) به سطح ریشه منتقل می‌شوند. پس از تماس با ریشه، فلزات ابتدا از دیواره سلولی و فضای بین سلولی (مسیر آپوپلاست) حرکت کرده و سپس با عبور از غشای پلاسمایی وارد سیتوپلاسم سلول‌های ریشه (مسیر سیمپلاست) می‌شوند. نوار کاسپاری در آندودرم مانع ادامه حرکت آپوپلاستی شده و فلزات را مجبور می‌کند از غشا عبور کنند؛ بنابراین ورود آن‌ها به استوانه مرکزی تحت کنترل ناقل‌های غشایی اختصاصی قرار می‌گیرد. در نتیجه، هر عاملی که غلظت یون‌های فلزی را در محلول خاک کاهش دهد، میزان ورود آن‌ها به مسیرهای انتقال داخل ریشه را نیز محدود خواهد کرد. پس از ورود فلزات به آوند چوبی، انتقال آن‌ها به اندام‌های هوایی عمدتاً توسط جریان تعلق انجام می‌شود. تبخیر آب از روزنه‌های برگ، نیروی مکشی ایجاد می‌کند که آب و یون‌های محلول از جمله فلزات سنگین را از ریشه به سمت ساقه و برگ هدایت می‌کند. بنابراین، میزان انتقال فلزات به اندام هوایی علاوه بر غلظت فلزات در محلول خاک، به شدت جریان تعلق، هدایت روزنه‌ای و سرعت انتقال آب در آوندهای چوبی نیز وابسته است. هنگامی که روزنه‌ها باز هستند، شدت تعلق افزایش

یافته و انتقال یون‌ها به قسمت‌های هوایی بیشتر می‌شود، در حالی که بسته شدن نسبی روزنه‌ها در شرایط تنش، جریان انتقال را کاهش می‌دهد (Esmaili et al., 2026; Peng et al., 2024; Li et al., 2024; Medha et al., 2023; Natasha et al., 2021; Jun et al., 2020).

Wang et al. (2022) در یک آزمایش گلدانی گزارش کردند که کامپوزیت‌های بیوپار- مواد معدنی تهیه‌شده از بیوپار پوسته شلتوک برنج 500°C و کانی‌های کائولن، ورمی کولایت و آتاپولگایت، نسبت به بیوپار منفرد، کارایی بیشتری در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین Zn و Cu ، Cd ، Cr در خاک و بخش هوایی گیاه کلم برگ چینی (*Brassica chinensis*) دارند. در میان این کامپوزیت‌ها، بیوپار-آتاپولگایت بیشترین کارایی را نشان داد که علت آن به افزایش سطح ویژه، تخلخل، ظرفیت تبادل کاتیونی و فراهم شدن جایگاه‌های فعال جذب نسبت داده شد. Zhao et al. (2023) گزارش کردند که کامپوزیت بیوپار- بنتونیت مغناطیسی، تهیه‌شده از بیوپار 600°C کاه ذرت و بنتونیت، نسبت به بیوپار و بنتونیت منفرد، بیشترین ظرفیت جذب کادمیوم و متیل اوراتر را داشت. آن‌ها این برتری را به افزایش سطح ویژه، بهبود ساختار منافذ، فراوانی بیشتر گروه‌های عاملی و تشکیل اکسیدهای آهن بر روی سطح کامپوزیت نسبت دادند که موجب افزایش جایگاه‌های فعال جذب و بهبود عملکرد جاذب شد.

در پژوهشی توسط Medha et al. (2023) اثرات کامپوزیت‌های بیوپار- بنتونیت و کائولینایت بر روی اصلاح خاک آلوده شده به فلزات سنگین (Cr و Ni ، Co ، Cu ، Zn ، Pb ، Cd) تحت تأثیر معدن ذغال سنگ و رشد گیاه سورگوم بررسی شد. سطوح مصرفی در خاک (صفر، ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی- وزنی) و عصاره‌گیر آزمایش DTPA بود. نتایج نشان داد که تیمارهای آزمایش باعث غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک به ترتیب $\text{Cd} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$ شده است. همچنین نتایج نشان داد که تیمارهای آزمایش باعث بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و رشد گیاه و کاهش غلظت فلزات سنگین در بخش ریشه ($\text{Cd} < \text{Cr} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Pb}$) و بخش هوایی ($\text{Cr} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Pb}$) گیاه سورگوم شده است.

صدیق و همکاران (۱۴۰۲) گزارش کردند که کامپوزیت بیوپار تهیه‌شده از پوسته شلتوک برنج در دمای 500°C و هماتیت طبیعی به‌روش هم‌افزایی با نسبت ۱:۱ در خاک شالیزاری تحت شرایط غرقاب و زهکشی فراهمی کادمیوم را کاهش می‌دهد؛ به‌طوری‌که در شروع فرآیند زهکشی میزان فراهمی کادمیوم به‌دلیل افزایش Eh و انحلال اکسایشی سولفیدهای کادمیوم افزایش ولی در پایان دوره غرقاب و زهکشی به‌دلیل جذب مجدد کادمیوم بر سطح اکسیدهای آهن و منگنز به‌ترتیب ۲۵ و ۲۸ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. Wang et al. (2015) نیز گزارش کردند که کامپوزیت بیوپار 250°C حاصل از پوسته بادام‌زمینی و مونتموریلونیت با نسبت ۱:۱ تهیه شده به‌روش پس‌تلقیح و دوغاب بیوپار- رس با آب مقطر: توانایی بالایی نسبت به اجزای منفرد در حذف Cr(VI) از پساب اسیدی معدن دارد. Jasim and Alzurfi (2022) و Iqbal et al. (2021) به‌ترتیب کارایی نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت (Fe_2O_3) بارگذاری شده به‌صورت مستقیم توسط محلول‌های نمکی آهن بر روی سطح بیوپارهای 550°C برگ خرما و 450°C کاه و کلش گیاه مرتعی جهت حذف کادمیوم از آب‌های آلوده را بررسی و نشان دادند که کاربرد کامپوزیت‌های بیوپار- مگنتیت و هماتیت بیشتر از بیوپارهای بکرشان بود. Ahmad et al. (2019) نشان دادند که کامپوزیت‌های بیوپار 600°C ضایعات نخل خرما که با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، سیلیکا و ژئولیت برای حذف کلرتراسایکلین از محلول‌های آبی اصلاح‌شده بودند، عملکرد بهتری نسبت به بیوپار خام داشته است و بالاترین ظرفیت جذب به‌ترتیب مربوط به کامپوزیت بیوپار- آهن، بیوپار- سیلیکا و بیوپار- ژئولیت بود. Li et al. (2024) گزارش کردند که افزودن کامپوزیت ژئولیت- بیوپار 500°C کاه و کلش گندم تهیه شده به‌روش هم‌افزایی با نسبت ۱:۱ به یک خاک آلوده باعث کاهش تحرک سرب و کادمیوم در خاک به‌دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالای ژئولیت (۱۵۰-۱۷۰ میلی‌اکی-والان در 100°C)، تخلخل فراوان و مکان‌های فعال ایجاد شده روی سطح کامپوزیت و در نتیجه کاهش سمیت این عناصر در بخش هوایی گیاه کلم برگ چینی به‌ترتیب ۵۴ و ۸۸ نسبت به تیمار شاهد شده است. Yao et al. (2014) نشان دادند که بیوپار خام تنها بخش محدودی از متیلن‌بلو را حذف می‌کند، در حالی که کامپوزیت بیوپار- مونتموریلونیت به‌واسطه ظرفیت تبادل کاتیونی بالای مونتموریلونیت (۷۰-۱۰۰ میلی‌اکی‌والان در 100°C) توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و تبادل یونی، قادر به حذف حدود ۷۰ درصد رنگ از محلول آبی بود. به‌طور مشابه، Sewu et al. (2019) نشان دادند که کامپوزیت بیوپار- بنتونیت نیز در حذف رنگ کنگو رد نسبت به بیوپار بکر کارایی بیشتری در محلول‌های آبی توسط مکانیسم‌های مشابه دارد. آن‌ها اثر هم‌افزایی ظرفیت تبادل کاتیونی بالای بنتونیت (۸۰-۱۵۰ میلی‌اکی‌والان در 100°C) با بیوپار را دلیل این عملکرد بالا دانستند. Peng et al. (2024) در یک آزمایش گلدانی، کاربرد همزمان 5 kg^{-1} بیوپار کاه ذرت و 1 g kg^{-1} سوپرفسفات کلسیم، نسبت به تیمار شاهد، غلظت کادمیوم در اندام هوایی و ریشه گیاه کلم را به‌ترتیب



۲۶/۴۶ و ۲۴/۸۱ درصد کاهش داد و همزمان زیست‌توده گیاه را افزایش داد. در خاک نیز این تیمار موجب ۲۲/۰۲ درصد افزایش کادمیوم باقیمانده، ۴۵/۸۶ درصد کاهش کادمیوم تبدلی و ۲۰/۵۵ درصد کاهش کادمیوم متصل به کربنات شد که نشان‌دهنده انتقال کادمیوم از اشکال متحرک به اشکال پایدار و کاهش فراهمی زیستی آن در اثر کاربرد همزمان بیوچار و سوپرفسفات کلسیم است. Gondek et al. (2024) در مطالعه‌ای بر روی رسوبات باطله حاصل از فرآوری مواد معدنی، کامپوزیت‌های دیاتومیت-بیوچار، دیاتومیت-دولومیت و دیاتومیت-بتونیت از نظر غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین و کاهش سمیت زیست‌محیطی ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که کامپوزیت دیاتومیت-بیوچار بیشترین کارایی را داشته و تحرک کادمیوم، کروم، مس، نیکل و روی را به ترتیب ۸، ۷۱، ۱۴، ۱۰ و ۱۵ درصد کاهش داد. همچنین، این کامپوزیت مؤثرترین تیمار در کاهش اکوتوکسیسیته رسوبات بود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که اثر هم‌افزایی بین بیوچار و مواد معدنی می‌تواند با بهبود ویژگی‌های سطحی جاذب، ظرفیت تثبیت فلزات سنگین و کاهش مخاطرات زیست‌محیطی را افزایش دهد که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد.

در پژوهشی توسط Najafi et al. (2022) اثرات کامپوزیت‌های کیتوسان بر غیرمتحرک کردن کروم در خاک‌های آلوده بررسی شد. تیمارهای آزمایش شامل کیتوسان، بیوچار ۳۰۰ درجه سلسیوس پوست گردو با مدت ماندگاری ۲ ساعت، ژئولیت، منگنز دی‌اکسید و کامپوزیت‌های کیتوسان آن‌ها و سطح مصرف در خاک ۰/۵ درصد و عصاره‌گیرهای این آزمایش $MgCl_2$ و DTPA بود. خاک با نمک پتاسیم دی‌کرومات آلوده و سطوح آلودگی (صفر، ۲۰، ۶۰ و ۱۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) بود. نتایج نشان داد که استفاده از جاذب‌های مختلف باعث غیرمتحرک کردن کروم و کاهش غلظت قابل استخراج آن شده است. ایشان میزان غیرمتحرک کردن کروم توسط جاذب‌های کاربردی در خاک را به ترتیب کیتوسان-منگنز دی‌اکسید < کیتوسان-بیوچار < کیتوسان-ژئولیت < بیوچار < ژئولیت < منگنز دی‌اکسید < کیتوسان گزارش کردند. در پژوهشی توسط Piri et al. (2021) کارایی دیاتومیت طبیعی در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین سرب، روی، مس و کادمیوم در یک خاک آلوده بررسی شد. نتایج نشان داد که کاربرد سطح ۵ درصد دیاتومیت پس از ۸ هفته انکوباسیون، سهم فلزات سنگین در بخش تبدلی را ۶۶ تا ۸۸ درصد کاهش و سهم آن‌ها را در بخش باقیمانده ۱۸ تا ۹۴ درصد افزایش داد. همچنین، با افزایش سطح مصرف دیاتومیت، ضریب تحرک فلزات کاهش و pH خاک افزایش یافت که بیانگر انتقال فلزات از شکل‌های قابل‌دسترس به شکل‌های پایدارتر بود. این پژوهش نشان داد که دیاتومیت، به‌عنوان یک اصلاح‌کننده کم‌هزینه، از ظرفیت بالایی برای غیرمتحرک‌سازی درجا و افزایش پایداری فلزات سنگین در خاک‌های آلوده برخوردار است. در پژوهشی توسط Samani et al. (2025) بر روی خاک آلوده، کارایی دیاتومیت اصلاح‌شده در تثبیت فلزات سنگین و کاهش جذب آن‌ها توسط گیاه *Calendula officinalis* بررسی شد. نتایج نشان داد که کاربرد ۱۰ درصد دیاتومیت اصلاح‌شده، غلظت سرب و مس را در بافت گیاه ۹۱ درصد، کروم را ۷۸ درصد و نیکل را ۷۹ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش داد. همچنین، غلظت فلزات قابل استخراج با DTPA در خاک نیز به‌طور معنی‌داری کاهش یافت که بیانگر کاهش فراهمی زیستی این عناصر بود. افزون بر این، استفاده از دیاتومیت اصلاح‌شده موجب بهبود رشد گیاه شد؛ به‌طوری‌که ارتفاع اندام هوایی و طول ریشه به ترتیب ۱۶/۹۸ و ۱۲/۸ درصد و وزن تر و خشک اندام هوایی به ترتیب ۴۸/۵ و ۵۰/۲ درصد افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که دیاتومیت اصلاح‌شده، علاوه بر کاهش تحرک و جذب فلزات سنگین، می‌تواند از طریق بهبود شرایط تغذیه‌ای و رشد گیاه، گزینه‌ای مؤثر برای اصلاح خاک‌های آلوده باشد که با نتایج پژوهش حاضر مبنی بر کاهش غلظت فلزات سنگین قابل‌دسترس و کاهش انتقال آن‌ها به گیاه همخوانی دارد. این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح بیوچار با مواد معدنی و ایجاد اثر هم‌افزایی، می‌تواند ظرفیت جذب آلاینده‌ها را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد که با یافته‌های پژوهش حاضر نیز همخوانی دارد.

در این پژوهش، گلدان‌ها طی دوره رشد در رطوبت نزدیک به ظرفیت مزرعه نگهداری شدند؛ در نتیجه تنش خشکی ایجاد نشد و روزه‌ها در بیشتر ساعات روز باز باقی ماندند. علاوه بر این، دمای نسبتاً بالای محیط گلخانه موجب افزایش اختلاف فشار بخار بین برگ و هوا و در نتیجه افزایش شدت تعرق شد. بنابراین جریان پیوسته آب از خاک به ریشه و سپس انتقال آن در آوندهای چوبی بدون محدودیت قابل توجه ادامه یافت و فلزات محلول نیز همراه جریان تعرقی به بخش هوایی منتقل شدند. به همین دلیل، در برخی تیمارهایی که رشد اندام هوایی بیشتر بود، میزان جذب کل فلز نیز نسبتاً افزایش یافت؛ هرچند غلظت فلز در واحد وزن خشک کاهش یافته بود. یکی از نکات قابل توجه نتایج حاضر آن است که تیمارهایی با وزن خشک اندام هوایی بیشتر و نسبت ریشه به اندام هوایی کمتر، معمولاً جذب کل فلز بیشتری نسبت به برخی تیمارهای دارای رشد محدود نشان دادند. علت این موضوع افزایش سطح برگ، باز بودن بیشتر روزه‌ها، شدت بالاتر فتوسنتز و در نتیجه افزایش جریان تعرقی است. هرچه شدت تعرق بیشتر باشد، شار جرمی آب (Mass flow) از خاک به ریشه افزایش یافته و انتقال فلزات نیز بیشتر می‌شود. این موضوع به‌ویژه درباره روی و کادمیوم که تحرک بیشتری در آوند چوبی دارند، اهمیت

بیشتری دارد، در حالی که سرب به دلیل تحرک کمتر، عمدتاً در ریشه باقی می‌ماند و انتقال محدودتری به اندام هوایی دارد (Tang et al., 2022; Jun et al., 2020). در مقابل، تیمارهایی که رشد ریشه بیشتری داشتند ولی توسعه اندام هوایی محدودتر بود، معمولاً جذب کل فلز کمتری نشان دادند. در این شرایط اگرچه سطح تماس ریشه با خاک افزایش یافته است، اما کاهش سطح برگ موجب کاهش تعرق و در نتیجه کاهش انتقال فلزات به بخش هوایی شده است. علاوه بر این، بخش قابل توجهی از فلزات جذب شده در ریشه توسط مکانیسم‌های دفاعی گیاه در دیواره سلولی، فضای آپوپلاستی یا واکوئل سلول‌های ریشه تثبیت می‌شوند و از انتقال آنها به اندام هوایی جلوگیری می‌شود. ذخیره فلزات در واکوئل توسط ناقل‌های غشایی اختصاصی و کمپلکس شدن آنها با فیتوکلاتین‌ها و متالوتیونین‌ها یکی از مهم‌ترین راهکارهای تحمل فلزات سنگین در گیاهان محسوب می‌شود (Tang et al., 2022; Natasha et al., 2021; June et al., 2020). کاربرد بیوپار موجب کاهش جذب فلزات از چندین مکانیسم همزمان شد. سطح ویژه زیاد، وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و فنولی، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و افزایش pH خاک باعث جذب سطحی، تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و رسوب فلزات گردید. در نتیجه، غلظت یون‌های آزاد سرب، کادمیوم و روی در محلول خاک کاهش یافته و ورود آنها به مسیر آپوپلاستی و سیمپلاستی ریشه محدود شد. علاوه بر این، افزایش pH ناشی از بیوپار، حلالیت فلزات سنگین را کاهش داده و تشکیل هیدروکسیدها، کربنات‌ها و سایر ترکیبات کم‌محلول را تسهیل نمود (Kaur et al., 2025; Arif et al., 2021). برتری تیمارهای حاوی سوپرفسفات تریپل نیز به تشکیل رسوبات بسیار پایدار فسفات فلزی مربوط می‌شود. یون فسفات آزاد شده در خاک، به ویژه با سرب، واکنش داده و کانی‌های فسفات سرب مانند پیرومورفیت را تشکیل می‌دهد که دارای حلالیت بسیار پایین هستند. در نتیجه، غلظت سرب محلول کاهش یافته و انتقال آن به گیاه محدود می‌شود. کاهش چشمگیر غلظت سرب و روی در تیمار کامپوزیت بیوپار کاه گندم - سوپرفسفات تریپل مؤید اثر هم‌افزایی بیوپار و فسفات در تثبیت فلزات سنگین است (Peng et al., 2024). زئولیت نیز به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار بالا، قادر به جذب انتخابی یون‌های فلزی و جایگزینی آنها با کاتیون‌های کلسیم، سدیم و پتاسیم موجود در ساختمان بلوری خود است. این فرآیند موجب کاهش غلظت فلزات در محلول خاک و در نتیجه کاهش انتقال آنها به گیاه شد. همچنین ساختار متخلخل زئولیت سبب افزایش نگهداری آب در اطراف ریشه و کاهش نوسانات غلظت یون‌ها در محلول خاک گردید (Li et al., 2024). دیاتومیت نیز با داشتن سطح ویژه بالا، ساختار سیلیسی متخلخل و قابلیت جذب سطحی، بخشی از فلزات را تثبیت نمود، هرچند ظرفیت تبادل کاتیونی پایین‌تر آن نسبت به زئولیت موجب شد کارایی آن در کاهش غلظت فلزات در برخی تیمارها کمتر باشد. علاوه بر این، سیلیس آزاد شده از دیاتومیت می‌تواند با افزایش استحکام دیواره سلولی ریشه و کاهش نفوذپذیری غشاها، ورود برخی فلزات سنگین را محدود نماید (Samani et al., 2025; Gondek et al., 2024). به طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد که کاهش غلظت سرب، روی و کادمیوم در اندام هوایی نتیجه برهم‌کنش چندین فرآیند شامل تثبیت فلزات در خاک، کاهش غلظت آنها در محلول خاک، محدود شدن ورود از مسیرهای آپوپلاستی و سیمپلاستی ریشه، کاهش ورود فلزات به آوند چوبی، ذخیره آنها در واکوئل سلول‌های ریشه و در نهایت کاهش انتقال توسط جریان تعرقی به اندام‌های هوایی است. بنابراین، کامپوزیت‌های بیوپار - مواد معدنی علاوه بر اصلاح ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، از طریق تغییر فرآیندهای فیزیولوژیکی انتقال فلزات در گیاه نیز موجب کاهش تجمع آنها در بخش هوایی ذرت شدند.

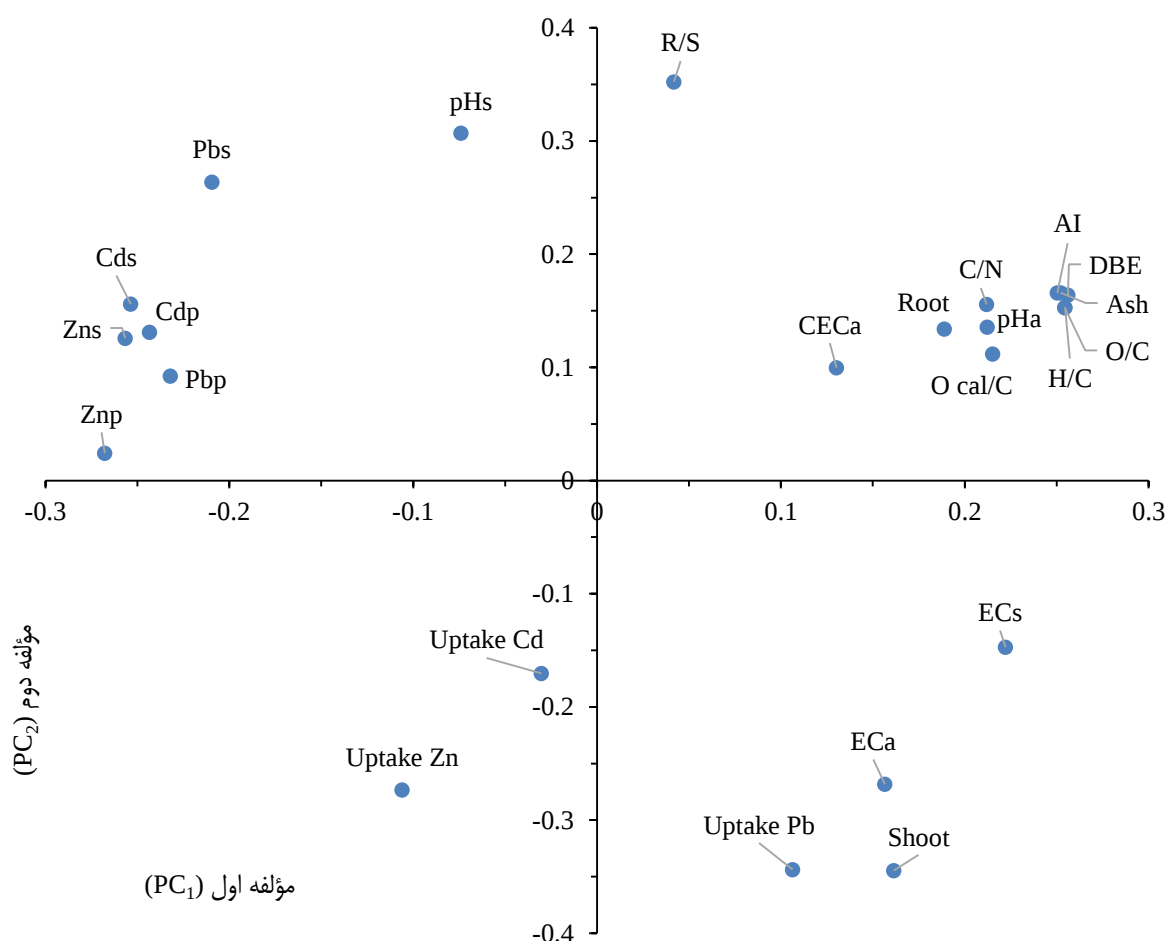
شناسایی عوامل مؤثر بر غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین با استفاده از تحلیل همبستگی، رگرسیون و مؤلفه‌های اصلی (PCA)

به‌منظور شناسایی مهم‌ترین عوامل مؤثر بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین روابط بین ویژگی‌های خاک و جاذب‌ها، رشد گیاه و غلظت فلزات در خاک و اندام هوایی با استفاده از تحلیل همبستگی، ضرایب تعیین (R^2) و تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) بررسی شد. نتایج رگرسیون نشان داد که غلظت قابل استخراج فلزات در خاک بیشترین ارتباط را با روی ($R^2 = 0.76$)، کادمیوم ($R^2 = 0.64$) و سرب ($R^2 = 0.53$) داشت که بیانگر کاهش همزمان زیست‌فراهمی این سه فلز در اثر کاربرد جاذب‌ها است. در مقابل، هدایت الکتریکی خاک ($R^2 = 0.63$) بیشترین ارتباط مثبت را با تغییرات تیمارها نشان داد. هرچند افزایش pH یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های شناخته‌شده در کاهش تحرک فلزات سنگین است، اما نتایج این پژوهش نشان داد که pH توده خاک نقش تعیین‌کننده‌ای در تبیین تغییرات زیست‌فراهمی فلزات نداشته است ($R^2 = 0.05$) این موضوع احتمالاً ناشی از ظرفیت بافری نسبتاً بالای خاک و محدود بودن تغییرات pH در مقیاس توده خاک است. در مقابل، pH جاذب‌ها ارتباط بیشتری با کاهش زیست‌فراهمی فلزات نشان داد ($R^2 = 0.40$) که بیانگر اهمیت ویژگی‌های سطحی جاذب‌ها در کنترل رفتار فلزات است. علاوه بر pH توده خاک، بار سطحی جاذب‌ها که با مفهوم نقطه بار صفر (pH_{PZC}) توصیف می‌شود، می‌تواند نقش مهمی در جذب فلزات داشته باشد. هنگامی که pH محیط بالاتر از pH_{PZC} باشد، سطح جاذب دارای بار منفی شده و جذب



کاتیون‌های فلزی افزایش می‌یابد. بنابراین حتی در شرایطی که تغییر محسوسی در pH خاک مشاهده نمی‌شود، وجود نواحی دارای بار منفی روی سطوح بیوپچار، زئولیت و دیاتومیت می‌تواند موجب جذب مؤثر Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} شود (Arif et al., 2021; Ahmad et al., 2014). این تفسیر با نتایج تیمارهای حاوی سوپرفسفات تریپل نیز سازگار است؛ زیرا با وجود pH پایین‌تر این جاذب نسبت به سایر اصلاح‌کننده‌ها، بیشترین کاهش غلظت قابل استخراج Zn، Pb و Cd مشاهده شد. بنابراین، در این پژوهش مکانیسم‌هایی نظیر تشکیل رسوبات فسفاتی کم‌محلول، جذب اختصاصی بر روی گروه‌های عاملی بیوپچار، تشکیل کمپلکس‌های سطحی، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و تغییر بار سطحی جاذب‌ها احتمالاً سهم بیشتری از تغییرات فراهمی فلزات را نسبت به تغییر pH توده خاک داشته‌اند. در میان شاخص‌های رشد گیاه، وزن خشک اندام هوایی ($R^2 = 0/41$) و ریشه ($R^2 = 0/32$) ضریب تعیین مثبتی با تیمارها داشتند که نشان می‌دهد کاهش سمیت فلزات موجب افزایش تولید زیست‌توده شده است. در مقابل، غلظت سرب، کادمیوم و روی در اندام هوایی به‌ترتیب دارای روابط رگرسیون منفی $0/44$ ، $0/53$ و $0/51$ بودند که بیانگر کاهش انتقال فلزات از خاک به گیاه در اثر کاربرد جاذب‌ها است. از میان ویژگی‌های جاذب‌ها، pH جاذب‌ها بیشترین سهم را در تبیین تغییرات مشاهده‌شده داشت ($R^2 = 0/40$) و پس از آن ظرفیت تبادل کاتیونی جاذب‌ها ($R^2 = 0/23$) و شاخص‌های دیگر بیوپچار شامل مجموع پیوندهای دوگانه (DBE)، نسبت O/C، نسبت H/C، شاخص آروماتیسیته (AI) و مقدار خاکستر قرار گرفتند. این نتایج نشان می‌دهد که علاوه بر قلیائیت، ساختار بیوپچار و کامپوزیت‌های آن با مواد معدنی نیز نقش مهمی در تثبیت فلزات داشته است. افزایش تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و ظرفیت تبادل کاتیونی موجب افزایش تعداد مکان‌های تبادل یونی شده، در حالی که نسبت O/C، نسبت H/C، شاخص آروماتیسیته (AI) و شاخص DBE بیانگر تشکیل ساختارهای کربنی پایدارتر و ایجاد مکان‌های جذب مؤثرتر برای یون‌های فلزی است (شکل ۱ و ۲). نتایج ماتریس همبستگی نیز این روند را تأیید کرد. غلظت قابل استخراج سرب، روی و کادمیوم در خاک با یکدیگر همبستگی مثبت و بسیار قوی داشتند ($0/94 < r < 0/99$) که نشان می‌دهد تغییرات این فلزات عمدتاً تحت تأثیر مکانیسم‌های مشابه قرار گرفته‌اند. همچنین بین غلظت فلزات در خاک و وزن خشک اندام هوایی ($-0/64$ تا $-0/69$) و بخش ریشه گیاه ذرت ($-0/25$ تا $-0/47$) همبستگی منفی معنی‌داری مشاهده شد (جدول ۱۶). به این معنا که با کاهش زیست‌فراهمی فلزات، رشد گیاه افزایش یافته است. این یافته با نتایج اندازه‌گیری وزن خشک بخش‌های مختلف گیاه ذرت در تیمارهای مختلف همخوانی دارد. غلظت فلزات در اندام هوایی نیز با غلظت قابل استخراج همان فلز در خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت که نشان می‌دهد استخراج با DTPA توانسته است تغییرات فراهمی نسبی فلزات برای گیاه را به‌خوبی پیش‌بینی کند. بنابراین، کاهش فلزات استخراج‌شده با DTPA مستقیماً با کاهش انتقال آنها به گیاه همراه بوده است (جدول ۱۶). از سوی دیگر، هدایت الکتریکی خاک با غلظت فلزات در خاک و اندام هوایی همبستگی منفی معنی‌داری نشان داد، در حالی که با وزن خشک اندام هوایی همبستگی مثبت داشت این موضوع احتمالاً ناشی از آزاد شدن تدریجی یون‌های معدنی از جاذب‌ها، بهبود وضعیت تغذیه‌ای گیاه و افزایش رشد زیست‌توده در برخی تیمارها است (جدول ۱۶). ویژگی‌های بیوپچار نیز ارتباط قابل توجهی با رفتار فلزات نشان دادند pH و ظرفیت تبادل کاتیونی جاذب‌ها با غلظت فلزات در خاک و گیاه همبستگی منفی داشتند، در حالی که نسبت‌های H/C و O/C، مقدار خاکستر و شاخص آروماتیسیته نیز عمدتاً با کاهش غلظت فلزات همراه بودند. این نتایج نشان می‌دهد که بیوپچارها و کامپوزیت‌های آن دارای قلیائیت بیشتر، ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر و ساختار کربنی پایدارتر، مکان‌های فعال بیشتری برای جذب، تبادل یونی و کمپلکس‌سازی یون‌های فلزی فراهم کرده‌اند (جدول ۱۶). تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) نیز الگوی مشابهی را نشان داد. مؤلفه اول (PC_1) عمدتاً تحت تأثیر ویژگی‌های ساختاری بیوپچار و کامپوزیت‌های آن شامل CEC، H/C، O/C، شاخص آروماتیسیته، DBE، خاکستر و pH جاذب قرار داشت که همگی دارای بارهای مثبت بودند، در حالی که غلظت فلزات در خاک و اندام هوایی دارای بارهای منفی بر روی این محور بودند. این الگو نشان می‌دهد که هرچه کیفیت شیمیایی و ساختمانی بیوپچار بهبود یافته است، غلظت فلزات قابل استخراج در خاک و انتقال آنها به گیاه کاهش یافته است (شکل ۶). در مقابل، مؤلفه دوم (PC_2) بیشتر تحت تأثیر pH خاک، وزن خشک اندام هوایی، جذب سرب و نسبت ریشه به اندام هوایی قرار گرفت و بیانگر نقش پاسخ‌های فیزیولوژیک گیاه در کنار ویژگی‌های خاک و جاذب بود (شکل ۶). قرار گرفتن وزن خشک گیاه در جهت مخالف غلظت فلزات نشان می‌دهد که کاهش زیست‌فراهمی فلزات، علاوه بر محدود کردن انتقال آنها، موجب کاهش تنش فلزی و افزایش رشد گیاه شده است. قرار گرفتن وزن خشک اندام هوایی و جذب فلزات در یک جهت از محور دوم نشان می‌دهد که این دو متغیر از نظر فیزیولوژیکی به یکدیگر وابسته هستند. با افزایش رشد اندام هوایی، سطح برگ، هدایت روزنه‌ای و شدت تعرق افزایش می‌یابد و در نتیجه شار انتقال آب از خاک به ریشه و سپس از طریق مسیرهای آپوپلاستی و سیمپلاستی به آوندهای چوبی افزایش پیدا می‌کند. از آنجا که انتقال یون‌های فلزی عمدتاً همراه با جریان تعرقی انجام می‌شود، افزایش رشد اندام هوایی می‌تواند ظرفیت انتقال فلزات به بخش هوایی را نیز افزایش دهد (شکل ۶). با این

حال، در پژوهش حاضر کاهش هم‌زمان غلظت فلزات در خاک، کاهش غلظت فلزات در اندام هوایی و افزایش وزن خشک گیاه نشان می‌دهد که اگرچه نیروی محرکه انتقال آب در گیاه حفظ شده بود (به دلیل نگهداری گلدان‌ها در رطوبت نزدیک ظرفیت مزرعه)، اما کاهش زیست‌فراهمی فلزات توسط جاذب‌ها موجب شد مقدار فلز وارد شده به جریان تعرقی کاهش یابد. بنابراین، افزایش رشد گیاه در تیمارهای مؤثر به معنی افزایش آلودگی گیاه نبود، بلکه نشان‌دهنده کاهش تنش فلزی و بهبود وضعیت تغذیه‌ای گیاه است. در این پژوهش pH خاک عامل غالب نبود بلکه ویژگی‌های سطحی جاذب‌ها نقش بیشتری داشتند (شکل ۶). در مجموع، نتایج تحلیل‌های آماری نشان داد که غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین در این پژوهش حاصل اثر هم‌زمان چندین عامل بوده است. در میان ویژگی‌های خاک، کاهش غلظت فلزات قابل استخراج مهم‌ترین عامل کنترل‌کننده انتقال فلزات به گیاه بود. در میان ویژگی‌های جاذب، pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار خاکستر و ویژگی‌های بیوجار و کامپوزیت‌های آن بیشترین نقش را در کاهش زیست‌فراهمی فلزات ایفا کردند. همچنین افزایش رشد گیاه و کاهش غلظت فلزات در اندام هوایی نشان داد که بهبود شرایط شیمیایی خاک مستقیماً موجب کاهش ورود فلزات به بخش هوایی شده است (Mustafa et al., 2023).



شکل ۶- نمودار تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) برای ویژگی‌های جاذب، خاک، رشد گیاه، غلظت فلزات سنگین در خاک و اندام هوایی و جذب آن‌ها در گیاه ذرت

متغیرهای بارگذاری شده: ECs: شوری خاک، pHs: pH خاک، PbS، Zns و Cds: غلظت سرب، روی و کادمیوم استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA از خاک، Znp، Pbp و CdP: غلظت سرب، روی و کادمیوم در بخش هوایی گیاه ذرت، O/C: نسبت مولی اکسیژن به کربن، O cal/C: نسبت مولی اکسیژن محاسبه شده از طریق اختلاف با خاکستر به کربن، H/C: نسبت هیدروژن به کربن، C/N: نسبت کربن به نیتروژن، ECa: شوری جاذب، pHa: pH جاذب، Ash: خاکستر، AI: شاخص آروماتیسسه، DBE: مجموع پیوندهای دوگانه، CECa: ظرفیت تبادل کاتیونی جاذب، R/S: نسبت وزن خشک بخش ریشه به بخش هوایی و Uptake: جذب فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم توسط بخش هوایی گیاه ذرت



جدول ۱۶- ماتریس ضرایب همبستگی پیرسون (r) بین ویژگی‌های جاذب، ویژگی‌های خاک، رشد گیاه، غلظت فلزات سنگین در خاک و اندام هوایی گیاه ذرت

Ash	O/C	H/C	CECa	pHa	ECa	Znp	Cdp	Pbp	Root	Shoot	Cds	Zns	Pbs	pHs	ECs	متغیرها
															۱	ECs
															۱	pHs
													۱	۰/۶۳ *	۰/۷۳ *	Pbs
												۱	۰/۷۹ *	۰/۳۴ *	۰/۷۳ *	Zns
											۱	۰/۹۴ *	۰/۸۷ *	۰/۴۳ *	۰/۷۶ *	Cds
										۱	۰/۶۴ *	۰/۶۴ *	۰/۶۹ *	۰/۴۸ *	۰/۵۷ *	Shoot
									۱	۰/۲۵ *	۰/۴۷ *	۰/۵۷ *	۰/۲۵ *	۰/۰۱ ns	۰/۲۷ *	Root
								۱	۰/۴۹ *	۰/۵۶ *	۰/۶۸ *	۰/۷۷ *	۰/۶۳ *	۰/۳۱ *	۰/۰۶ *	Pbp
							۱	۰/۸۰ *	۰/۴۳ *	۰/۵۸ *	۰/۸۱ *	۰/۸۴ *	۰/۷۹ *	۰/۴۱ *	۰/۰۶۲ *	Cdp
						۱	۰/۹۱ *	۰/۸۳ *	۰/۵۵ *	۰/۵۰ *	۰/۷۷ *	۰/۸۴ *	۰/۶۶ *	۰/۲۵ *	۰/۰۶۲ *	Znp
					۱	۰/۵۶ *	۰/۶۹ *	۰/۵۸ *	۰/۰۱ ns	۰/۵۵ *	۰/۵۹ *	۰/۵۰ *	۰/۷۴ *	۰/۰۷۶ *	۰/۵۹ *	ECa
					۱	۰/۰۳ ns	۰/۷۵ *	۰/۵۹ *	۰/۰۶۴ *	۰/۵۹ *	۰/۲۶ *	۰/۵۰ *	۰/۶۶ *	۰/۲۳ *	۰/۴۳ *	pHa
						۱	۰/۷۹ *	۰/۱۹ *	۰/۵۰ *	۰/۴۵ *	۰/۴۷ *	۰/۱۷ ns	۰/۳۴ *	۰/۴۸ *	۰/۳۷ *	CECa
							۱	۰/۲۷ *	۰/۶۲ *	۰/۳۷ *	۰/۴۸ *	۰/۲۵ *	۰/۵۷ *	۰/۰۴ ns	۰/۵۸ *	H/C
								۱	۱ *	۰/۲۷ *	۰/۶۲ *	۰/۳۷ *	۰/۰۴ ns	۰/۵۸ *	۰/۵۸ *	O/C
									۱	۰/۹۳ *	۰/۹۳ *	۰/۲۶ *	۰/۵۵ *	۰/۲۳ *	۰/۵۱ *	Ash

متغیرها: ECs: شوری خاک، pHs: pH خاک، Pbs، Zns، Cds: غلظت سرب، روی و کادمیوم استخراج شده با عصاره‌گیر DTPA از خاک، Pbp، Znp و Cdp: غلظت

سرب، روی و کادمیوم در بخش هوایی گیاه ذرت، O/C: نسبت مولی اکسیژن به کربن، O cal/C: نسبت مولی اکسیژن محاسبه شده از طریق اختلاف با خاکستر به کربن، H/C:

نسبت هیدروژن به کربن، ECa: شوری جاذب، pHa: pH جاذب، Ash: خاکستر، CECa: ظرفیت تبادل کاتیونی جاذب، Shoot: وزن خشک بخش هوایی، Root: وزن خشک

بخش ریشه و Uptake: جذب فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم توسط بخش هوایی گیاه ذرت. *: معنی دار در سطح احتمال ۵ درصد و ns: بی معنی

نتیجه‌گیری، چالش‌ها و تحقیقات آینده

در این مطالعه به بررسی اثربخشی هم‌افزایی بیوچار و مواد معدنی در اصلاح یک خاک آلوده به فلزات سنگین پرداخته شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی، به‌ویژه آن‌هایی که با سوپرفسفات تریپل مخلوط شده بودند در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم در خاک از جمله بهترین جاذب‌ها بودند. اگرچه کامپوزیت‌های دیگر بیوچار نیز در غیرفعال کردن فلزات سنگین مؤثر بودند، اما اثر آن‌ها با یکدیگر متفاوت بود. کامپوزیت‌های بیوچار- دیاتومیت در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین روی و کادمیوم بیشتر از کامپوزیت‌های بیوچار- زئولیت مؤثر بودند، در حالی که این اثر برای عنصر سرب برعکس بود. افزایش مقدار مصرف جاذب‌ها به ۵ درصد وزنی، کمترین غلظت قابل دسترس فلزات سنگین در خاک را به همراه داشت. این یافته‌ها پتانسیل استفاده از کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی تهیه شده به‌روش هم‌افزایی را به‌عنوان یک روش عملی و دارای پتانسیل کاربردی بالا برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم را به‌وضوح نشان می‌دهد.

اگرچه نتایج این پژوهش نشان داد که بیوچارها، مواد معدنی و به‌ویژه کامپوزیت‌های بیوچار- مواد معدنی در کاهش فراهمی زیستی سرب، کادمیوم و روی در خاک آلوده کارایی بالایی دارند، با این حال این مطالعه با محدودیت‌هایی همراه بود که باید در تفسیر نتایج مورد توجه قرار گیرند. نخست، آزمایش حاضر در شرایط کنترل شده و به‌صورت گلدانی انجام شد؛ بنابراین، تعمیم نتایج به شرایط مزرعه‌ای نیازمند انجام آزمایش‌های مزرعه‌ای بلندمدت تحت شرایط واقعی اقلیمی و مدیریتی است. دوم، ارزیابی فراهمی فلزات سنگین تنها بر اساس غلظت فلزات قابل استخراج با عصاره‌گیر DTPA انجام شد. اگرچه این روش یکی از متداول‌ترین شاخص‌های برآورد فراهمی زیستی فلزات سنگین است، اما به‌تنهایی نمی‌تواند رفتار واقعی فلزات در خاک و قابلیت جذب آن‌ها توسط گیاه را به‌طور کامل توصیف کند. از دیگر محدودیت‌های این پژوهش، عدم بررسی پایداری بلندمدت تثبیت فلزات سنگین تحت شرایط محیطی متغیر، نظیر چرخه‌های متوالی تر و خشک، تغییرات pH، فرآیندهای آبشویی و پدیده پیرشدگی (Aging) اصلاح‌کننده‌ها بود. همچنین، اثر این اصلاح‌کننده‌ها بر ویژگی‌های زیستی خاک، از جمله فعالیت آنزیم‌های خاک، تنفس میکروبی، تنوع و جمعیت میکروارگانیسم‌ها و سلامت زیستی خاک بررسی نشد. علاوه بر این، استفاده از سطح مصرف نسبتاً بالای ۵ درصد وزنی، اگرچه در شرایط آزمایشگاهی امکان‌پذیر بود، اما ممکن است از نظر اقتصادی و اجرایی در مقیاس مزرعه با محدودیت‌هایی همراه باشد. همچنین، کاربرد سوپرفسفات تریپل در کامپوزیت‌ها ممکن است موجب افزایش

فسفر قابل استفاده، هدایت الکتریکی (EC) و در برخی شرایط، ایجاد خطر آلودگی ثانویه یا برهم خوردن تعادل عناصر غذایی خاک شود که در این پژوهش ارزیابی نگردید. از سوی دیگر، اگرچه این روش به عنوان روشی اقتصادی و سازگار با محیط زیست معرفی شده است، اما تحلیل اقتصادی جامع، امکان سنجی اجرای آن در مقیاس مزرعه و همچنین ارزیابی چرخه عمر (Life Cycle Assessment; LCA) برای تأیید این ادعا انجام نشد. بر این اساس، پیشنهاد می شود در مطالعات آینده پایداری بلندمدت غیرمتحرک سازی فلزات سنگین در شرایط مزرعه‌ای و تحت چرخه‌های طبیعی رطوبت، خشکی، تغییرات دما، تغییرات pH و آبشویی بررسی شود. همچنین، اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در اندام‌های مختلف گیاهان زراعی و محاسبه شاخص‌هایی نظیر ضریب انتقال (Translocation Factor) و ضریب تجمع زیستی (Bioaccumulation Factor) می‌تواند تصویر دقیق‌تری از کارایی این اصلاح‌کننده‌ها در کاهش انتقال فلزات به زنجیره غذایی ارائه دهد. بررسی نسبت‌های مختلف اختلاط بیوجار و مواد معدنی نیز ضروری است تا نسبت بهینه‌ای که ضمن حفظ کارایی، هزینه کاربرد را کاهش دهد، تعیین شود. علاوه بر این، ارزیابی اثر این کامپوزیت‌ها بر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک، شامل فعالیت آنزیمی، تنفس میکروبی، تنوع میکروبی، pH، هدایت الکتریکی، فسفر قابل جذب و تعادل عناصر غذایی، می‌تواند شناخت جامع‌تری از پیامدهای استفاده از این اصلاح‌کننده‌ها فراهم کند. برای کامپوزیت‌های حاوی سوپرفسفات تریپل نیز ارزیابی خطر آزادسازی فسفر، افزایش شوری خاک و ورود احتمالی عناصر ناخواسته ضروری است. در نهایت، انجام تحلیل اقتصادی، امکان سنجی کاربرد در مقیاس مزرعه و ارزیابی چرخه عمر (LCA) این فناوری، نقش مهمی در تعیین قابلیت تجاری سازی و کاربرد گسترده آن در برنامه‌های اصلاح خاک‌های آلوده خواهد داشت.

ملاحظات اخلاقی

حامی مالی

این تحقیق هیچ گونه کمک مالی خاصی از سازمان‌های تأمین مالی در بخش‌های دولتی، تجاری یا غیرانتفاعی دریافت نکرده است. این مطالعه توسط دانشگاه زنجان، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی خاک تأمین مالی شده است.

مشارکت نویسندگان

طراحی پژوهش: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، انجام محاسبات نرم افزاری: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، تهیه و آماده سازی نمونه‌ها: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، انجام آزمایش و گردآوری داده‌ها: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، تأمین منابع: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، نظارت بر مراحل انجام پژوهش: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، تهیه پیش نویس مقاله: محمد ماله میر چگینی، اصلاح، بازبینی و نهایی سازی مقاله: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری، شکل‌ها و جداول: محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری. همه نویسندگان نسخه منتشر شده نسخه خطی را خوانده و با آن موافقت کرده است.

اعلامیه هوش مصنوعی مولد و فناوری‌های مبتنی بر هوش مصنوعی در فرایند نگارش

در طول آماده سازی این اثر، نویسندگان محمد ماله میر چگینی، احمد گلچین، محمد بابا اکبری ساری از هیچ ابزار مبتنی بر هوش مصنوعی برای تهیه این مقاله استفاده نکرده‌اند.

بیانیه دسترسی به داده‌ها

داده‌های پژوهش حاضر از طریق درخواست از نویسندگان قابل دسترسی است.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان و و ایستگاه تحقیقات زیتون رودبار (مرکز تحقیقات کشاورزی گیلان) به خاطر حمایت مالی، حمایت معنوی و همکاری در اجرای پژوهش حاضر سپاسگزاری می‌شود.

پیروی از اصول اخلاق پژوهش



نویسندگان از هرگونه جعل داده، تحریف، سرقت ادبی و هرگونه تخلف اجتناب کردند.
این مطالعه توسط کمیته اخلاق دانشگاه زنجان (با کد اخلاقی: ۱۹۴۱۱۷۲) تأیید شده است.

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

منابع

- جزائری، مرضیه سادات؛ اخگر، عبدالرضا و سرچشمه پور، مهدی. (۱۳۹۴). مقایسه خاک فسفات داخلی و سوپر فسفات تریپل وارداتی تیمار شده با گوگرد و تیوباسیلوس در انتقال سرب و کادمیوم به نهال پسته. *مجله مدیریت خاک و تولید پایدار*. ۵ (۳)، ۴۴-۲۵.
- خواجوی شجاعی، شیدا؛ معزی، عبدالامیر؛ نوروزی مصیر، مجتبی و تقوی، مهدی. (۱۴۰۰). بررسی تأثیر روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی و سطحی بر ویژگی‌های زغال‌های زیستی تهیه شده از نی و بقایای ذرت *تحقیقات کاربردی خاک*. ۸۶-۷۳، ۹ (۲).
- صدیق، مهرزاد؛ خلیلی‌راد، مریم و قربان زاده، نسرین. (۱۴۰۲). تأثیر بیوپار و هماتیت بر فراهمی کادمیوم در یک خاک شالیزاری تحت شرایط غرقاب و زهکشی. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۴ (۱۱)، ۱۶۸۰-۱۶۶۷.
- ماله میر چگینی، محمد و گلچین، احمد. (۱۴۰۳). تأثیر بیوپار و کربن فعال حاصل از ضایعات آلی بر غیرمتحرک کردن فلزات سنگین (سرب، روی و کادمیوم) و رشد گیاه ذرت در خاک آلوده. *آب و خاک*. ۳۸ (۵)، ۶۰۵-۶۲۷.
- ماله میر چگینی، محمد؛ گلچین، احمد؛ خادم مقدم ایگده لو، نادر و مروج، کامران. (۱۳۹۹). تأثیر دمای گرماکافت و نوع ضایعات آلی بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیوپارهای تولیدی. *تحقیقات آب و خاک ایران*. ۵۱ (۳)، ۵۷۵-۵۹۳.
- ملکوتی، محمد جعفر؛ ترابی، منصور و طباطبایی، سید جلال. (۱۳۷۹). اثرات خطرناک کادمیوم و روش‌های کاهش غلظت کادمیوم در محصولات کشاورزی. *بخش اول. بولتن فنی (۸۷). وزارت کشاورزی. موسسه تحقیقات خاک و آب*.

REFERENCES

- Abdollahi, S., Golchin, A. & Shahryari, F. (2020). Lead and cadmium-resistant bacterial species isolated from heavy metal-contaminated soils show plant growth-promoting traits. *International Microbiology*, 23(4), 625-640. <https://doi.org/10.1007/s10123-020-00133-1>
- Aggarwal, P., Choudhary, K. K., Singh, A. K. & Chakraborty, D. (2006). Variation in soil strength and rooting characteristics of wheat in relation to soil management. *Geoderma*, 136(1-2), 353-363. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.04.004>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S. & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Ahmad, M., Usman, A. R., Al-Faraj, A. S., Ahmad, M., Sallam, A. & Al-Wabel, M. I. (2018). Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. *Chemosphere*, 194, 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.156>
- Ahmad, M., Usman, A. R., Rafique, M. I. & Al-Wabel, M. I. (2019). Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 15136-15152. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04850-7>
- Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D. V. N., Arun, J. & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2261-2297. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7>
- Aksakal, E. L., Angin, I. & Oztas, T. (2012). Effects of diatomite on soil physical properties. *Catena*, 88(1), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.08.004>
- Al-Dulaimi, W. A. M. & Al-Taai, S. H. H. (2021). Pollution and its Impact on Sustainable Development. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 790, No. 1, p. 012025). IOP Publishing.
- Arif, M., Liu, G., Yousaf, B., Ahmed, R., Irshad, S., Ashraf, A. & Rashid, M. S. (2021). Synthesis, characteristics and mechanistic insight into the clays and clay minerals-biochar surface interactions for contaminants removal-A review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127548. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127548>
- Ashiq, A., Adassooriya, N. M., Sarkar, B., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S. & Vithanage, M. (2019a). Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media.

- Journal of environmental management*, 236, 428-435. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.006>
- Ashiq, A., Sarkar, B., Adassooriya, N., Walpita, J., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S. & Vithanage, M. (2019b). Sorption process of municipal solid waste biochar-montmorillonite composite for ciprofloxacin removal in aqueous media. *Chemosphere*, 236, 124384. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124384>
- ASTM, A. (2007). Book of Standards Volume 15.01: Refractories, Activated carbon. Advanced Ceramics, American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA.
- ASTM, D. (2001). D 1762-84. Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, American Society for Testing and Materials International, 2007. West Conshohocken, PA, USA.
- Atugoda, T., Gunawardane, C., Ahmad, M. & Vithanage, M. (2021). Mechanistic interaction of ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: Kinetics, isotherm and thermodynamics. *Chemosphere*, 281, 130676. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130676>
- Bidast, S., Golchin, A., Baybordi, A. & Naidu, R. (2022). Effects of Fe oxide-based nanoparticles on yield and nutrient content of corn in Cobalt-contaminated soils. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102314. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102314>
- Bousdra, T., Papadimou, S. G. & Golia, E. E. (2023). The use of biochar in the remediation of Pb, Cd, and Cu-contaminated soils. The Impact of biochar feedstock and preparation conditions on its remediation capacity. *Land*, 12(2), 383. <https://doi.org/10.3390/land12020383>
- Bower, C. A., Reitemeier, R. F. & Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil science*, 73(4), 251-262.
- Bremner, J. M. & Mulvaney, C. (1982). Nitrogen—total. Methods of soil analysis: part 2 chemical and microbiological properties, 9, 595-624. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.2ed.c31>
- Cassel, D. & Nielsen, D. (1986). Field capacity and available water capacity. Methods of soil analysis: Part 1 Physical mineralogical methods, 5, 901-926. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c36>
- Chen, H., Gao, Y., Li, J., Fang, Z., Bolan, N., Bhatnagar, A. & Wang, H. (2022). Engineered biochar for environmental decontamination in aquatic and soil systems: a review. *Carbon Research*, 1(1), 4. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00005-5>
- Cheng, S., Chen, T., Xu, W., Huang, J., Jiang, S. & Yan, B. (2020). Application research of biochar for the remediation of soil heavy metals contamination: a review. *Molecules*, 25(14), 3167. <https://doi.org/10.3390/molecules25143167>
- Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F. & Liu, Z., (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Appl. Clay Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.035>.
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, I. C. N., Melo, L. C., Magriotis, Z. M. & Sanchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLOS ONE*, 12 (5), 0176884, 1-19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>.
- Ebrahimi, E. & Ojani, M. R. (2024). Phosphorus Dynamics in. *Phosphorus in Soils and Plants*, 9. <https://doi.org/10.5772/intechopen.113225>
- Esmaeili, V., Zhang, S., Hu, X. & Gholizadeh, M. (2022). The fate of char in controlling the rate of heavy metal transfer from soil to potato. *Chemical Papers*, 76(2), 1171-1183. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01937-9>
- Fu, C., Zhang, H., Xia, M., Lei, W. & Wang, F., (2020). The single/co-adsorption characteristics and microscopic adsorption mechanism of BC-montmorillonite composite adsorbent for pharmaceutical emerging organic contaminant atenolol and lead ions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 187 <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109763>.
- Furini, A. (Ed.). (2012). *Plants and heavy metals*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7>
- Gee, G. W. & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical methods, 5, 383-411. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15>
- Gholizadeh, M., Meca, S., Zhang, S., Clarens, F. & Hu, X. (2024). Understanding the dependence of biochar properties on different types of biomass. *Waste Management*, 182, 142-163. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.04.011>
- Gondek, K., Baran, A., Boguta, P. & Bołdak, M. (2024). The use of diatomite-based composites for the immobilization of toxic heavy metals in industrial wastes using post-flotation sediment as an example. *Materials*, 17(24), 6174. <https://doi.org/10.3390/ma17246174>
- Gong, X., Shi, W., Zhang, Z., Luo, M., Zhang, B., Wan, S. & Huang, J. (2024). Exploring the effects of zeolite,



- biochar, and diatomite as additives for enhancing heavy metals passivation and eliminating antibiotic resistance genes in composts during vermicomposting of dewatered sludge and green waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112201. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112201>
- Gusiatin, Z. M., Kurkowski, R., Brym, S. & Wiśniewski, D. (2016). Properties of biochars from conventional and alternative feedstocks and their suitability for metal immobilization in industrial soil. *Environmental Science & Pollution Research*, 23, 21249-21261. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7335-4>
- Haiying, T. A. N. G., Shubin, W. A. N. G., Ying, L. I. U., Ying, S. O. N. G. & Yasser, S. M. (2022). Biochar: A promising soil amendment to mitigate heavy metals toxicity in plants. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 50(3), 12778-12778. <https://doi.org/10.15835/nbha50312778>
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O. & Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, 369, 780-796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P. C. & Xu, J. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental pollution*, 252, 846-855. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.151>
- Helmke, P. A. & Sparks, D. L. (1996). Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods, 5, 551-574. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c19>
- Huang, Y. & Hu, H. (2020). The interaction of perrhenate and acidic/basic oxygen-containing groups on BC surface: a DFT study. *Chem. Eng. J.* 381 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122647>
- Ibrahim, M., Khan, S., Hao, X. & Li, G. (2016). Biochar effects on metal bioaccumulation and arsenic speciation in alfalfa (*Medicago sativa* L.) grown in contaminated soil. *International journal of environmental science & technology*, 13, 2467-2474. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1081-5>
- Iqbal, T., Iqbal, S., Batool, F., Thomas, D. & Iqbal, M. M. H. (2021). Utilization of a newly developed nanomaterial based on loading of biochar with hematite for the removal of cadmium ions from aqueous media. *Sustainability*, 13(4), 2191. <https://doi.org/10.3390/su13042191>
- Jasim, A. M. & Alzurfi, S. K. L. (2022). Compared cadmium adsorption from biochar and magnetite biochar in water. *International Journal of Health Sciences*, 6, 11603-11621. <https://doi.org/10.53730/ijhs.v6nS5.11998>
- Jazaeri, M. S., Akhgar, A. R. & Sarcheshmehpour, M. (2015). Comparison of the native phosphate rock and imported triple superphosphate treated with sulfur and *Thiobacillus* in transferring lead and cadmium into pistachio seed. (in Persian) <https://doi.org/20.1001.1.23221267.1394.5.3.2.7>
- Jing, Y., Cao, Y., Yang, Q. & Wang, X., (2020). Removal of Cd (II) from aqueous solution by clay-BC composite prepared from *Alternanthera philoxeroides* and bentonite. *Bioresources* 15, 598-615. <https://doi.org/10.15376/biores.15.1.598-615>
- Jing, Y.-d., He, Z.-l., & Yang, X.-e. (2007). Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Zhejiang University Science B*, 8(3), 192-207. <https://doi.org/10.1631/jzus.2007.B0192>
- Jun, L., Wei, H., Aili, M., Juan, N., Hongyan, X., Jingsong, H. & Cuiying, P. (2020). Effect of lychee biochar on the remediation of heavy metal-contaminated soil using sunflower: A field experiment. *Environmental Research*, 188, 109886. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109886>
- Kastori, R., Plesničar, M., Sakač, Z., Panković, D. & Arsenijević-Maksimović, I. (1998). Effect of excess lead on sunflower growth and photosynthesis. *Journal of Plant Nutrition*, 21(1), 75-85. <https://doi.org/10.1080/01904169809365384>
- Kaur, H., Singh, G., Yeasmin, M., Ramadass, K., Panigrahi, P., Larson, A. & Vinu, A. (2025). Engineered biochar-attapulgit clay composite: A novel slow-release phosphorus fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 520, 165791. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165791>
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M. & Taghavi, M. (2020). Investigating the effect of various surface and chemical modification approaches on corn residue and common reed derived biochar traits. *Applied Soil Research*, 9 (2), 73-86. (in Persian)
- Kumar, D. & Pant, K. K. (2015). Production and characterization of biocrude and biochar obtained from non-edible de-oiled seed cakes hydrothermal conversion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.009>
- Kumar, D., Sinha, N. K., Haokip, I. C., Kumar, J., Wanjari, R. H., Verma, S. & Mishra, R. (2022). Impact of fertilizer consumption on soil health and environmental quality in India. *Indian Journal of Fertilisers*, 18(10), 992-1005.
- Labgairi, K.; Borji, A.; Kaddami, M. & Jourani, A. (2020). Kinetic study of calcium phosphate precipitation

- in the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Ca (OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30°C . *Int. J. Chem. Eng.*, 2893298. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02660>
- Li, J., Yang, D., Zou, W., Feng, X., Wang, R., Zheng, R. & Chen, H. (2024). Mechanistic insights into the synergetic remediation and amendment effects of zeolite/biochar composite on heavy metal-polluted red soil. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 18(9), 114.
- Li, X.W., Li, X.X. & Wang, G.C. (2007). Surface modification of diatomite using polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 102, 140-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>.
- Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X. & Luo, Y. (2017). Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere*, 181, 281-288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.081>
- Limwikran, T., Kheoruenromne, I., Suddhiprakarn, A., Prakongkep, N. & Gilkes, R. J. (2018). Dissolution of K, Ca, and P from biochar grains in tropical soils. *Geoderma*, 312, 139-150. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.022>
- Lindsay, W. L. & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>
- Liu, H., Xu, F., Xie, Y., Wang, C., Zhang, A., Li, L. & Xu, H. (2018). Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 645, 702-709.. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.084>
- Liu, Y., Zhang, R., Pan, B., Qiu, H., Wang, J., Zhang, J. & Peijnenburg, W. J. (2023). Uptake of heavy metals by crops near a mining field: Pathways from roots and leaves. *Chemosphere*, 322, 138215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138215>
- Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Bolan, N., Pei, J. & Wang, H. (2014). Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems & Environmental pollution*, 191, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.010>
- Lu, Y., Li, Y., Liu, D., Ning, Y., Yang, S. & Yang, Z. (2020). Adsorption of benzene vapor on natural silicate clay minerals under different moisture contents and binary mineral mixtures. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 585 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124072>.
- Lyu, H., Tang, J., Cui, M., Gao, B. & Shen, B. (2020). BC/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: synthesis, applications, and mechanisms. *Chemosphere* 246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125609>.
- Malakoti, M. J., Torabi, M. & Tabatabaei, H. (2000). The hazardous effect of Cd and the methods of reducing Cd concentrations in agricultural products. 1st Part. The Technical Bulletin 87. Ministry of Agriculture. *Soil and Water Research Institute. (in Persian)*
- Malehmir chegini, M. & Golchin, A. (2024). Effect of biochar and activated carbon from organic waste on the immobilization of heavy metals (Pb, Zn, Cd) and corn plant growth in contaminated soil. *Journal of Water and Soil*, 38(5), (In Persian). <https://doi.org/10.22067/jsw.2024.89325.1426>
- MalehMir Chegini, M., Golchin, A., Khadem Moghadam Igdelou, N. & Moraveij, K. (2020). The effect of Pyrolysis Temperature and Type of Organic Residues on Physicochemical Properties of Produced Biochar. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 51(3), 575-593. (in Persian). <https://doi.org/10.22059/IJSWR.2019.289906.668332>
- Masebinu, S.O., Akinlabi, E.T., Muzenda, E. & Aboyade, A.O. (2019). A review of BC properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 103, 291-307. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.048>.
- Medha, I., Chandra, S. & Bhattacharya, J. (2023). Elucidating the potential of biochar-bentonite composite and kaolinite-based seed balls for the remediation of coal mining impacted heavy metals contaminated soil. *Sustainability*, 15(17), 12900. <https://doi.org/10.3390/su151712900>
- Murtaza, G., Ahmed, Z., Dai, D. Q., Iqbal, R., Bawazeer, S., Usman, M. & Ali, I. (2022). A review of mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 1035865. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1035865>
- Murtaza, G., Ahmed, Z., Eldin, S. M., Ali, B., Bawazeer, S., Usman, M. & Tariq, A. (2023). Biochar-Soil-Plant interactions: A cross talk for sustainable agriculture under changing climate. *Frontiers in*



- Environmental Science*, 11, 1059449. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1059449>
- Mustafa, A., Holatko, J., Hammerschmiedt, T., Kucerik, J., Kintl, A., Baltazar, T. & Brtnicky, M. (2023). The role of biochar co-pyrolyzed with sawdust and zeolite on soil microbiological and physicochemical attributes, crop agronomic, and ecophysiological performance. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 23(4), 4899-4911. <https://doi.org/10.1007/s42729-023-01428-8>
- Najafi, Z., Golchin, A. & Alamdari, P. (2022). Comparison of the efficiency of different chitosan composites in immobilisation of chromium in contaminated soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 68(11), 1501-1514. <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1909720>
- Natasha, N., Shahid, M., Khalid, S., Bibi, I., Naeem, M. A., Niazi, N. K. & Rinklebe, J. (2022). Influence of biochar on trace element uptake, toxicity and detoxification in plants and associated health risks: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(16), 2803-2843. <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1894064>
- Nelson, D. W. & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, (Vol. 5).
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
- Page, A. L. (1982). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*.
- Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W. & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and soil*, 348, 439-451. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0948-y>
- Peiris, C., Alahakoon, Y. A., Arachchi, U. M., Mlsna, T. E., Gunatilake, S. R., & Zhang, X. (2023). Phosphorus-enriched biochar for the remediation of heavy metal contaminated soil. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100546. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100546>
- Peng, X., Islam, M. S., Li, Q., Fu, Q., Zhu, J. & Hu, H. (2024). Combined Application of Biochar and Calcium Superphosphate Can Effectively Immobilize Cadmium and Reduce Its Uptake by Cabbage. *Agronomy*, 14(11), 2538. <https://doi.org/10.3390/agronomy14112538>
- Persson, I. (2010). Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* 82 (10). 1901–1917. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-10-22>
- Piri, M. & Sepehr, E. (2024). Struvite/biochar composites as recovered phosphorus fertilizers from domestic sewage sludge increased biomass and nutrient uptake of maize. *Journal of Plant Nutrition*, 47(3), 433-447. <https://doi.org/10.1080/01904167.2023.227866>
- Piri, M., Sepehr, E. & Ghavidel, S. Z. (2023). Dosing of leonardite/struvite compounds as phosphorus fertilizers increased biomass and nutrient uptake in a calcareous soil. *Journal of Cleaner Production*, 430, 139723. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139723>
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K. H. & Alizadeh, M. (2021). Contaminated soil amendment by diatomite: chemical fractions of zinc, lead, copper and cadmium. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(5), 1191-1200. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-028720>
- Premarathna, K. S. D., Rajapaksha, A. U., Adassoriya, N., Sarkar, B., Sirimuthu, N. M., Cooray, A. & Vithanage, M. (2019a). Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media. *Journal of environmental management*, 238, 315-322. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.069>
- Premarathna, K.S.D., Upamali, A., Sarkar, B. & Kwon, E.E. (2019b). BC-based engineered composites for sorptive decontamination of water: a review. *Chem. Eng. J.* 372, 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.097>
- Qian, L., Mei, C., Li, T., Luo, W., Liu, W., Chen, M. & Ma, H. (2024). A versatile biochar fertilizer used for adsorption of heavy metals and enhancement of plant growth in metal contaminated soil. *Environmental Technology & Innovation*, 36, 103743. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103743>
- Rahman, M. M., Das, A. K., Sultana, S., Ghosh, P. K., Islam, M. R., Keya, S. S. & Mostofa, M. G. (2023). Biochar potentially enhances maize tolerance to arsenic toxicity by improving physiological and biochemical responses to excessive arsenate. *Biochar*, 5(1), 71. <https://doi.org/10.1007/s42773-023-00270-6>
- Rashid, A., Schutte, B. J., Ulery, A., Deyholos, M. K., Sanogo, S., Lehnhoff, E. A. & Beck, L. (2023). Heavy metal contamination in agricultural soil: environmental pollutants affecting crop health. *Agronomy*, 13(6), 1521. <https://doi.org/10.3390/agronomy13061521>
- Rhoades, J. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 417-435. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14>

- Samani, M., Golchin, A., Alikhani, H. A., Baybordi, A., Sharma, N., Ahlawat, Y. K. & Malik, A. (2025). Soil remediation using modified diatomite: assessing chemical properties, enzymatic reactions and heavy metal immobilization. *International Journal of Environmental Research*, 19(1), 33. <https://doi.org/10.1007/s41742-024-00691-6>
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M. & Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462(1), 59-72. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00307-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00307-0)
- Seddigh, M., Khalili Rad, M. & Ghorbanzadeh, N. (2024). The effect of biochar and hematite on cadmium availability in a paddy soil under flooded and drained conditions, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (11), 1667-1680. (in Persian) <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.365268.669571>
- Sewu, D.D., Lee, D.S., Tran, H.N. & Woo, S.H. (2019). Effect of bentonite-mineral co-pyrolysis with macroalgae on physicochemical property and dye uptake capacity of bentonite/BC composite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 104, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.08.017>
- Shaheen, S. M., Antoniadis, V., Kwon, E., Song, H., Wang, S. L., Hseu, Z. Y. & Rinklebe, J. (2020). Soil contamination by potentially toxic elements and the associated human health risk in geo-and anthropogenic contaminated soils: A case study from the temperate region (Germany) and the arid region (Egypt). *Environmental Pollution*, 262, 114312. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114312>
- Sinha, P., Dube, B., Srivastava, P. & Chatterjee, C. (2006). Alteration in uptake and translocation of essential nutrients in cabbage by excess lead. *Chemosphere*, 65(4), 651-656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.068>
- SIRIM, (1984). Specification of powdered activated carbon MS873: Standardization and Industrial Research Institute Malaysia, Kuala Lumpur.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H. & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource technology*, 246, 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Song, W., & Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>
- Steiner, C. (2016). Considerations in biochar characterization. *Agricultural and environmental applications of biochar: advances and barriers*, 63, 87-100. <https://doi.org/10.2134/agepub2015.01.001>
- Suciu, N. A., De Vivo, R., Rizzati, N. & Capri, E. (2022). Cd content in phosphate fertilizer: Which potential risk for the environment and human health?. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 30, 100392. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100392>
- Sun, Y., Yu, I.K.M., Tsang, D.C.W., Cao, X., Lin, D., Wang, L., Graham, N.J.D., Alessi, D.S., Komárek, M. & Sik, Y., Feng, Y. (2019). Multifunctional iron-biochar composites for the removal of potentially toxic elements, inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater. *Environ. Int.* 124, 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.047>
- Tang, T. & Miller, D. M. (1991). Growth and tissue composition of rice grown in soil treated with inorganic copper, nickel, and arsenic. *Communications in soil science and plant analysis*, 22(19-20), 2037-2045. <https://doi.org/10.1080/00103629109368556>
- Thiebault, T. (2020). Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(14), 1451-1514. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1663065>
- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. Methods of soil analysis: Part 3 *Chemical methods*, 5, 475-490. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16>
- Timofeev, I., Kosheleva, N. & Kasimov, N. (2018). Contamination of soils by potentially toxic elements in the impact zone of tungsten molybdenum ore mine in the Baikal region: A survey and risk assessment. *Science of the total environment*, 642, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.042>
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z. & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191-215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L. & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
- Viotti, P., Marzeddu, S., Antonucci, A., Décima, M. A., Lovascio, P., Tatti, F. & Boni, M. R. (2024). Biochar as alternative material for heavy metal adsorption from groundwaters: lab-scale (column) experiment



- review. *Materials*, 17(4), 809. <https://doi.org/10.3390/ma17040809>
- Vu, T. H. & Gowripalan, N. (2018). Mechanisms of Heavy Metal Immobilisation using Geopolymerisation Techniques A review. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 16. 124- 135. <https://doi.org/10.3151/jact.16.124>
- Wang, K., Peng, N., Sun, J., Lu, G., Chen, M., Deng, F. & Zhong, Y. (2020a). Synthesis of silica-composited biochars from alkali-fused fly ash and agricultural wastes for enhanced adsorption of methylene blue. *Science of the total environment*, 729, 139055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139055>
- Wang, L., Wang, Y., Ma, F., Tankpa, V., Bai, S., Guo, X. & Wang, X. (2019). Mechanisms and reutilization of modified BC used for removal of heavy metals from wastewater: a review. *Sci. Total Environ.* 668, 1298–1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.011>.
- Wang, R., Shafi, M., Ma, J., Zhong, B., Guo, J., Hu, X. & Liu, D. (2018). Effect of amendments on contaminated soil of multiple heavy metals and accumulation of heavy metals in plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), 28695-28704. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2918-x>
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G. & Migliaccio, K. W. (2015). Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource technology*, 175, 391-395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>
- Wang, S., Kwak, J.-H., Islam, M.S., Naeth, M.A., Gamal El-Din, M. & Chang, S.X. (2020b). BC surface complexation and Ni (II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. *Sci. Total Environ.* 712, 136538 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136538>.
- Wang, X., Guo, Z., Hu, Z. & Zhang, J. (2020c). Recent advances in BC application for water and wastewater treatment: a review. *PeerJ*. 8, e9164 <https://doi.org/10.7717/peerj.9164>.
- Wang, Y. Y., You, L. C., Lyu, H. H., Liu, Y. X., He, L. L., Hu, Y. D. & Yang, S. M. (2022). Role of biochar mineral composite amendment on the immobilization of heavy metals for *Brassica chinensis* from naturally contaminated soil. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102622. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102622>
- Xiao, B., Jia, J., Wang, W., Zhang, B., Ming, H., Ma, S. & Zhao, M. (2023). A review on magnetic biochar for the removal of heavy metals from contaminated soils: Preparation, application, and microbial response. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100254>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S. & Saravanan, A. J. B. R. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology reports*, 28, e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- Yang, X., Zhang, S., Ju, M. & Liu, L. (2019b). Preparation and modification of BC materials and their application in soil remediation. *Appl. Sci.* <https://doi.org/10.3390/app9071365>.
- Yang, Xiaodong, Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y.S., Jiang, Y. & Gao, B. (2019a). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chem. Eng. J.* 366, 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.
- Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., Creamer, A.E., Sun, Y. & Yang, L. (2014). Characterization and environmental applications of clay-BC composites. *Chem. Eng. J.* 242, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.062>
- Ye, X., Kang, S., Wang, H., Li, H., Zhang, Y., Wang, G. & Zhao, H. (2015). Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, 289, 210-218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.052>
- Zha, Y., Zhao, L., Niu, T., Yue, E., Wang, X. & Shi, J. (2023). Multi-target element-based screening of maize varieties with low accumulation of heavy metals (HMs) and metalloids: Uptake, transport, and health risks. *Agriculture*, 13(6), 1123. <https://doi.org/10.3390/agriculture13061123>
- Zhang, H., Chen, C., Gray, E. M. & Boyd, S. E. (2017). Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass and Bioenergy*, 105, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.024>
- Zhang, X., Gu, P., Liu, X., Huang, X., Wang, J., Zhang, S. & Ji, J. (2021). Effect of crop straw biochars on the remediation of Cd-contaminated farmland soil by hyperaccumulator *Bidens pilosa* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 219, 112332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112332>
- Zhang, X., Zhao, B., Liu, H., Zhao, Y. & Li, L. (2022). Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>

- Zhang, Y., Xu, X., Cao, L., Ok, Y.S. & Cao, X. (2018). Characterization and quantification of electron donating capacity and its structure dependence in biochar derived from three waste biomasses. *Chemosphere* 211, 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.033>
- Zhao, F., Shan, R., Li, S., Yuan, H. & Chen, Y. (2023). Characterization and Co-adsorption mechanism of magnetic clay-biochar composite for de-risking Cd (II) and methyl orange contaminated water. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(6), 5755. <https://doi.org/10.3390/ijms24065755>
- Zhou, J. M. (2024). The relationship between soil pH and geochemical components. *Environmental Earth Sciences*, 83(13), 402. <https://doi.org/10.1007/s12665-024-11711-1>