

کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن سرب در یک خاک آهکی آلوده طبیعی تیمار شده با بیوچارهای مختلف

چکیده

فعالیت‌های معدن کاوی، موجب ورود و تجمع فلزات سنگین در خاک می‌شود. بیوچار، می‌تواند چنین خاک‌های آلوده‌ای را پاک‌سازی کند. در این پژوهش تأثیر کاربرد ۲ درصد وزنی/وزنی بیوچارهای تهیه‌شده (در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس) از بقایای مختلف بر قابلیت استفاده و سرعت آزاد شدن سرب در خاک آلوده معدن بررسی شد. خاک آهکی لوم‌شنی که از نزدیکی معدن سرب و روی باما واقع در شهر سپاهان شهر نمونه‌برداری شد، با بقایا و بیوچارهای تهیه‌شده از آنها به مدت ۱۲۰ روز خوابانده و سپس مقدار قابل استفاده و سرعت آزاد شدن سرب در خاک شاهد و تیمارها پس از عصاره‌گیری با محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین‌پنتا استیک اسید (DTPA-TEA) در طول مدت ۵۰۴ ساعت اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که پس از تیمار خاک با بیوچارها، سرب قابل استفاده و سرعت آزاد شدن سرب در تیمارها نسبت به شاهد به طور معنی‌داری کاهش یافت. مقایسه ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) نشان داد که معادله‌های الوویچ ساده، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بوده و بنابراین توانایی توصیف سرعت آزاد شدن سرب را در این خاک‌ها داشتند. ضریب $1/\beta$ در معادله الوویچ و b در معادله تابع توانی به ترتیب در دامنه $۰/۲۴۵ - ۰/۲۹۹$ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت و $۱۶۱/۴۷ - ۲۳۷/۱۸$ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت و $۰/۲۴۵ - ۰/۲۹۹$ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت به دست آمد. نتایج مطالعات همبستگی بین سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA و ضرایب معادلات در این پژوهش، نشان داد که ضرایب K_1 ، $1/\beta$ ، b و $a*b$ برای توصیف سرعت آزاد شدن سرب مفیدتر و به واقعیت نزدیک‌تر بودند.

واژه‌های کلیدی: کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب شهری، بقایای گیاهی، بقایای باغی.

Modeling the Kinetic Equations in Describing the Release Rate of Lead in a Naturally Contaminated Calcareous Soil Treated with Different Biochars

ABSTRACT

Mining activities provide a pathway for the entry and accumulation of heavy metals in soil. Utilization of biochars could remediate such contaminated soils. Therefore, in this study, the impact two percent of different wastes and biochars (prepared at temperature of 600 °C) was investigated on the availability and release kinetics of lead in polluted soil. Sandy loam calcareous soil, which was collected near Bama lead and zinc mine located in Sepahan Shahr city, was treated with residues and biochars and incubated for 120 days. Then the availability and release kinetics of lead were measured in control and treatments extracting with diethylenetriaminepentaacetic acid solutions (DTPA-TEA) during 504 hours. Results showed that treating soils with biochars, decreased the bioavailability and release kinetics of Pb significantly in comparison with control. The comparison of the coefficient of explanation (R^2) and the standard error of estimation (SEE) of equations showed that simple Elovich equations, power function and first order equations had the highest coefficient of explanation and the lowest standard error of estimate for control and treated soils. So, these mathematical equations have been useful in explaining the cumulative release and release rate of Pb. Values of $1/\beta$ (derived from the simplified Elovich equation) and b (derived from the power function equation) changed from $161.47 - 237.18 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and $0.245 - 0.299 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectively. Correlation analysis study, between DTPA-Pb with constants illustrated that among the constants, " K_1 ", " $1/\beta$ ", " b ", and " $a*b$ " were better parameters to predict the release kinetics of Pb.

Keywords: urban waste compost, sewage sludge, waste crops, waste products.

مقدمه

خاک پوست زنده سیاره زمین است، به طور خاص، لایه بالایی پوسته را تشکیل می‌دهد و خدمات اکوسیستم آن حیات موجودات زنده را حمایت می‌کند (Bousdra et al., 2023). اما در سال‌های اخیر آلودگی‌های ناشی از گسترش زندگی شهری، فعالیت‌های معدن کاوی و استخراج فلزات گران‌بها، این لایه ظریف را به مخزن بزرگی از فلزات سنگین تبدیل کرده است (Alazzaz et al; 2020). انباشت فلزات سنگین دارای پتانسیل سمیت در خاک می‌تواند عواقب زیانباری بر رشد گیاه و موجودات خاک‌زی داشته باشد و با تخریب خاک، امنیت غذایی و سلامت انسان را در معرض تهدید قرار دهد (Gan et al., 2019; Wan et al., 2020;)

(Feng et al., 2020). آلودگی فلزات سنگین به اقتصاد جهانی آسیب جدی زده است. به گونه‌ای که خسارت آن بیش از ۱۰ میلیارد دلار در سال برآورد می‌شود (He et al., 2015). در حال حاضر، بیش از ۵ میلیون مکان (سطح ۲۰ میلیون هکتار) آلوده به آرسنیک، کادمیم، سرب، کبالت، کروم، جیوه، مس، نیکل، روی و سلنیم در سراسر جهان مشخص شده است (He et al., 2015).

آلودگی فلزات سنگین به اقتصاد جهانی آسیب جدی زده است. به گونه‌ای که خسارت آن بیش از ۱۰ میلیارد دلار در سال برآورد می‌شود (He et al., 2015). در حال حاضر، بیش از ۵ میلیون مکان (سطح ۲۰ میلیون هکتار) آلوده به آرسنیک، کادمیم، سرب، کبالت، کروم، جیوه، مس، نیکل، روی و سلنیم در سراسر جهان مشخص شده است (He et al., 2015).

سرب فلز سنگین بسیار سمی و تجزیه‌ناپذیر است و به میزان ۰/۰۰۲ درصد در پوسته زمین وجود دارد (ATSDR., 2015). سرب دومین فلز سمی پس از آرسنیک به دلیل اثرات سوء آن بر موجودات زنده محسوب می‌شود. این فلز در همه محیط‌های اکولوژیکی به دلیل وجود ذخایر طبیعی آن روی زمین وجود دارد (Pourrut et al., 2011). فرسایش و فعالیتهای آتشفشانی، منابع طبیعی ایجاد آلودگی سرب هستند که به صورت جزئی باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند (Yokel & Delistraty, 2003).

از سوی دیگر، معدن‌کاوی، تولید باتری و صنایع رنگ‌رزی، منابع اصلی آلاینده‌های حاوی سرب هستند (Gunatilake, 2015). این فلز نقش مفیدی در سیستم‌های زیستی ندارد و برای سلامتی گیاهان، جانوران و انسان‌ها خطرناک است (Maestri et al., 2010). مقدار کل فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی می‌تواند معیاری برای سنجش میزان آلودگی و احتمال انتقال آنها به گیاه باشد (Setia et al., 2021). (میزان مجاز سرب کل در خاک‌های کشاورزی، ۳۰۰ - ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (EU, 2002; USPEA, 2002) می‌باشد. بیشترین مقدار مجاز مصرف سرب در غذای انسان ۲۵ میکروگرم بر کیلوگرم وزن بدن در هفته برآورد شده است (Fang et al., 2014). و مقدار ۰/۲ میلی‌گرم آن در یک کیلوگرم ماده خشک غذای بشر قابل قبول است (WHO/FAO., 2007). این فلز به مقدار بسیار کمی در همه محصولات خوراکی وجود دارد و مقدار آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای با کشت محصولات در زمین‌های آلوده به سرب افزایش می‌یابد (Zulfiqar et al., 2019). سرب خصوصیات فیزیکوشیمیایی و ساختار جامعه میکروبی خاک را مختل می‌کند (Akmal & Jianming., 2009). علاوه بر این، سرب بر بسیاری از فعالیت‌های فیزیولوژیکی گیاه زراعی تأثیر سوء گذاشته و منجر به رشد ضعیف و نهایتاً کاهش عملکرد آن می‌شود (Zulfiqar et al., 2019).

توزیع فلزات بین اجزاء جامد در خاک‌های غیرآلوده به خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن بستگی دارد، در حالی که در خاک‌های آلوده تحت تأثیر مقدار فلزات و زمان تماس قرار می‌گیرد (Han & Banin., 2000). به‌عبارت دیگر شدت مسمومیت به سرعت آزاد شدن فلزات پیوندشده با اجزاء خاک از فاز جامد به فاز محلول در مدت‌زمان‌های مشخص بستگی دارد (Moore et al., 2015). فلزات موجود در اجزاء تبدالی و پیوندشده با کربنات‌ها بیشتر متحرک بوده و در ساعات اولیه با سرعت بیشتری وارد فاز محلول می‌شوند، در حالی که فلزات با اکسیدها، مواد آلی و باقیمانده پیوندهای محکم‌تری تشکیل می‌دهند؛ بنابراین به مدت‌زمان بیشتری برای جدا شدن نیاز دارند (Kotoky et al., 2003; Motaghian & Hosseinpur, 2013).

قابلیت استفاده فلزات خاک را می‌توان با روش سرعت آزاد شدن اندازه‌گیری کرد (Kouassi et al., 2019). سرعت آزاد شدن، مقدار فلزات و سرعت جدایش پیوندهای قوی و ضعیف بین فلزات و اجزاء خاک را اندازه‌گیری می‌کند (Fanguero et al., 2005). سرعت آزاد شدن سرب در تعدادی از خاک‌های آهکی با کاربرد عصاره‌گیر DTPA-TEA توسط Bousdra., et al. و Alazzaz et al., 2023 و Li et al., 2019 و Motaghian & Hosseinpur, 2013 گزارش شده است.

یک راه‌حل مفید برای جلوگیری از مشکلات زیست‌محیطی انواع بقایای خام، تبدیل آنها به بیوپلاست می‌باشد. بنابراین تهیه بیوپلاست به‌عنوان راهی جهت کاهش آلودگی فلزات سنگین، نه تنها مسائل مرتبط با بقایا و فضولات (Cimo et al., 2014) را حل می‌کند، بلکه از آلودگی بقایا و فضولات و انتشار آنها در محیط جلوگیری می‌کند، بنابراین محیط زیست را محافظت می‌کند (Cuixia et al., 2020). بررسی تأثیر بیوپلاست بر خصوصیات مختلف خاک به‌صورت گسترده موضوع بسیاری از تحقیقات بوده است. اخیراً تلاش‌های زیادی صورت گرفته است تا توانایی بیوپلاست را به‌عنوان جاذب انواع آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی ارزیابی کند

(Beesley et al., 2010; Inyang et al., 2012; Yao et al., 2012). بیوچار یک نوع ترکیب آلی فرآوری شده حاوی کربن است که عمدتاً از بقایای ارزان قیمت تحت شرایط کمبود اکسیژن تولید و پتانسیل بالایی در کشاورزی و کاربردهای محیط زیستی دارد. علاوه بر این، بیوچار با داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه بالا، منافذ ریز زیاد و گروه‌های عامل فراوان به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه و مفید در نظر گرفته می‌شود و به صورت گسترده در پالایش آب و خاک آلوده استفاده می‌شود (Bousdra, et al., 2023; Yang et al., 2018).

با توجه به اینکه تنش‌های ناشی از فلزات سنگین در محیط زیست در حال افزایش است، آگاهی از روش‌های نوین مورد استفاده برای مدیریت و کنترل آلودگی‌ها و اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در کشورهای در حال توسعه با روش‌های کم‌هزینه یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر به شمار می‌آید؛ مطالعه سرعت آزاد شدن سرب می‌تواند اطلاعات مفیدی درباره تحرک سرب به‌منظور قابلیت دسترسی آن به ما بدهد. اگرچه مطالعات محدودی در مورد سرعت آزاد شدن سرب در خاک‌های آلوده صورت گرفته است، اما تاکنون مطالعه‌ای در مورد تأثیر انواع مختلف بقایای خام (کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب، باگاس نیشکر، بقایای کلزا، پوست سبز گردو و پوست سبز بادام) و بیوچار تهیه‌شده از آنها بر میزان و سرعت آزاد شدن سرب در خاک‌های آلوده صورت نگرفته است. هدف اصلی این پژوهش، به دست آوردن درک بهتر از میزان فراهمی و مقدار سرب آزادشده در خاک‌های تیمارشده با بقایای خام و بیوچارهای تهیه‌شده از آنها بود. (کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب، باگاس نیشکر، بقایای کلزا، پوست سبز گردو و پوست سبز بادام) و بیوچار تهیه‌شده از آنها بر قابلیت استفاده، سرعت و میزان آزاد شدن سرب در یک خاک آلوده طبیعی بود. بنابراین، این تحقیق، با هدف بررسی تأثیر بقایای خام و بیوچارهای تهیه‌شده از آنها به مدت ۱۲۰ روز بر قابلیت استفاده و آزادسازی سرب از خاک در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی انجام گرفت.

در این مطالعه، فرضیه‌های صفر زیر مورد بررسی و آزمون قرار گرفت:

اثر انواع مختلف بقایا و بیوچارهای تولیدشده از آنها بر قابلیت استفاده سرب تفاوتی ندارد.

اثر انواع مختلف بقایا و بیوچارهای تولیدشده از آنها بر سرعت آزاد شدن سرب تفاوتی ندارد.

پیشینه پژوهش

Alazzaz et al. (2023). گزارش کردند که کاربرد ۲ درصد بیوچار تهیه‌شده از بقایای درخت خرما در دمای ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس در خاک آلوده به ۳۷۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب در اطراف معدن طلا موجب کاهش مقدار سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA شد. به گونه‌ای که مقدار سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA از ۲۳/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۲۱/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک تیمارشده با ۲ درصد بیوچار تهیه‌شده از بقایای درخت خرما در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس رسید. (AL-Huqail, (2022) بیوچار تهیه‌شده از استخوان گاو و بقایای ذرت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در سطوح ۰، ۲ و ۴ درصد (وزنی - وزنی) به ۵۰۰ گرم از نمونه خاک آهکی آلوده به ۴۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب افزود و به مدت ۱۰۰ روز در شرایط آزمایشگاهی انکوباسیون کرد. او بیان کرد که بیوچارها با تشکیل رسوب، کمپلکس و تبادل یونی و محدود کردن تحرک و قابلیت استفاده سرب، سرعت آزاد شدن آن را در خاک‌های تیمارشده کاهش دادند. (Ding et al. (2022) گزارش کردند که بیوچار با داشتن گروه‌های شیمیایی مؤثر همانند کربوکسیل و هیدروکسیل قادر به واکنش با سرب و کاهش سرعت آزاد شدن آن در محلول می‌باشد. (Penido et al. (2019). با اضافه کردن لجن فاضلاب، بیوچار لجن فاضلاب و بیوچار چوب و مخلوط بیوچار و لجن فاضلاب به خاک آلوده اثر آنها را در مدت ۴ هفته بررسی کردند.

نتایج کار آنها نشان داد کاربرد بیوپچار باعث کاهش زیست فراهمی سرب در خاک آلوده شد. بیوپچار در مطالعه (2018) Ahmad et al.، به طور معنی داری جزء تبادلی و پیوندشده با کربنات‌ها را به اجزاء پایدارتر منتقل کرد.

روش‌شناسی پژوهش

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

خاک مورد استفاده در این پژوهش از نزدیک معادن سرب و روی در منطقه سپاهان‌شهر واقع در جنوب شهر اصفهان و در شمال جاده اصفهان- شیراز برداشته شد. این منطقه، حد فاصل طول‌های جغرافیایی ۵۱ درجه، ۴۰ دقیقه و ۳۸ ثانیه و ۵۱ درجه، ۳۵ دقیقه و ۲۴ ثانیه شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۳۳ درجه، ۳۰ دقیقه و ۷۹ ثانیه و ۳۲ درجه، ۳۳ دقیقه و ۴۷ ثانیه شمالی قرار دارد. در قسمت‌های جنوبی اراضی منطقه مسکونی سپاهان‌شهر، معدن دولتی باما و چند معدن خصوصی دیگر وجود دارد که غنی از رگه‌های سرب و روی می‌باشند و از سال‌های قبل (۱۳۳۴)، فرآیند استخراج از آنها شروع شده و تاکنون ادامه دارد. در این منطقه سطحی با ابعاد ۲ در ۲ متر در فاصله ۳ کیلومتری معدن انتخاب شد. از این سطح ۵ نمونه به صورت تصادفی از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متر برداشت شد. این نمونه‌ها با هم مخلوط و به عنوان نمونه‌نهایی خاک در نظر گرفته شد. نمونه خاک پس از هواخشک کردن و کوبیدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد، بافت خاک به روش هیدرومتر (Gee & Bauder, 1986)، pH خاک در سوسپانسیون دو به یک آب به خاک (Cui et al., 2019)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره دو به یک آب به خاک (Rhoades, 1996)، کلسیم کربنات معادل به روش تیتراسیون برگشتی (Loppert & Suarez, 1996)، گنجایش تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در pH برابر با ۷ (Sumner & Miller, 1996)، ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (Nelson & Sommers, 1996)، تعیین شد. مقدار سرب کل با استفاده از اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) و مقدار سرب قابل استفاده با روش DTPA-TEA (Lindsay & Norvell, 1978) عصاره‌گیری شد.

اعمال تیمارها و اجرای آزمایش

برای دستیابی به اهداف مورد نظر در این پژوهش، آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی دارای ۱۵ تیمار شامل نمونه‌خاک بدون بیوپچار (شاهد) و خاک تیمار شده با ۷ نوع ماده خام و ۷ نوع بیوپچار در ۳ تکرار در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. بیوپچارهای تهیه شده را به مقدار ۲ درصد وزنی/وزنی به ۲۵۰ گرم از خاک آلوده افزوده و رطوبت نمونه‌های خاک تیمار شده و شاهد را به ۷۰ درصد رطوبت مزرعه رسانده و به مدت ۱۲۰ روز در انکوباتور قرار داده شد. در طول مدت انکوباسیون، رطوبت خاک‌ها با وزن کردن نمونه‌ها و افزودن آب مقطر ثابت نگه داشته شد.

اندازه‌گیری سرعت آزاد شدن و قابلیت استفاده سرب

پس از پایان زمان انکوباسیون، نمونه‌ای از هر یک از تیمارها برداشته شد. در این نمونه‌ها سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA (با استفاده از ۰/۰۰۵ مولار DTPA + ۰/۰۱ مولار $CaCl_2$ + ۰/۱ مولار TEA و نسبت ۱:۲ خاک - عصاره‌گیر همراه با ۱۲۰ دقیقه تکان دادن) اندازه‌گیری شد (Lindsay & Norvell, 1978).

سرعت آزاد شدن سرب از روش عصاره‌گیری متوالی (Successive) و با استفاده از محلول DTPA-TEA انجام شد. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی به هر محلول عصاره‌گیر ۷ قطره تولوئن اضافه شد. برای مطالعه آزاد شدن سرب، ۱ گرم خاک از نمونه‌ها همراه با ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره DTPA-TEA (نسبت ۱ به ۱۰) در سه تکرار در لوله سانتریفوژ ریخته و نمونه‌ها ۱۵ دقیقه قبل و ۱۵ دقیقه پس از انکوباسیون به وسیله دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شدند. خاک‌ها در زمان‌های ۲، ۴، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۶۸، ۳۳۶ و ۵۰۴ ساعت پس از افزودن محلول، عصاره‌گیری شدند. پس از سانتریفوژ کردن، محلول صاف رویی جدا و مجدداً عصاره‌گیر به آن افزوده و بعد از تکان دادن به انکوباتور منتقل شدند و در نهایت غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

(Motaghian & Hosseinpour, 2013). پس از انجام آزمایش و جمع‌آوری داده‌ها، معادلات تابع نمایی، انتشار پارابولیکی و الویج (Havlin et al., 1985) بر داده‌های تجمعی آزادشدن سرب برآزش (جدول ۱) و بر اساس ضریب تشخیص R^2 و خطای استاندارد بهترین مدل‌ها برای توصیف آزادشدن انتخاب و ضرایب این معادلات برآورد شد. خطای استاندارد برآورد با استفاده از معادله زیر یک تعیین می‌شود.

$$SEE = \left[\frac{\sum(X - X^*)^2}{n - 2} \right]^{0.5} \quad (1)$$

در این معادله X و X^* به ترتیب مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده سرب در زمان t و n تعداد مشاهدات می‌باشند.

جدول ۱. معادلات سینتیکی مورد استفاده در این پژوهش.

منبع	مدل	معادله
(Martin & Sparks, 1983)	$(M_0 - M_t) = a - K_0 t$	واکنش مرتبه صفر
(Martin & Sparks, 1983)	$\ln(M_0 - M_t) = a - K_1 t$	واکنش مرتبه اول
(Havlin et al., 1985)	$M_t = a + R t^{0.5}$	انتشار پارابولیکی
(Havlin et al., 1985)	$M_t = ab^t$	تابع توانی
(Havlin et al., 1985)	$M_t = a + 1/blnt$	الویج ساده

Pb_0 : مقدار عنصر آزاد شده ($mg\ kg^{-1}$) پس از ۵۰۴ ساعت،
 Pb_t : مقدار عنصر آزاد شده ($mg\ kg^{-1}$) در زمان t .
 R, K_1, K_0, b و $1/b$ ضرایب معادله‌ها.

تجزیه و تحلیل آماری

به منظور بررسی نتایج حاصل از داده‌های به دست آمده در این تحقیق، ابتدا فرضیات تجزیه واریانس شامل همگن بودن واریانس خطا و توزیع نرمال باقیمانده‌ها بررسی شد. همچنین با در نظر گرفتن شاهد و همه تیمارها، آنالیز به صورت طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Statistica انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

تهیه بیوچارها

کمپوست زباله شهری از کارخانه تولید کمپوست زباله شهری شهر اصفهان و باگاس نی‌شکر از یکی از مجتمع‌های تولید نی‌شکر استان خوزستان تهیه شد و پوست سبز گردو و پوست سبز بادام به ترتیب از محصول برداشت شده درختان گردو و بادام باغ‌های استان چهارمحال و بختیاری فراهم گردید، بقایای کلزا از مزارع برداشت شده استان چهارمحال و بختیاری جمع‌آوری شد و دو نمونه لجن فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرکرد و تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب اصفهان تهیه گردید، بقایا به ذرات ریزی پودر شده و با توجه به میزان شوری برخی بقایا (پوست سبز گردو، پوست سبز بادام، بقایای کلزا و کمپوست زباله شهری اصفهان) و ضرورت کاهش EC آنها، چندین بار با آب مقطر شسته شده و به مدت یک هفته متوالی هواخشک گردیدند.

برای تهیه بیوچارها از کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب، باگاس نی‌شکر، بقایای کلزا، پوست سبز گردو و پوست سبز بادام استفاده شد. ابتدا، بقایای خام به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آن خشک شد، ظروف استوانه‌ای فلزی درپوش‌دار مخصوص گرماکافت با ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲/۵۴ سانتی‌متر از بقایا پر شد. به منظور برقراری فشار محدود اکسیژن پیرامون بقایای داخل ظروف، چند سوراخ روی دیواره‌های خارجی ظروف تعبیه شد. سپس درپوش ظروف محکم بسته شد و در کوره الکتریکی که با شدت گرمادهی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تنظیم شده بود، به مدت دو ساعت (Han et

al., 2016) قرار داده شد. پس از سپری شدن این مدت، بیوچارها از کوره خارج و در دسیکاتور قرار داده شد تا عمل سرد شدن بیوچارها صورت پذیرد. پس از سرد شدن، بیوچارها خرد شده و از الک ۱ میلی متری عبور داده و برای آنالیز ذخیره شد. ویژگی‌هایی نظیر pH و قابلیت هدایت الکتریکی بیوچارها در عصاره ۲۰ به ۱ آب به بیوچار (Cui et al., 2019) تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در pH برابر با ۷ (Sumner & Miller, 1996) اندازه‌گیری گردید. مقادیر کل سرب با استفاده از اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) تعیین شد. سطح ویژه با روش BET (Brunauer-Emmett-Teller; BET) (Brunauer et al., 1938) ، کربن با دستگاه آنالیزگر CHNSO (Uchimiya et al., 2011) تعیین شد. سرب قابل استفاده با روش DTPA-TEA (Lindsay & Norvell, 1978) تعیین شد. غلظت فلز سرب در عصاره توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrometer; AAS) اندازه‌گیری گردید.

یافته‌های پژوهش

ویژگی‌های خاک، بقایای خام و بیوچارهای مورد مطالعه

مقدار کل سرب در خاک ۱۶۵۷/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار سرب قابل استفاده ۷۵/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. خاک اولیه دارای pH قلیایی (۸/۱۶) و قابلیت هدایت الکتریکی ۰/۲۱ دسی‌زیمنس بر متر بوده و شور نبود. بافت خاک لوم‌شنی (Sandy Loam) و دارای ۶۲/۷ درصد شن، ۱۹/۳ درصد سیلت و ۱۸ درصد رس و همچنین ۱۹/۳۵ درصد کربنات کلسیم معادل بود. مقدار ماده آلی خاک ۰/۱۷ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی آن ۹/۱۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم بود. نتایج تجزیه شیمیایی خاک، بقایای خام و بیوچارهای تهیه شده از آنها در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که pH بقایای خام، اسیدی و pH بیوچارها قلیایی بود. قابلیت هدایت الکتریکی بقایا و بیوچارها به ترتیب از ۱/۶ تا ۳/۰۷ و ۲/۰۴ تا ۳/۹۴ دسی‌زیمنس بر متر تغییر داشت. سطح ویژه بقایا و بیوچارها به ترتیب از ۰/۸۵ تا ۵۴/۶۸ و ۳/۸۳ تا ۳۳۴/۳۶ مترمربع بر گرم بود.

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های خاک، بقایا و بیوچارها

ویژگی	pH	EC (dS.m ⁻¹)	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	سرب کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
بقایای خام				
پوست گردو	۵/۶۳	۳/۰۷	۵۴/۶۸	۲/۲۵
پوست بادام	۵/۱۲	۲/۸۸	۳۲/۸۱	۳/۴۶
باگاس نی‌شکر	۶/۴۳	۲/۷۲	۵/۹۶	۲/۸۵
بقایای کلزا	۶/۲۷	۲/۴۲	۴/۹۸	۳/۲۳
کمیپوست زباله شهری اصفهان	۶/۷۶	۲/۵۱	۱/۸۹	۵۵/۶
لجن فاضلاب شهرکرد	۶/۴۰	۱/۹۵	۱/۵۹	۶۹/۵۸
لجن فاضلاب اصفهان	۶/۳۵	۱/۶۰	۰/۸۵	۷۶/۱۲
بیوچار				
پوست گردو	۱۱/۷۳	۳/۹۴	۳۳۴/۳۶	۶/۴۸
پوست بادام	۱۰/۳۲	۳/۵۰	۱۵۸/۱۸	۵/۶۴
باگاس نی‌شکر	۹/۹۴	۳/۴۱	۴۲/۵۶	۵/۲۰
بقایای کلزا	۸/۷۵	۲/۹۵	۲۹/۳۹	۵/۹۷
کمیپوست زباله شهری اصفهان	۹/۵۱	۳/۲۷	۲۰/۲۰	۱۰۲/۹۴
لجن فاضلاب شهرکرد	۸/۱۳	۲/۱۹	۱۲/۵۴	۱۳۰/۲۷
لجن فاضلاب اصفهان	۷/۹۰	۲/۰۴	۳/۸۳	۱۳۳/۵۴
خاک	۸/۱۶	۰/۲۱	—	۱۶۵۷/۵

pH و EC با نسبت ۲۰ به ۱ آب به بیوچار عصاره‌گیری گردید.

بحث

سرب قابل استفاده

نتایج آنالیز تجزیه واریانس یک طرفه نشان داد که اثر نوع بیوپچار مورد استفاده بر مقدار سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA معنی‌دار ($p < 0.01$) بود (جدول ۳). همچنین نتایج به‌دست آمده نشان داد که نوع بیوپچار (۹۵/۳۳ درصد) عامل مؤثری بر تغییرات مقدار سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA بود.

جدول ۳. نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر نوع بیوپچار مورد استفاده بر سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA

منبع تغییر	نوع بیوپچار	خطا	ضریب تغییرات (درصد)	R ²
درجه آزادی	۱۴	۳۰	-----	-----
سرب قابل استفاده	** (۹۵/۳۳) ۴۷۰	۱۰/۷ (۴/۶۷)	۳/۲۳	۹۵/۳

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد.

بر اساس آزمون دانکن، تفاوت بین سرب قابل استفاده در انواع مختلف بقایای خام و بیوپچارهای تهیه‌شده معنی‌دار بود ($p < 0.05$). کاربرد بقایای خام کمپوست زباله شهری اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و لجن فاضلاب اصفهان، سرب قابل استفاده را به ترتیب ۸/۴۰، ۸/۴۳ و ۸/۷۴ درصد نسبت به شاهد افزایش داد. کاربرد بقایای خام کلزا، باگاس نی‌شکر، پوست بادام و پوست گردو، سرب قابل استفاده را به ترتیب ۶/۱۵، ۶/۳۱، ۷/۲۳ و ۱۴/۴۳ درصد نسبت به خاک شاهد کاهش داد. سرب قابل استفاده در خاک تیمار شده با بیوپچارهای لجن فاضلاب اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و کمپوست زباله شهری اصفهان به ترتیب ۲۷/۸۰، ۲۷/۹۸ و ۲۸/۷۳ درصد نسبت به شاهد کاهش یافت. همچنین سرب قابل استفاده در خاک‌های تیمار شده با بیوپچار تهیه‌شده از بقایای گیاهی کلزا و باگاس نی‌شکر، به ترتیب ۳۱/۲۵ و ۳۲/۰۳ درصد و در خاک‌های تیمار شده با بیوپچار تهیه‌شده از پوست بادام و پوست گردو به ترتیب ۳۷/۶۸ و ۴۱/۵۸ درصد نسبت به شاهد کاهش داشت (شکل ۱).

در پژوهش Alazzaz et al., (2023)، کاربرد دو درصد بیوپچار تهیه‌شده از بقایای درخت خرما در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در خاک آلوده اطراف معدن طلا، سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA را ۱۹/۱ درصد کاهش داد. بر اساس نتایج، بیوپچارهای تهیه‌شده از برگ گردو در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در پژوهش Kabiri et al., (2020) و بیوپچارهای تهیه‌شده از لجن فاضلاب در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در مطالعه خائفی و همکاران (۱۳۹۹) ظرفیت تبادل کاتیونی، گروه‌های عاملی سطحی، pH و سطح ویژه بالاتر بیوپچارها موجب توزیع مجدد جزءبندی و کاهش قابلیت استفاده سرب در خاک شد.

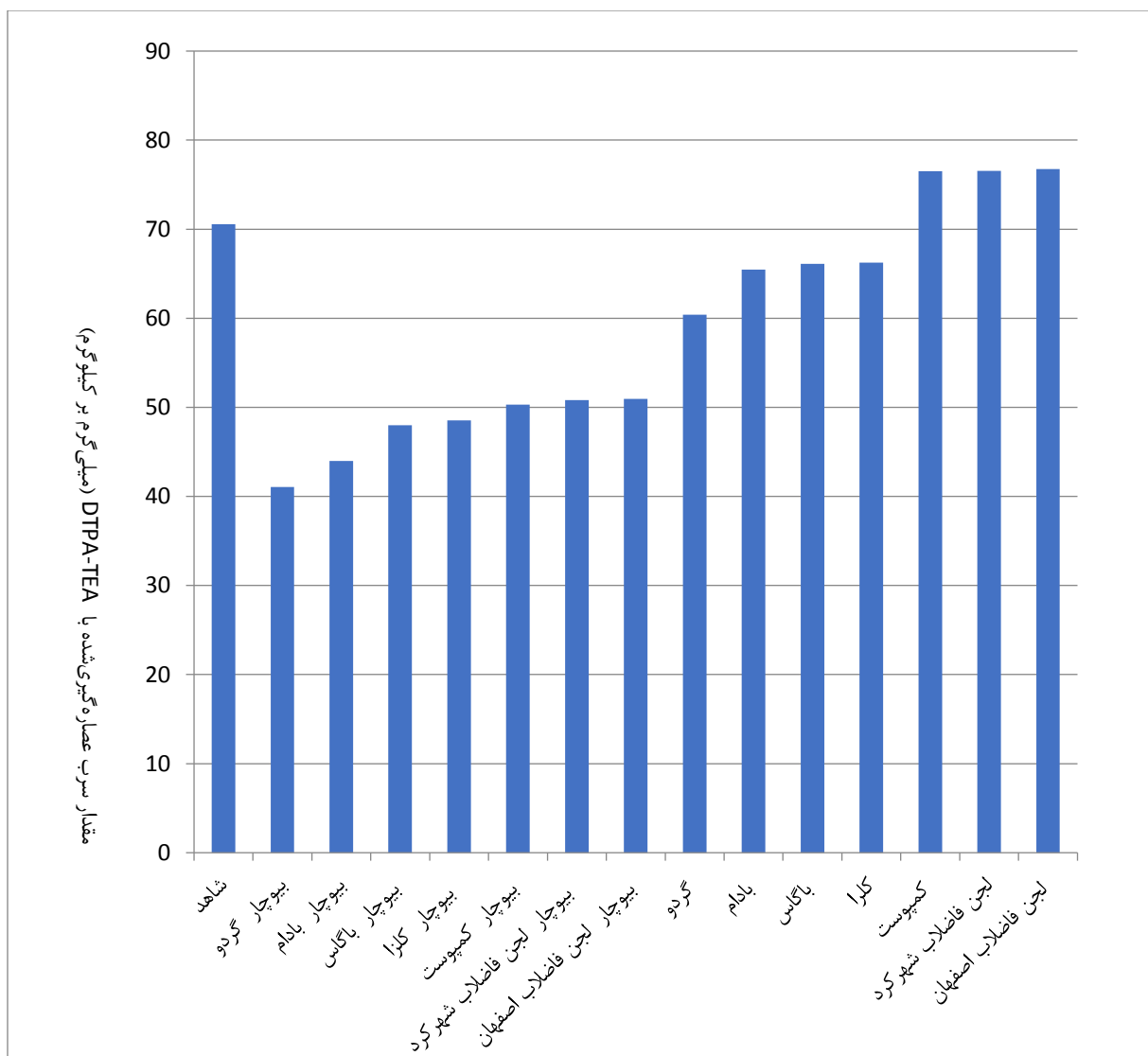
سرعت آزاد شدن سرب

نتایج تجزیه واریانس یک طرفه نشان داد که اثر نوع بیوپچار بر مقدار سرب تجمعی آزاد شده معنی‌دار بود ($p < 0.01$) (جدول ۴). همچنین نتایج به‌دست آمده نشان داد که نوع بیوپچار (۹۹/۰ درصد) عامل مؤثری بر تغییرات مقدار سرب آزاد شده بود.

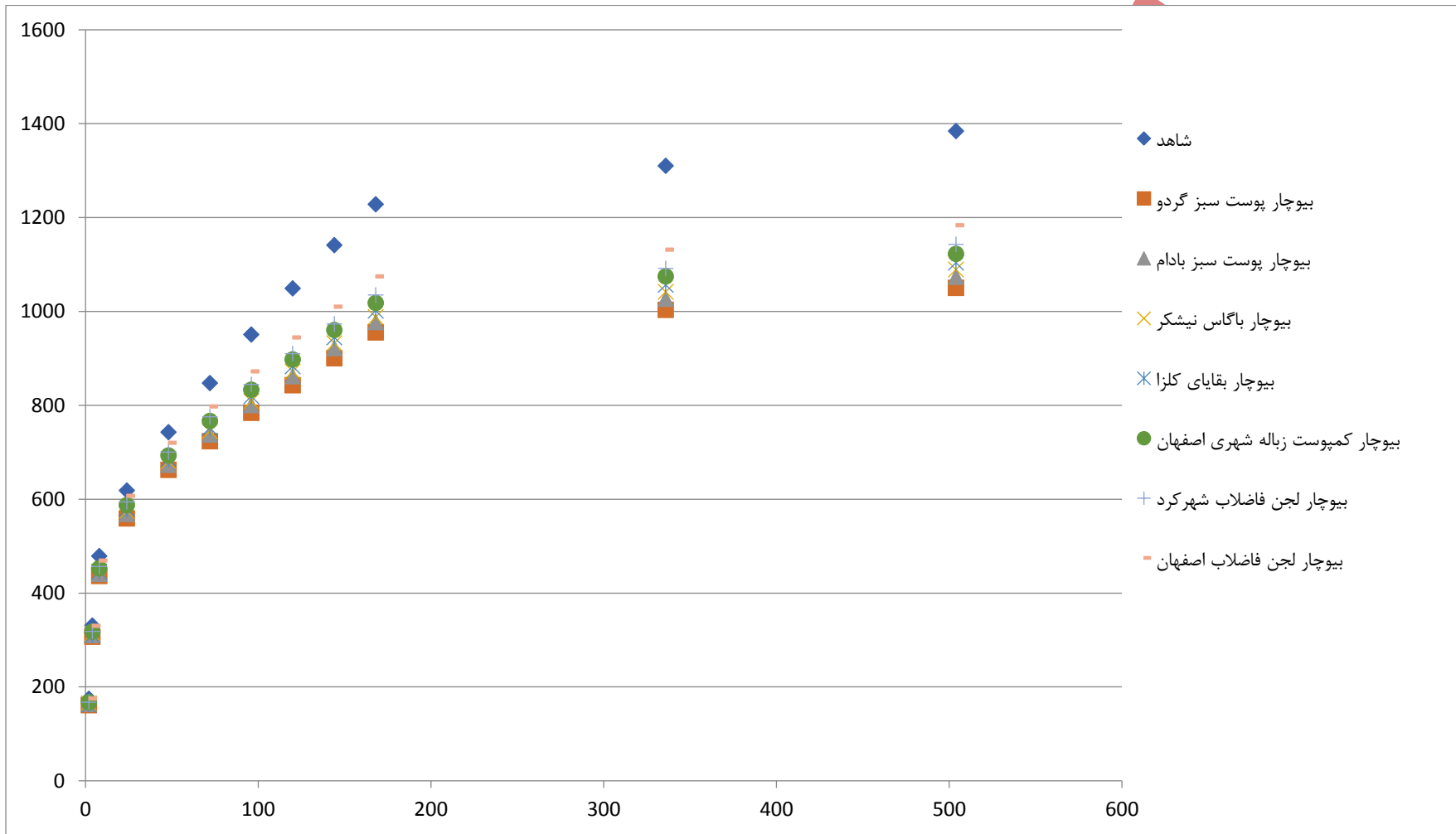
جدول ۴. نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر نوع بیوپچار مورد استفاده بر مقدار تجمعی سرب آزاد شده

منبع تغییر	نوع بیوپچار	خطا	ضریب تغییرات (درصد)	R ²
درجه آزادی	۳۰	۱۴	---	---
مقدار تجمعی سرب آزاد شده	** (۹۹/۰) ۷۲۷۲۰	۳۴۴ (۱/۰)	۱/۴۷	۹۸/۹۹

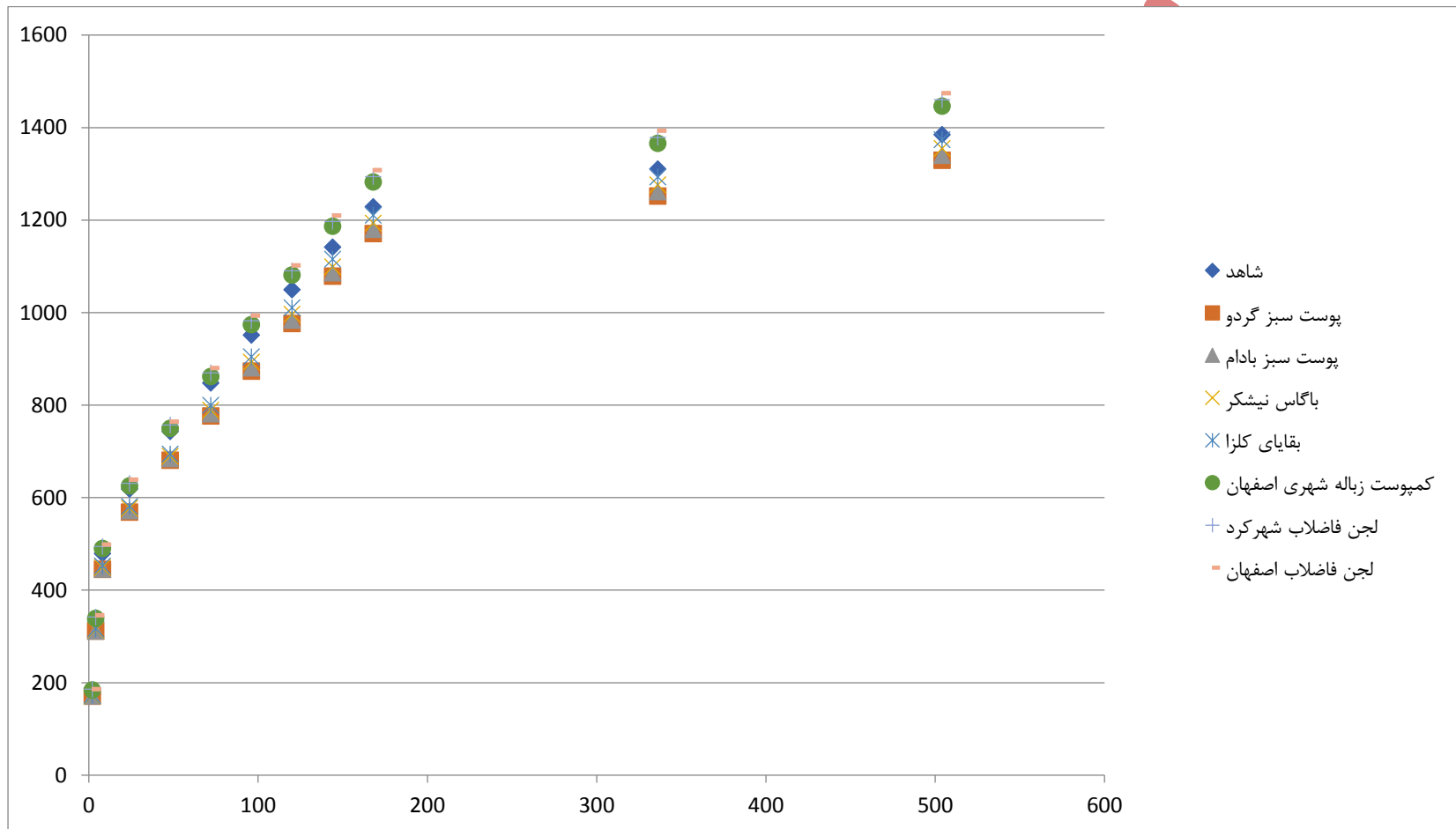
** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد.



شکل ۱. مقدار سرب عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA در خاک شاهد و تیمارها ۱۲۰ روز پس از انکوباسیون نمونه‌ها.



شکل ۲. الگوی آزادشدن سرب تحت تأثیر تیمارهای بیوچارها در مدت ۵۰۴ ساعت (الف).



شکل ۰۲. الگوی آزاد شدن سرب تحت تأثیر تیمارهای بیوجارها در مدت ۵۰۴ ساعت (ب).

مقدار تجمعی سرب آزاد شده در تیمارهای مختلف به عنوان تابعی از زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی آزاد شدن سرب در همه تیمارها مشابه و شامل یک مرحله سریع (زمان‌های اولیه) و مرحله بلندمدت آهسته (شیب کند نمودار) بود. الگوی آزاد شدن سرب در همه تیمارها یکسان بود و در ابتدا دارای شیب تند و در ادامه با شیب ملایم ادامه پیدا کرد و تفاوت آنها در مقدار آزاد سازی سرب توسط تیمارهای مختلف بود. آزاد شدن سریع ابتدایی سرب در تیمارهای مختلف نشان‌دهنده آزاد شدن این فلز از شکل‌های محلول و تبادل می‌باشد و آزاد شدن آهسته آن در ادامه بیانگر رها شدن سرب از مکان‌های با انرژی بیشتر و شکل‌های غیر تبادل (شکل‌های پیوند شده با ماده آلی، پیوند شده با کربنات‌ها یا پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز) می‌باشد (Kabata-Pendias, & Pendias, 1992). تغییرات حاصل از میزان سرب آزاد شده در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد نشان‌دهنده تأثیر مثبت بیوچارهای به کار رفته در این تحقیق می‌باشد. بیشترین مقدار تجمعی سرب آزاد شده مربوط به خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان (۱۴۷۴/۳۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمترین مقدار تجمعی سرب آزاد شده مربوط به خاک تیمار شده با بیوچار پوست سبز گردو (۱۰۵۰/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (جدول ۵). مقدار تجمعی سرب آزاد شده به طور معنی‌داری در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان (۱۴۷۴/۳۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، لجن فاضلاب شهرکرد (۱۴۵۹/۸۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمپوست زباله شهری اصفهان (۱۴۴۶/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر از خاک شاهد (۱۳۸۴/۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود ($p < 0.05$). در حالی که مقدار تجمعی سرب آزاد شده در خاک تیمار شده با باگاس نی‌شکر و بقایای کلزا، تفاوت معنی‌داری با خاک شاهد نداشت ($p > 0.05$). مقدار سرب آزاد شده در خاک تیمار شده با پوست سبز بادام و پوست سبز گردو (به ترتیب ۱۳۴۰/۱۱ و ۱۳۲۸/۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کاهش معنی‌داری با خاک شاهد (۱۳۸۴/۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) داشت ($p < 0.05$) (جدول ۵). مقدار تجمعی سرب آزاد شده در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و کمپوست زباله شهری اصفهان به ترتیب ۶/۵، ۵/۴ و ۴/۴ درصد افزایش و در خاک تیمار شده با بقایای کلزا، باگاس نی‌شکر، پوست سبز بادام و پوست سبز گردو به ترتیب ۰/۷، ۲/۱، ۳/۲ و ۴/۰ درصد کاهش داشت. همچنین خاک تیمار شده با بیوچار لجن فاضلاب اصفهان، بیوچار لجن فاضلاب شهرکرد و بیوچار کمپوست زباله شهری اصفهان مقدار تجمعی سرب آزاد شده را به ترتیب ۱۴/۵، ۱۷/۴ و ۱۸/۹ درصد کاهش داد. تیمار خاک با بیوچارهای تهیه شده از بقایای گیاهی باگاس نی‌شکر و بقایای کلزا و بقایای باغی پوست سبز بادام و پوست سبز گردو مقدار تجمعی سرب آزاد شده را به ترتیب ۲۰/۲، ۲۱/۳، ۲۲/۴ و ۲۴/۱ درصد کاهش داد. بنابراین بیوچارهای تهیه شده از بقایای گیاهی و باغی نسبت به بیوچارهای تهیه شده از لجن فاضلاب و کمپوست زباله شهری، تأثیر بیشتری بر کاهش مقدار تجمعی سرب آزاد شده داشتند.

Shahid et al. (2014) گزارش کرد که محلول DTPA-TEA با سرب موجود در خاک کمپلکس سطحی تشکیل داده و عصاره‌گیری می‌کند (Rafique et al. (2020); Chen et al (2020); Matsumoto et al. (2015) و Alazzaz et al. (2023) گزارش کردند که بیوچار از طریق مکانیسم‌هایی همانند رسوب سطحی، هم‌رسوبی و جذب (از طریق تبادل الکتروستاتیک، کمپلکس سطحی و کئوردیناسیون الکترون‌های π) موجب غیر متحرک شدن فلزات سنگین می‌شود.

جدول ۵. مقایسه میانگین مقادیر تجمعی سرب آزادشده (میلی گرم بر کیلوگرم) در تیمارهای مختلف

مقدار تجمعی سرب آزادشده (میلی گرم بر کیلوگرم)	تیمار	
۱۳۸۴/۴۹ B	شاهد	
۱۳۲۸/۹۳ C	پوست سبز گردو	بقایای خام
۱۳۴۰/۱۱ C	پوست سبز بادام	
۱۳۵۴/۸۸ BC	باگاس نی شکر	
۱۳۷۳/۵۹ B	بقایای کلزا	
۱۴۴۶/۰ A	کمپوست زباله شهری اصفهان	
۱۴۵۹/۸۷ A	لجن فاضلاب شهرکرد	
۱۴۷۴/۳۲ A	لجن فاضلاب اصفهان	
۱۰۵۰/۴ H	پوست سبز گردو	بیوچار
۱۰۷۴/۰۴ HG	پوست سبز بادام	
۱۰۸۹/۱۷ G	باگاس نی شکر	
۱۱۰۴/۲۳ GF	بقایای کلزا	
۱۱۲۲/۶۸ FE	کمپوست زباله شهری اصفهان	
۱۱۴۳ E	لجن فاضلاب شهرکرد	
۱۱۸۳/۴۸ D	لجن فاضلاب اصفهان	

هر داده مقدار میانگین ۳

تکرار هر تیمار \pm خطای استاندارد است. حروف بزرگ متفاوت، نشان دهنده تفاوت معنی دار میانگین تیمارها نسبت به شاهد، با روش دانکن در سطح احتمال ۵ درصد است.

نتایج برازش معادله‌های سینتیکی بر داده‌های تجمعی آزادشدن سرب در خاک‌های شاهد و تیمار شده ۴ ماه پس از خوابانیدن در جدول ۸ نشان داده شده است. این مدل‌های آماری با آنالیز رگرسیون حداقل مربعات آزموده می‌شود تا بهترین معادله که آزادسازی سرب از خاک را توصیف می‌کند، مشخص شود. ضریب تبیین (R^2) با رگرسیون حداقل مربعات مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده به دست می‌آید. در بین مدل‌های مختلف مدلی که بیشترین ضریب همبستگی (R^2) و کمترین خطای استاندارد برآورد (SEE) را داشته باشد، به عنوان مدل برتر انتخاب می‌گردد.

مقایسه ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) نشان داد که معادله‌های الوویچ ساده، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بودند و بنابراین توانایی توصیف سرعت آزادشدن سرب را در این خاک‌ها داشتند (جدول ۶). به دلیل ضریب همبستگی بالا (R^2) و خطای استاندارد پایین (SEE)، معادلات مرتبه اول، الوویچ ساده و تابع توانی به خوبی قادر به توصیف داده‌ها بودند. عملکرد خوب معادله تابع توانی ممکن است ناشی از تبدیل لگاریتمی باشد که حساسیت داده‌های آزمایشگاهی را به حداقل می‌رساند (Pavlatou & Polyzopoulos, 1988). با توجه به اینکه سرعت آزادشدن سرب از معادلات تابع توانی و مرتبه اول پیروی می‌کند، به نظر می‌رسد آزادشدن سرب تحت تأثیر فرآیند پخشیدگی است. (Havlin et al. (1985، نشان دادند که معادله تابع توانی بیانگر کنترل فرآیند پخشیدگی است.

همچنین در پژوهش‌های دیگر، گزارش شده است که در خاک‌هایی که سرعت آزادشدن فلز از معادلات مرتبه اول و پخشیدگی پارابولی پیروی می‌کند، آزادشدن فلز از فرآیند پخشیدگی پیروی می‌کند (Jones et al. 2004; Jopony & Young., 1987). ضریب

b در معادله مرتبه اول شیب خط و ضریب سرعت آزاد شدن سرب بوده و در این مطالعه، $0/0082$ تا $0/0090$ میلی گرم بر کیلوگرم بر ساعت متغیر بود (جدول ۷).

Li et al., 2013 معادله تابع توانی را به عنوان بهترین معادله در توصیف سرعت آزادسازی سرب در خاک‌های آلوده به این عنصر معرفی کردند. ضریب b در معادله تابع توانی نشان‌دهنده سرعت آزاد شدن فلز می‌باشد. در مطالعه حاضر، ضریب b معادله تابع توانی در همه تیمارها کمتر از یک است و نشان می‌دهد سرعت آزاد شدن سرب با زمان کاهش می‌یابد. (Reyhanitabar & Gilkes, 2010) و (Motaghian & Hosseinpur, 2013)، مقادیر ضریب b را در مطالعه آزادسازی روی کمتر از یک گزارش کردند. در این مطالعه، مقدار ضریب b در معادله توانی در همه خاک‌ها کمتر از ۱ می‌باشد که نشان می‌دهد سرعت آزاد شدن سرب با زمان کاهش می‌یابد (جدول ۷). همچنین پارامتر $a*b$ که حاصلضرب دو ثابت این معادله می‌باشد، به عنوان سرعت ویژه در زمان واحد در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند شاخص سرعت باشد (Serrano et al., 2005). در پژوهش حاضر، با کاربرد کمپوست زباله شهری و لجن فاضلاب، مقدار $a*b$ و سرب تجمعی افزایش و با کاربرد دیگر بقایا و بیوجارها مقدار $a*b$ و سرب تجمعی کاهش داشت. مقادیر ثابت سرعت α_s و $1/\beta_s$ معادله الویج در تیمارها تغییرات زیادی را نشان می‌دهد. کاهش $1/\beta_s$ نشان‌دهنده کاهش سرعت آزاد شدن سرب در تیمارها می‌باشد. به گونه‌ای که بر اساس نتایج جدول ۷، در خاک‌های تیمار شده با کمپوست زباله شهری و لجن فاضلاب نسبت به شاهد، ضریب ثابت سرعت $1/\beta_s$ و مقدار سرب تجمعی افزایش و در خاک‌های تیمار شده با دیگر بقایا و بیوجارها نسبت به شاهد، ضریب سرعت $1/\beta_s$ و مقدار سرب تجمعی کاهش یافت. مهارلویی و همکاران (۱۳۹۹) با بررسی تأثیر بیوجار پوست نرم بادام و پوست برنج در خاک آهکی آلوده، کاهش $a*b$ ، $1/\beta_s$ و مقدار سرب تجمعی را در خاک‌های تیمار شده با بیوجار در مقایسه با شاهد گزارش کردند. بر اساس نتایج آنان، بیوجار پوست برنج در مقایسه با بیوجار پوست بادام تأثیر بیشتری بر کاهش مقدار آزادسازی سرب تجمعی داشت. در بررسی تأثیر بیوجارهای تهیه شده در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در خاک آهکی آلوده طبیعی توسط kabiri et al. (2021)، $1/\beta_s$ و مقدار سرب تجمعی در خاک‌های تیمار شده با بیوجار نسبت به شاهد کاهش داشت. (Motaghian & Hosseinpur (2013) گزارش دادند که با کاربرد لجن فاضلاب در خاک آهکی، ضریب ثابت a در دامنه $3/5$ تا 5 ($mg\ kg^{-1}$) و ضریب b در دامنه $0/19$ تا $0/24$ ($mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$) و ضریب $1/\beta$ بین $0/52$ - $0/72$ ($mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$) به دست آمد. (Yang et al. (2016) گزارش کردند از عوامل مهم در کنترل آزاد شدن سرب، pH خاک می‌باشد و (Kim et al. (2015) بیان داشتند که مواد آلی با داشتن گروه‌های عاملی کربوکسیل و فنلی متصل به ساختارهای حلقوی آروماتیک می‌توانند با سرب کمپلکس تشکیل داده و سرعت آزادسازی آن را کاهش دهند. در آزمایش مزرعه‌ای (Bian et al., (2014) در خاک آلوده تحت کشت برنج، کاربرد بیوجار کاه و کلش گندم تهیه شده در دامنه دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس موجب بالا رفتن pH خاک، کربن آلی و کاهش سرب گردید.

جدول ۶. ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) معادلات مختلف مورد استفاده در توصیف آزاد شدن سرب ($n=3$)

معادلات		R^2		SEE ($mg\ kg^{-1}$)	
مرتبه	دامنه	میانگین	دامنه	میانگین	دامنه
مرتبه صفر	$0/68 - 0/77$	$0/73$	$162/7 - 206/5$	$182/9$	
مرتبه اول	$0/94 - 0/96$	$0/95$	$0/19 - 0/24$	$0/21$	
پخشیدگی پارابولیکی	$0/83 - 0/91$	$0/87$	$83/85 - 138/0$	$116/0$	
الویج ساده	$0/96 - 0/99$	$0/98$	$20/63 - 80/43$	$47/51$	
تابع توانی	$0/95 - 0/97$	$0/96$	$47/07 - 85/63$	$68/2$	

جدول ۷. ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورد استفاده در توصیف آزاد شدن سرب

تیمار	مرتبۀ صفر		مرتبۀ اول		پخشیدگی پارابولیکی		الوویج ساده		تابع توانی	
	R_0 (mg/kg h ⁻¹)	a_0 (mg kg ⁻¹)	K_1 (mg/kg) h ⁻¹	a (mg kg ⁻¹)	R mg/kg h ^{0.5}	a (mg kg ⁻¹)	$1/\beta_s$ (mg/kg h ⁻¹)	α_s (mg kg ⁻¹)	b (mg/kg) h ⁻¹	$a*b$
شاهد	۳/۲۵۱	۸۷۹/۹	-/۰۰۸۵	۶/۸۸	۵۷/۵۳	۳۱۲/۸	-۱۶/۰۲	۲۲۲/۴۸	-/۲۸۷	۷۲/۴۷
بقایای خام	۳/۱۳۷	۸۶۵/۶	-/۰۰۸۳	۶/۸۶۹	۵۵/۵۸	۳۷۹/۱	-۲۷/۲	۲۱۲/۰۱	-/۲۹۶	۶۷/۳۴
پوست سبز گردو	۳/۱۶۷	۸۷۴/۸	-/۰۰۸۲	۶/۸۷۹	۵۶/۱۴	۳۷۹/۱	-۳۰/۰۹	۲۱۴/۱	-/۲۹۷	۶۷/۵۸
پوست سبز بادام	۳/۲۱۱	۸۸۵/۴	-/۰۰۸۳	۶/۸۹۲	۵۶/۸۸	۲۸۰/۹	-۳۲/۵	۲۱۶/۹۶	-/۲۹۸	۶۸/۲۹
باگاس نی شکر	۳/۲۶۷	۹۰۰/۲	-/۰۰۸۳	۶/۹۰۸	۵۷/۸۴	۲۸۱/۷	-۳۶/۶	۲۲۰/۵۴	-/۲۹۹	۶۸/۹۸
بقایای کلزا	۳/۴۲۶	۹۳۳/۶	-/۰۰۸۴	۶/۹۴۳	۶۰/۵۶	۳۱۱/۴	-۲۷/۷۹	۲۳۲/۴۲	-/۲۹۳	۷۴/۱۹
کمپوست زباله شهری اصفهان	۳/۴۵۸	۹۴۲/۹	-/۰۰۸۴	۶/۹۵۳	۶۱/۱۳	۳۱۴	-۲۸/۱۴	۲۳۴/۵۶	-/۲۹۳	۷۴/۸۵
لجن فاضلاب شهرکرد	۳/۴۹۶	۹۵۲/۰	-/۰۰۸۵	۶/۹۶۳	۶۱/۷۸	۳۱۷/۳	-۲۹/۰۱	۲۳۷/۱۸	-/۲۹۳	۷۵/۶۶
لجن فاضلاب اصفهان										
بیوچار										
پوست سبز گردو	۲/۲۷۵	۵۹۴/۸	-/۰۰۸۸	۶/۴۶۵	۴۰/۳۸	۳۱۸/۵	۶۶/۸۸	۱۶۱/۴۷	-/۲۴۵	۶۱/۱۷
پوست سبز بادام	۲/۳۴۳	۶۱۱/۲	-/۰۰۸۹	۶/۴۹۵	۴۱/۵۲	۳۲۲/۱	۶۴/۰۲	۱۶۵/۸۷	-/۲۴۷	۶۲/۳۸
باگاس نی شکر	۲/۳۷۹	۶۲۲/۱	-/۰۰۸۹	۶/۵۱۷	۴۲/۱۷	۳۲۴/۲	۶۲/۹۸	۱۶۸/۲۳	-/۲۴۸	۶۳/۰۶
بقایای کلزا	۲/۴۳۴	۶۳۵/۸	-/۰۰۸۹	۶/۵۴۰	۴۳/۱۱	۳۲۲/۵	۵۵/۶۴	۱۷۱/۹۴	-/۲۵۱	۶۳/۶۲
کمپوست زباله شهری اصفهان	۲/۴۷۴	۶۴۶/۲	-/۰۰۹۰	۶/۵۵۷	۴۳/۸	۳۲۸/۴	۵۷/۸۱	۱۷۴/۵۳	-/۲۵۰	۶۴/۶۹
لجن فاضلاب شهرکرد	۲/۵۲۶	۶۶۲/۴	-/۰۰۸۸	۶/۵۸۰	۴۴/۷۷	۳۲۹/۲	۵۳/۶۲	۱۷۸/۱۵	-/۲۵۲	۶۵/۴۸
لجن فاضلاب اصفهان	۲/۶۳۳	۶۸۸/۷	-/۰۰۹۰	۶/۶۲۳	۴۶/۵۵	۳۳۷/۹	۵۲/۹۸	۱۸۴/۸۳	-/۲۵۴	۶۷/۶۵

بر اساس نتایج مطالعه حاضر، بیوچارها، دارای سطح ویژه، pH و EC بالاتری نسبت به بقایای خام بوده و تأثیر بیشتری بر کاهش قابلیت استفاده سرب و سرب تجمعی تیمارها داشتند. همچنین بیوچارهای با سطح ویژه، pH و EC بالاتر، قابلیت استفاده و مقدار تجمعی سرب را به صورت معنی داری کاهش دادند، به گونه‌ای که ترتیب کاهش قابلیت استفاده و مقدار تجمعی سرب به صورت بیوچار پوست سبز گردو < بیوچار پوست سبز بادام < بیوچار باگاس نی شکر < بیوچار بقایای کلزا < بیوچار لجن فاضلاب شهرکرد < بیوچار لجن فاضلاب اصفهان بود. بر اساس نتایج برخی محققین، بیوچارهای با سطح ویژه بالاتر، قادر به جذب بیشتر فلزات سنگین بودند (Ali et al. 2017; Archanjo et al. 2017; Ogundiran et al. 2015). pH ویژگی مهمی است که بر خصوصیات خاک تأثیر داشته و رفتار عناصر غذایی و فلزات سنگین را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای مثال کاتیون‌ها قابلیت استفاده بیشتری در pH اسیدی دارند، در حالی که قابلیت استفاده آنیون‌ها در pH قلیایی بیشتر است (Ogundiran et al. 2022). نتایج قبلی نشان می‌دهد که pH قلیایی بیوچار به غیرمتحرک شدن فلزات سنگین در خاک کمک می‌کند (Molnár et al. 2016; Serrano et al. 2024)، زیرا موجب بالا رفتن pH خاک می‌شود (Bian et al. 2014). علاوه بر این، با گذشت زمان و ورود تدریجی پروتون‌های موجود در خاک ستر بیوچار به خاک، جذب فلزات سنگین افزایش می‌یابد (Lucchini et al. 2014).

همبستگی ویژگی‌های آزاد شدن سرب با سرب قابل استفاده

نتایج همبستگی توصیف آزادشدن سرب بین ضرایب معادلات سینتیکی استفاده شده با مقدار سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در جدول ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA با مقدار تجمعی سرب آزاد شده همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت ($p < 0.01$) و نشان داد در تیمارهایی که عصاره‌گیر DTPA-TEA سرب بیشتری عصاره‌گیری نموده است، مقدار تجمعی سرب آزاد شده در آن تیمار بیشتر بوده است. مقدار سرب عصاره‌گیری شده توسط DTPA-TEA با همه ضرایب ثابت معادلات (بجز ضریب a در معادلات پخشیدگی پارابولیکی و الوویچ ساده و تابع توانی و k_1 در معادله مرتبه اول) همبستگی مثبت و معنی‌داری داشتند ($p < 0.01$) که نشان داد بالا رفتن مقدار سرب تجمعی آزاد شده در تیمارها موجب بالا رفتن ضرایب معادلات گردید، بنابراین، ضرایب معادلات به‌طور مؤثری قادر به پیش‌بینی میزان آلودگی در خاک بودند و بر اساس نتایج جدول ۷ و نتایج مطالعات همبستگی در این پژوهش (جدول ۸)، ضرایب k_1 ، $1/\beta$ ، b و $a*b$ معادلات، جهت توصیف سرعت آزادشدن سرب مفیدتر و واقعی‌تر بودند (kabiri et al., 2021). در مطالعه (Motaghian & Hosseinpour, 2013) همبستگی مثبت و معنی‌داری بین مقدار سرب تجمعی آزاد شده و ضریب R (ضریب معادله پخشیدگی پارابولیکی) با سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA به دست آمد. (Mohseni, et al. (2018) همبستگی مثبت و معنی‌داری بین مقدار سرب تجمعی آزاد شده و ضرایب a ، b و $a*b$ (ضرایب معادله تابع توانی) و a_e (معادله الوویچ ساده) با سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA به دست آوردند.

جدول ۸. همبستگی ویژگی‌های آزادشدن سرب با سرب قابل استفاده ($n = 3$)

DTPA-TEA	ویژگی‌های آزادشدن
۰/۹۷**	a_0 مرتبه صفر
۰/۹۸**	R_0
۰/۹۷**	a مرتبه اول
-۰/۷۹**	K_1
-۰/۴۴	a پخشیدگی پارابولیکی
۰/۹۹**	R
-۰/۹۳**	a الوویچ ساده
۰/۹۹**	$1/\beta$
-۰/۲۴	a تابع توانی
۰/۹۰**	b
۰/۹۶**	$a*b$
۰/۹۹**	مقدار تجمعی آزاد شده

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد.

نتیجه‌گیری

نتایج کلی این پژوهش نشان داد، تأثیر بیوچارهای تهیه شده از بقایای مختلف بر سرعت آزادشدن و قابلیت استفاده سرب متفاوت است. سرب قابل استفاده در خاک‌های تیمار شده با بیوچارهای تهیه شده از بقایای باغی (بیوچارهای پوست سبز گردو و پوست سبز بادام) نسبت به خاک‌های تیمار شده با بیوچارهای تهیه شده از بقایای گیاهی (بقایای کلزا و باگاس نی‌شکر) کاهش معنی‌داری داشت.

بنابراین، بیوچارهای تولیدشده از بقایای باغی و گیاهی، بیشتر از بیوچارهای تولیدشده از لجن فاضلاب و کمپوست زباله شهری بر کاهش قابلیت استفاده سرب و آزادشدن آن مؤثرند. زیرا بیوچارهای تهیه شده از بقایای گیاهی و باغی، pH، EC و سطح ویژه بالاتر و در مقابل، مقدار سرب کمتر نسبت به بیوچارهای تهیه شده از کمپوست زباله شهری و لجن فاضلاب دارند، بنابراین کارایی بیشتری بر کاهش قابلیت استفاده و مقدار آزادشدن سرب در تیمارها دارند. به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان اظهار داشت که کاربرد بیوچار می‌تواند به صورت یک راهکار ارزان قیمت و به عنوان یک جاذب مورد استفاده قرار گیرد. از آنجا که، بررسی دوام بیوچار و توانایی آن در غیرفعال نمودن آلاینده‌های کشاورزی امری ضروری به نظر می‌رسد. پیشنهاد می‌گردد تا این پژوهش در شرایط مزرعه نیز انجام شود. همچنین با توجه به اثرات مضر سرب در سلامتی انسان و دیگر موجودات زنده، نیاز است چنین تحقیقاتی در خاک‌های اطراف معادن دیگر کشور نیز انجام شود.

منابع

- خانفی، فروغ، حسین پور، علیرضا، و متقیان، حمیدرضا. (۱۳۹۹). اثر کوتاه مدت کاربرد بیوچار لجن فاضلاب بر قابلیت استفاده و جزءبندی سرب در خاک آهکی آلوده. پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، ۳۴ (۴ الف)، ۴۱۵-۵۰۱.
- دیانت مهارلویی، زهرا، فکری، مجید، محمودآبادی، مجید، سلجوقی، اسما و حجازی مهریزی، مجید. (۱۳۹۹). بررسی تأثیر بایوچارهای مهندسی شده بر سینتیک و جذب سرب در خاک آهکی آلوده. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، ۳۴ (۵)، ۱۱۰۹-۱۱۲۴.
- 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.
- Akmal, M., & Jianming, X. (2009). Microbial biomass and bacterial community changes by Pb contamination in acidic soil. *J Agric Biol Sci*, 1, 30-37.
- Alazzaz, A., Rafique, M. I., Al-Swadi, H., Ahmad, M., Alsewaileh, A. S., Usman, A. R., Al-Wabel, M. I., & Al-Farraj, A. S. (2023). Date palm-magnetized biochar for in-situ stabilization of toxic metals in mining-polluted soil: evaluation using single-step extraction methods and phytoavailability. *International Journal of Phytoremediation*, 1-12.
- AL-Huqail, A. A. (2022). Biochar derived from cow bones and corn stalks reduced the release of Cd and Pb and the human health risk index of quinoa grown in contaminated soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 22(4), 4024-4034.
- Ali, A., Guo, D., Zhang, Y., Sun, X., Jiang, S., Guo, Z., Huang, H., Liang, W., Li, R., & Zhang, Z. (2017). Using bamboo biochar with compost for the stabilization and phytotoxicity reduction of heavy metals in mine-contaminated soils of China. *Scientific reports*, 7(1), 2690.
- Archanjo, B. S., Mendoza, M. E., Albu, M., Mitchell, D. R., Hagemann, N., Mayrhofer, C., Mai, T.L.A., Weng, Z., Kappler, A., Behrens, S., & Munroe, P. (2017). Nanoscale analyses of the surface structure and composition of biochars extracted from field trials or after co-composting using advanced analytical electron microscopy. *Geoderma*, 294, 70-79.
- ATSDR. (2015). *Priority List of Hazardous Substances*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service, United States Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., & Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental pollution*, 158(6), 2282-2287.
- Bian, R., Joseph, S., Cui, L., Pan, G., Li, L., Liu, X., & Donne, S. (2014). A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 121-128.
- 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.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

- Chen, X., He, H. Z., Chen, G. K., & Li, H. S. (2020). Effects of biochar and crop straws on the bioavailability of cadmium in contaminated soil. *Scientific Reports*, *10*(1), 9528.
- Cimò, G., Kucerik, J., Berns, A. E., Schaumann, G. E., Alonzo, G., & Conte, P. (2014). Effect of heating time and temperature on the chemical characteristics of biochar from poultry manure. *Journal of agricultural and food chemistry*, *62*(8), 1912-1918.
- Cui, J., Jin, Q., Li, Y., & Li, F. (2019). Oxidation and removal of As (III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste. *Environmental Science: Nano*, *6*(2), 478-488.
- Cuixia, Y., Yingming, X., Lin, W., Xuefeng, L., Yuebing, S., & Hongtao, J. (2020). Effect of different pyrolysis temperatures on physico-chemical characteristics and lead (II) removal of biochar derived from chicken manure. *RSC advances*, *10*(7), 3667-3674.
- Dianat Maharlui, Z., Fekri, M., Mahmoodabadi, M., Saljooqi, A., & Hejazi, M. (2020). Investigating the Effect of Engineered Biochars on Lead Desorption Kinetics in Contaminated Calcareous Soils. *Water and Soil*, *34*(5), 1109-1124. doi: 10.22067/jsw.v34i5.86783.
- Ding Z, Alharbi S., Ali, E. F., Ghoneim, AM., Hadi Al Fahd, M., Wang, G., Eissa, MA. (2022) Effect of phosphorus-loaded biochar and nitrogen-fertilization on release kinetic of toxic heavy metals and tomato growth. *Inter J Phytorem* *24*:156–165. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1929825>.
- European Union. (EU). (2002) *Heavy Metals in wastes*, European commission on environment. <https://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/heavymetalsreport.pdf>. Accessed 7 July 2018.
- Fang, Y., Sun, X., Yang, W., Ma, N., Xin, Z., Fu, J., Liu, X., Liu, M., Mariga, A.M., Zhu, X. & Hu, Q. (2014). Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China. *Food chemistry*, *147*, 147-151.
- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., & Duarte, A. (2005). Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, *66*(4), 844-857.
- Feng, C., Chen, Y., Zhang, S., Wang, G., Zhong, Q., Zhou, W., Xu, X., & Li, T. (2020). Removal of lead, zinc and cadmium from contaminated soils with two plant extracts: Mechanism and potential risks. *Ecotoxicology and environmental safety*, *187*, 109829.
- Gan, Y., Huang, X., Li, S., Liu, N., Li, Y. C., Freidenreich, A., Wang, W.X., Wang, R.Q., & Dai, J. (2019). Source quantification and potential risk of mercury, cadmium, arsenic, lead, and chromium in farmland soils of Yellow River Delta. *Journal of cleaner production*, *221*, 98-107.
- Gee, G.W., & Bauder, J.W. (1986). Particle size analysis. In: Klute A. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 1.2nd edition. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, Wisconsin. pp. 404-407.
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*. *1*(1): 12-18.
- Han, F. X., & Banin, A. (2000). Long- term transformations of cadmium, cobalt, copper, nickel, zinc, vanadium, manganese, and iron in arid- zone soils under saturated condition. *Communications in soil science and plant analysis*, *31*(7-8), 943-957.
- Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P., & Chen, J. (2016). Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, *145*, 336-341.
- Havlin, J. L., Westfall, D. G., & Olsen, S. R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, *49*(2), 371-376.
- He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., & Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*, *110*, 50-56.
- Jones, D. L., Hodge, A., & Kuzyakov, Y. (2004). Plant and mycorrhizal regulation of rhizodeposition. *New phytologist*, *163*(3), 459-480.
- Jopony, M., & Young, S. D. (1987). A constant potential titration method for studying the kinetics of Cu²⁺ desorption from soil and clay minerals. *Journal of soil science*, *38*(2), 219-228.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA
- Kabiri, P., Motaghian, H., & Hosseinpour, A. (2020). Impact of biochar on release kinetics of Pb (II) and Zn (II) in a calcareous soil polluted with mining activities. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *21*, 22-34.

- khaefi, F., Hosseinpur, A., & Motaghian, H. (2021). Short-Term Effect of Sewage Sludge Biochar on Availability and Fractionation of Pb in a Contaminated Calcareous Soil. *Iranian Journal of Soil Research*, 34(4), 501-513. (In Persian). doi: 10.22092/ijsr.2021.352675.570.
- Kim, H.S., Kim, K.R., Kim, H.J., Yoon, J.H., Yang, J.E., Ok, Y.S., Owens, G., & Kim K.H. 2015. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environmental Earth Sciences*, 74:1249-1259.
- Kotoky, P., Bora, B. J., Baruah, N. K., Baruah, J., Baruah, P., & Borah, G. C. (2003). Chemical fractionation of heavy metals in soils around oil installations, Assam. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 15(4), 115-126.
- Kouassi, N. G. L. B., Yao, K. M., Sangare, N., Trokourey, A., & Metongo, B. S. (2019). The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt, and nickel in tropical estuarine sediments, Ebrie Lagoon, Côte d'Ivoire. *Journal of soils and sediments*, 19, 929-944.
- Lebrun, M., Nandillon, R., Miard, F., Bourgerie, S., & Morabito, D. (2022). Biochar assisted phytoremediation for metal (loid) contaminated soils. In *Assisted Phytoremediation* (pp. 101-130). Elsevier.
- Leoppert, R.H., & Suarez, D.L. (1996). Carbonate and gypsum. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 437-447.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.
- Li, J. S., Wang, P., & Liu, L. (2013). Environmental prediction model for dynamic release of Lead in contaminated soil under washing Remediation. *EJGE*, 18, 55-70.
- Lindsay, W.L. & Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*. 42: 421-428.
- Lucchini, P., Quilliam, R. S., DeLuca, T. H., Vamerli, T., & Jones, D. L. (2014). Increased bioavailability of metals in two contrasting agricultural soils treated with waste wood-derived biochar and ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3230-3240.
- Maestri, E., Marmiroli, M., Visioli, G., & Marmiroli, N. (2010). Metal tolerance and hyperaccumulation: costs and trade-offs between traits and environment. *Environmental and Experimental Botany*, 68(1), 1-13.
- Martin, H.W. & Sparks, D.L. (1983). Kinetics of non exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal* 47: 883-887.
- Matsumoto, S., Kasuga, J., Taiki, N., Makino, T., & Arao, T. (2015). Inhibition of arsenic accumulation in Japanese rice by the application of iron and silicate materials. *Catena*, 135, 328-335.
- Mohseni, A., Reyhanitabar, A., Najafi, N., Oustan, S., & Bazargan, K. (2018). Kinetics of DTPA extraction of Zn, Pb, and Cd from contaminated calcareous soils amended with sewage sludge. *Arabian Journal of Geosciences*, 11, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3735-8>
- Molnár, M., Vaszi, E., Farkas, É., Ujaczki, É., Fekete-Kertész, I., Tolner, M., Klebercz, O.; Kirckeszner, C.; Gruiz, K.; Uzing, N.; & Feigl, V. (2016). Acidic sandy soil improvement with biochar—A microcosm study. *Science of the Total Environment*, 563, 855-865.
- Moore, F., Nematollahi, M. J., & Keshavarzi, B. (2015). Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay-Iran. *Environmental monitoring and assessment*, 187, 1-14.
- Motaghian, H. R., & Hosseinpur, A. R. (2013). Zinc desorption kinetics in wheat (*Triticum Aestivum* L.) rhizosphere in some sewage sludge amended soils. *Journal of soil science and plant nutrition*, 13(3), 664-678.
- Motaghian, H. R., & Hosseinpur, A. R. (2014). Zinc desorption kinetics in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) rhizosphere in sewage sludge-amended calcareous soils. *Environmental earth sciences*, 71, 965-973.
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks D.L. (ed) *Methods of Soil Analysis*. *Soil Science Society of America*, Madison. pp. 961-1010.
- Ogundiran, M. B., Lawal, O. O., & Adejumo, S. A. (2015). Stabilisation of Pb in Pb smelting slag-contaminated soil by compost-modified biochars and their effects on maize plant growth. *Journal of Environmental Protection*, 6(08), 771.
- Pavlatou, A., & Polyzopoulos, N. A. (1988). The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. *Journal of Soil Science*, 39(3), 425-436.
- Penido, E.S., Martins, G.C., Matos, T.B., Mendes, L., Melo, C.A., Guimarães, I.R., & Guilherme., L.R. G. 2019. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety Journals*. 172: 326–333.
- Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P., & Pinelli, E. (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Reviews of environmental contamination and toxicology volume 213*, 113-136.

- Rafique, M. I., Usman, A. R., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M. I. (2020). In situ immobilization of Cr and its availability to maize plants in tannery waste-contaminated soil: effects of biochar feedstock and pyrolysis temperature. *Journal of Soils and Sediments*, 20, 330-339.
- Reyhanitabar, A., & Gilkes, R. J. (2010). Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma*, 154(3-4), 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.016>
- Rhoades, J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In: *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 417-435.
- Serrano, M. F., López, J. E., Henao, N., & Saldarriaga, J. F. (2024). Phosphorus-Loaded Biochar-Assisted Phytoremediation to Immobilize Cadmium, Chromium, and Lead in Soils. *ACS omega*.
- Setia, R., Dhaliwal, S.S., Singh, R., Kumar, V., Taneja, S., Kukal, S.S. & Pateriya, B. (2021). Phytoavailability and human risk assessment of heavy metals in soils and food crops around Sutlej river, India. *Chemosphere*, 263, p.128321.
- Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanullah, M., Aslam, M., Nadeem M, Nasim W, & Dumat, C. (2014). EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(4), 389-416.
- Sposito, G., Lund, L.J., & Chang, A.C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. 46: 260-265.
- Sumner, M.E., & Miller, P.M. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA. Madison. pp. 1201-1230.
- Uchimiya, M., Chang, S. & Klasson, K.T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*. 190, 432-441.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). (2002). Region 9, Preliminary Remediation Goals. www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg. Accessed 10 July 2018.
- Wan, X., Li, C., & Parikh, S. J. (2020). Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar. *Environmental Pollution*, 261, 114157.
- WHO/FAO, (2007). Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission 13th Session. Report of the Thirty Eight Session of the Codex Committee on Food Hygiene, Houston, United States of America, ALINORM 07/30/13. Geneva, Switzerland. https://food.ec.europa.eu/system/files/2016-12/codex_ccexec_cl2005-55_codex_en.pdf. Accessed 7 Apr 2020.
- Yang, Q., Wang, X., Luo, W., Sun, J., Xu, Q., Chen, F., Zhao, J., Wang, S., Yao, F., Wang, D., & Zeng, G. (2018). Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 247, 537-544.
- Yang, X., Liu, J., McGroutner, K., Huang, H., Lu, K., Guo, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z., & Wang, H. 2016. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23:974-984.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., & Li, H. (2012). Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of hazardous materials*, 209, 408-413.
- Yokel, J., & Delistraty, D. A. (2003). Arsenic, lead, and other trace elements in soils contaminated with pesticide residues at the Hanford site (USA). *Environmental Toxicology: An International Journal*, 18(2), 104-114.
- Zulfiqar, U., Farooq, M., Hussain, S., Maqsood, M., Hussain, M., Ishfaq, M., Ahmad, M., & Anjum, M. Z. (2019). Lead toxicity in plants: Impacts and remediation. *Journal of environmental management*, 250, 109557.

Modeling the Kinetics Equations in Describing the Release Rate of Lead in a Naturally Contaminated Calcareous Soil Treated with Different Biochars

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Agricultural practices such as mining activities have led to the excessive release of heavy metals such as Pb into the environment, creating a major global concern related to environmental and human health problems. Release kinetics controls the migration of toxic trace elements (PTEs) over time between the solid phase and soil solution. Evaluating PTEs' release rate through time supports more accurate prediction models of toxicity in polluted soils. The feasibility of residues and biochars were evaluated as adsorbents in heavy metal-contaminated soils. The objective of this study was to assess efficacy of wastes (walnut hull, almond hull, bagasse sugarcane, canola rapeseed, compost, shahrekord sewage sludge, Isfahan sewage sludge) and biochars obtained for reducing lead concentration in polluted soil.

Methodology

The polluted soil treatments were amended with wastes (walnut hull, almond hull, bagasse sugarcane, canola rapeseed, compost, Shahrekord sewage sludge, Isfahan sewage sludge) and derived biochars at a w/w ratio of 2% and incubated for 120 days. After incubation, the soil samples were collected, and the bioavailability and release kinetics (2 to 504 h) of Pb were measured extracting DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid) solutions.

Results and Discussions

Results showed that soils treated with biochars could reduce the release of bioavailability and release kinetics of Pb significantly in comparison with control. Applying Isfahan urban waste compost, Shahrekord sewage sludge, and Isfahan sewage sludge increased, whereas, other wastes reduced the availability of Pb significantly, compared to the control. Biochars prepared from walnut hull and almond hull lessened DTPA-Pb by 37.68 % and 41.58 %, respectively. Calculating the highest coefficient of determination (r^2) and the lowest value of the standard error of estimate (SEE) among equations, the best reaction rate could be expressed by the simplified Elovich, power function, and first order equations. These mathematical equations have been useful in explaining the cumulative release and release rate of Pb. Values of $1/\beta$ (derived from the simplified Elovich equation) and b (derived from the power function equation) changed from 161.47 – 237.18 mg kg⁻¹ h⁻¹ and 0.245 – 0.299 mg kg⁻¹ h⁻¹, respectively. Correlation analysis study, between DTPA-Pb with constants and cumulative amounts of Pb illustrated that cumulative amounts of Pb presented a positive and significant correlation with DTPA-Pb. Results revealed among the constants, “ K_1 ”, “ $1/\beta$ ”, “ b ”, and “ $a*b$ ” were better parameters predicting Pb release extracted by DTPA-TEA in control and treatments.

Conclusion

According to results, biochars possessed greater specific surface area, pH, and electrical conductivity than residues and had more effects on reducing the availability and cumulative amount of lead in the treatments. Also, biochars with higher specific surface area, pH, and electrical conductivity significantly reduced the availability and cumulative amount of lead, in such a way that the reduction of availability and cumulative amount of lead was in the order: walnut hull biochar > almond hull biochar > sugarcane bagasse biochar > rapeseed residue biochar > Isfahan urban waste compost biochar > Shahrekord sewage sludge biochar > Isfahan sewage sludge biochar.

Results illustrated that the application of 2% biochars could stabilize more the release rate of Pb from polluted calcareous soils to the solution in comparison with wastes. So, biochars succeeded more in decreasing the release kinetics and bioavailability of Pb in treatments.

Keywords: *urban waste compost, sewage sludge, waste crops, waste products.*