

The Effect of Sewage Sludge and its Biochars on the Availability and Desorption Characteristics of Copper in a Contaminated Calcareous Soil

MORTEZA SHIRMOHAMMADI^{1*}, ALI REZA HOSSEINPUR¹, HAMID REZA MOTAGHIAN¹

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

(Received: Dec. 10, 2019- Revised: July. 5, 2020- Accepted: July. 29, 2020)

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the effect of different levels of sewage sludge and its biochars on availability and release kinetics of Cu in a contaminated calcareous soil. For this purpose, the sewage sludge and its biochars produced at two temperatures including 400 and 600 °C were added to a contaminated calcareous soil at 0, 0.5 and 1% levels (w/w), and samples were incubated for 5 months. The kinetics of Cu release was determined by successive extraction with DTPA-TEA in periods of 1 to 504 h in the amended and control soils. Results showed that the desorbed Cu from the soils treated with 0.5 and 1% sewage sludge significantly increased ($p < 0.05$) as compared to the control soil, whereas, the amount of Cu desorbed from soils treated with 0.5 and 1% biochar produced at 400 and 600 °C significantly decreased ($p < 0.05$), as compared with the control soil. Desorbed Copper from treated soil with 1% biochar produced at 600 °C was reduced 54.2% as compared to the control soil. The comparison of release rate constants indicated that the highest and lowest desorption rate of Cu were observed in 1% sewage sludge and 1% biochar produced at 600 °C treatments respectively. Overall, the results demonstrated that the conversion of sewage sludge to biochar is a suitable method for its management and it can be used for stabilization and remediation of Cu contaminated soils.

Keywords: DTPA-TEA, Release Kinetics, Biochar, Pyrolysis Temperatures.

* Corresponding Author's Email: morteza.s@stu.sku.ac.ir

تأثیر لجن فاضلاب و بیوپارهای حاصل از آن بر قابلیت استفاده و ویژگی‌های آزادشدن مس در یک خاک آهکی آلوده

مرتضی شیرمحمدی^{*}، علیرضا حسین‌پور^۱ و حمیدرضا متقیان^۱

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۹/۱۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۴/۱۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۵/۸)

چکیده

هدف این پژوهش بررسی تأثیر سطوح مختلف لجن فاضلاب و همچنین بیوپار آن بر قابلیت استفاده و سینتیک آزادشدن مس در یک خاک آهکی آلوده به مس بود. برای این منظور لجن فاضلاب و بیوپار حاصل از آن در دو دمای تولید بیوپار شامل ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در سه سطح صفر، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی به یک خاک آهکی آلوده به مس افزوده و به مدت ۵ ماه خوابانده شدند. نمونه‌های خاک به روش عصاره‌گیری متوالی و با استفاده از عصاره‌گیر دی تی پی آ (DTPA-TEA) در دوره‌های زمانی ۱ تا ۵۰۴ ساعت عصاره‌گیری شدند. نتایج نشان داد که تیمار لجن فاضلاب در هر دو سطح باعث افزایش معنی‌دار ($p < 0/05$) آزاد شدن مس نسبت به خاک شاهد شد، در حالی که مقدار مس آزاد شده در تیمارهای بیوپار ۴۰۰ و همچنین بیوپار ۶۰۰ در هر دو سطح به طوری معنی‌داری ($p < 0/05$) نسبت به خاک شاهد کمتر بود. مقدار مس آزاد شده در خاک تیمار شده با ۱ درصد بیوپار ۶۰۰ نسبت به خاک شاهد ۵۴/۲ درصد کاهش یافت. مقایسه ضرایب سرعت معادلات سینتیکی نشان داد که بیشترین و کمترین سرعت آزاد شدن مس به ترتیب در تیمارهای ۱ درصد لجن فاضلاب و ۱ درصد بیوپار ۶۰۰ بود. بطور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که تبدیل لجن فاضلاب در یک دمای گرم‌ماکافت بهینه (در این مطالعه دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس) به بیوپار، علاوه بر اینکه راهکار مناسبی برای مدیریت لجن فاضلاب است، می‌تواند در تثبیت مس و اصلاح خاک‌های آلوده به مس نیز مفید باشد.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیر دی تی پی آ، سینتیک آزاد شدن، بیوپار، دمای گرم‌ماکافت.

مقدمه

مقادیر زیادی عناصر پرنیاز و کم‌نیاز دارد (Gasco and Lobo, 2007). به‌رغم مزایای مفید لجن فاضلاب به‌عنوان کود آلی، وجود غلظت بالای فلزات سنگین در لجن فاضلاب می‌تواند باعث انباشته شدن بیش‌ازحد فلزات سنگین مانند مس در خاک گردد. لذا استفاده از لجن فاضلاب با غلظت بالای فلزات سنگین در خاک-های کشاورزی می‌تواند از نظر زیست‌محیطی دارای خطر باشد. تبدیل لجن فاضلاب به ماده‌ای با خطر کمتر و ارزش افزوده بیشتر می‌تواند کاربرد آن را گسترش دهد.

فرآوری حرارتی لجن فاضلاب می‌تواند یک روش مناسب برای مدیریت آن در مقایسه با روش استفاده مستقیم به‌عنوان کود آلی در کشاورزی باشد. بیوپار شکل پایدار زغال تولیدشده از بقایای آلی نظیر پسماندهای زراعی، جنگلی و شهری تحت دماهای مختلف (معمولاً ۲۵۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس) و اکسیژن محدود یا بدون اکسیژن (گرم‌ماکافت) است (Lehmann et al., 2011). از دیدگاه کشاورزی، افزودن بیوپار به خاک منجر به مزایای زیادی از جمله بهبود کیفیت و سلامت خاک، بهبود جذب

آلودگی خاک به فلزات سنگین در حال حاضر به‌صورت یک مشکل جهانی درآمده است (Jin et al., 2019; Abu Khatita et al., 2020). فلزات سنگین در محیط پدیدارند و هرچند مقادیر جزئی برخی از آنها برای سیستم‌های زنده لازم است اما اکثراً در غلظت-های بالا سمی هستند. مس از جمله فلزات سنگین است که گیاه جهت رشد بهینه خود به آن احتیاج دارد. با این حال غلظت زیاد مس می‌تواند در بسیاری از گونه‌های گیاهی ایجاد سمیت کند. مس از طریق فعالیت‌های معدن‌کاوی، استخراج فلزات، استفاده از آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها و همچنین از طریق فاضلاب‌های شهری و استفاده مستمر از کودهای آلی مانند لجن فاضلاب وارد خاک می‌شود (Wuana et al., 2013).

کاربرد لجن فاضلاب در بخش کشاورزی به‌عنوان یک کود آلی ارزان‌قیمت مزایای متعددی از قبیل افزایش میزان ماده آلی، بهبود ویژگی‌های فیزیکی خاک نظیر ظرفیت نگهداشت آب، افزایش تهویه و تخلخل، افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، وجود

به افزایش جذب سطحی آلاینده‌ها می‌شود. از طرفی فلزات سنگین می‌توانند طی فرآیند گرماکافت تغلیظ شوند و غلظت آنها در بیوپار افزایش یابد. (Koppolu *et al.*, 2003) عنوان کردند که غلظت فلز مس، در بیوپار، می‌تواند ۴ تا ۶ برابر، نسبت به ماده اولیه افزایش یابد. (Singh *et al.*, 2010) نیز وجود غلظت بالای مس در بیوپار حاصل از فاضلاب را گزارش کردند. مطالعات دیگری نیز وجود غلظت بالای مس در بیوپارها را گزارش کرده‌اند (Hossain *et al.*, 2011; Cantrell *et al.*, 2012). غلظت زیاد مس در برخی بیوپارهای حاصل از زیست‌توده‌های آلوده ممکن است باعث شود که با گذشت زمان مس موجود در بیوپار در محلول خاک آزاد و وارد آب‌های زیرزمینی شوند. اطلاعات بسیار کمی در ارتباط با رهاسازی مس از خاک‌های تیمار شده با بیوپارهای آلوده وجود دارد. جهت تحقق اهداف زیست‌محیطی و کشاورزی، علاوه بر بررسی جنبه‌های مثبت بیوپار نیاز است که خطرات زیست‌محیطی همراه با بیوپار نیز مورد ارزیابی قرار گیرند (Qadeer *et al.*, 2017).

به منظور برآورد کارایی استفاده از منابع آلی در تثبیت فلز مس در خاک‌های آلوده روش‌های مختلفی مانند آزمایش‌های جذب - آزادسازی می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. آزمایش‌های تأثیر زمان بر آزاد شدن فلزات سنگین برای فهم رفتارهای احتمالی فلزات سنگین و پیش‌بینی دقیق پتانسیل قابل دسترس آنها در خاک‌ها ضروری است. پویایی مس در خاک به خصوصیات دینامیکی آن مثل ضرائب پخشیدگی و ثابت سرعت شیمیایی (ثابت سرعت واکنش است که به دما، ماهیت واکنش‌دهنده‌ها و انرژی فعال‌سازی واکنش بستگی دارد و برای هر واکنشی به صورت تجربی مشخص می‌شود) آن وابسته است. جهت توصیف ویژگی‌های جذب و آزاد شدن مس در خاک، معادله‌های سینتیکی مختلفی پیشنهاد شده‌اند که از میان آنها معادله‌های مرتبه اول، تابع توانی، الوویچ و پخشیدگی پارابولیک رایج‌ترین معادله‌ها می‌باشند (Santos *et al.*, 2010). (Motaghian and Hosseinpur, 2012) عنوان کردند که معادله‌های تابع توانی، پخشیدگی پارابولیکی و مرتبه اول بهترین معادله‌های توصیف‌کننده آزاد شدن مس از خاک‌های آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب بودند.

در رابطه با تأثیر بیوپارهای حاصل از زیست‌توده‌های آلوده (مانند لجن فاضلاب) بر رفتار شیمیایی فلز مس در خاک، مطالعات بسیار اندکی انجام شده است. فهم این‌که آیا بیوپارهای حاصل از مواد آلوده می‌توانند مس را در خاک تثبیت کنند یا ممکن است باعث تشدید خطر این فلز در خاک شوند، می‌تواند در ارائه راهکار برای حل مشکلات زیست‌محیطی زیست‌توده‌های آلوده (مانند لجن فاضلاب) و اصلاح خاک‌های آلوده به مس مفید

عناصر غذایی توسط گیاهان، کاهش یا افزایش pH خاک بسته به شرایط تولید بیوپار، افزایش نگهداشت آب خاک، بهبود ساختمان خاک و افزایش گنجایش تبادل کاتیونی شود (Lehmann *et al.*, 2011).

یکی دیگر از مزایای بیوپار، توانایی آن در کاهش اثرات منفی آلودگی‌های آلی و معدنی در خاک است (Karer *et al.*, 2015). در سال‌های اخیر بیوپار به‌عنوان یک عامل اصلاحی به منظور کاهش جذب فلزات سنگین توسط محصولات زراعی به‌طور مؤثر مورد استفاده قرار گرفته است. بیوپار روی سطوح خود دارای گروه‌های عامل است و بار منفی گروه‌های عامل با گذشت زمان و طی فرآیند اکسیداسیون در خاک افزایش می‌یابد (Dias *et al.*, 2010). تشکیل گروه‌های عاملی و مکان‌های جذب بر روی سطوح بیوپار، پتانسیل بیوپار را برای ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزی افزایش می‌دهد (Park *et al.*, 2013). بر خلاف سایر اصلاح‌کننده‌های خاک، طول عمر زیاد بیوپار در خاک، احتمال تجمع فلزات سنگینی را که بر اثر استفاده مکرر از اصلاح‌کننده‌های دیگر از جمله لجن فاضلاب ایجاد شده‌اند را کاهش می‌دهد. بیوپار از طریق تأثیر بر خصوصیات مختلف خاک هم می‌تواند بر جذب و غیرممتحرک کردن فلزات سنگین اثرگذار باشد (Kloss *et al.*, 2014). برخی از تحقیقات نشان دادند که بیوپار می‌تواند از طریق افزایش کربن آلی محلول و تشکیل کمپلکس‌های محلول با فلزات، باعث افزایش تحرک فلزات سنگین در خاک شود (Venegas *et al.*, 2015).

علاوه بر جنبه‌های مثبت بیوپار در خاک، بیوپار ممکن است اثرات منفی نیز بر خاک و محیط‌زیست داشته باشد. بیوپار می‌تواند حاوی غلظت بالای فلزات سنگین مانند مس باشد که ممکن است در طول زمان از بیوپار آزاد و وارد خاک شوند (Buss *et al.*, 2016). نوع و مقدار فلزات سنگین موجود در بیوپار، بسته به نوع ماده اولیه و شرایط تولید بیوپار (مانند دمای گرماکافت) می‌تواند بسیار متفاوت باشد (Venegas *et al.*, 2015; Buss *et al.*, 2016). بیوپارهای حاصل از مواد اولیه مختلف از نظر خصوصیاتی مانند تخلخل، سطوح تبادل و مقدار گروه‌های عاملی با هم متفاوت‌اند که در تأثیر بیوپار بر فلزات سنگین اهمیت زیادی دارند (Tang *et al.*, 2013). استفاده از مواد اولیه آلوده به فلزات سنگین برای تولید بیوپار (مانند لجن فاضلاب)، ممکن است باعث تجمع فلزات سنگین در سطوح بیوپار شود. علاوه بر نوع مواد اولیه، شرایط گرماکافت مانند زمان گرماکافت و درجه حرارت نیز بر خواص بیوپار و مقدار فلزات سنگین تأثیر می‌گذارد (Ahmad *et al.*, 2014). افزایش درجه حرارت گرماکافت باعث افزایش سطح ویژه و بخش کربن‌دار بیوپار شده و در نتیجه منجر

باشد. با توجه به مطالب بیان شده، هدف تحقیق حاضر بررسی تأثیر سطوح مختلف لجن فاضلاب و همچنین بیوچار آن بر قابلیت استفاده و سینتیک آزاد شدن مس در یک خاک آهکی آلوده به مس است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

جهت انجام این پژوهش یک خاک غیرآلوده از افق سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متری) خاک‌های آهکی تحت کشت استان چهارمحال و بختیاری (واقع در دشت شهرکرد) جمع‌آوری شد. پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل بافت خاک به روش هیدرومتر (Gee and Bauder, 1986)، رطوبت در ظرفیت مزرعه با صفحه فشاری، pH خاک در سوسپانسیون دو به یک آب به خاک (Thomas, 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره دو به یک آب به خاک (Rhoades, 1996)، درصد کربن آلی خاک به روش اکسیداسیون تر (Nelson and Sommers, 1996)، گنجایش تبادل کاتیونی با استات سدیم یک مولار در pH=7 (Sumner and Miller, 1996)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون خنثی‌سازی با اسید کلریدریک ۱ نرمال (Loeppert and Sparks, 1996) و مقدار کل مس با استفاده از هضم با اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) اندازه‌گیری شد.

تهیه، آماده‌سازی و تعیین برخی ویژگی‌های لجن فاضلاب

لجن فاضلاب شهری از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرکرد تهیه، هواخشک و از الک ۱ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های لجن فاضلاب شامل قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره پنج به یک آب به لجن فاضلاب (Rhoades, 1996)، pH در سوسپانسیون پنج به یک آب به لجن (Thomas, 1996)، مقادیر کل و قابل‌استفاده مس به ترتیب با استفاده از هضم با اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) و DTPA-TEA (Lindsay and Norvell, 1978) اندازه‌گیری شد.

تهیه، آماده‌سازی و تعیین برخی ویژگی‌های بیوچار لجن فاضلاب بیوچار لجن فاضلاب از طریق روش گرماکافت آهسته در شرایط اکسیژن محدود تهیه شد (Mendez et al., 2012). برای تولید بیوچار ابتدا ۲۰۰ گرم از لجن فاضلاب هوا خشک در اندازه کوچکتر از ۱ میلی‌متر را در ظروف استیل مخصوص قرار داده و سپس نمونه‌های مذکور در کوره‌ی گرماکافت در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به بیوچار تبدیل شد. نرخ افزایش دمای محفظه ۳ درجه سلسیوس در هر دقیقه و پس از رسیدن به دمای هدف

به مدت ۲ ساعت نمونه تحت دمای موردنظر قرار گرفته و بعد از آن دستگاه به تدریج با تبادل حرارتی با محیط سرد شد (Mendez et al., 2012). ویژگی‌های بیوچارهای تولیدی شامل، pH با استفاده از سوسپانسیون ۵:۱ بیوچار به آب مقطر (Sun et al., 2014)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۵:۱ بیوچار به آب مقطر (Yang et al., 2016) و سطح ویژه بیوچار توسط دستگاه تعیین سطح ویژه در آزمایشگاه تابان تهران اندازه‌گیری شد. مقدار کل مس در بیوچارها با استفاده از هضم با اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) اندازه‌گیری شد. کربنات کلسیم معادل بیوچارها به روش تیتراسیون برگشتی با NaOH اندازه‌گیری شد (Sims, 1996). برای اندازه‌گیری فسفر کل بیوچارها از روش هضم با اسید نیتریک ۴ مولار (Ryan et al., 2007) استفاده شد و غلظت فسفر در عصاره‌ها به روش رنگ‌سنجی تعیین گردید (Murphy and Riley, 1962). درصد عملکرد بیوچار در هر دما با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$100 \times \left(\frac{\text{وزن بیوچار}}{\text{وزن لجن فاضلاب}} \right) = \text{عملکرد بیوچار}$$

آلوده کردن خاک

برای آلوده کردن نمونه خاک به مس مقدار نمک موردنیاز از این فلز (کلرید مس) به خاک افزوده و مخلوط شد به طوری که مقدار مس افزوده شده به هر کیلوگرم خاک، ۲۰۰ میلی‌گرم شد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). پس از آن رطوبت نمونه‌ها توسط آب مقطر به روش وزنی به حد ظرفیت مزرعه رسانده شد و سپس به منظور ایجاد حالت تعادل بین فلز اضافه شده و خاک و نزدیک‌تر بودن خاک مورد آزمایش به شرایط طبیعی، نمونه‌ها به مدت ۲ هفته در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار داده شدند (Tang et al., 2006).

اضافه کردن لجن فاضلاب و بیوچار به خاک‌ها و انکوباسیون تیمارها

پژوهش به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. در این آزمایش لجن فاضلاب و بیوچار حاصل از آن در دو دمای تولید بیوچار شامل ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در سه سطح صفر، ۵/۰ و ۱ درصد وزنی/وزنی به خاک آهکی آلوده به مس افزوده شدند. رطوبت نمونه‌های خاک تیمار شده و شاهد را به ۷۰٪ رطوبت مزرعه رسانده و به مدت ۵ ماه در انکوباتور قرار داده شدند. در طول مدت انکوباسیون، رطوبت خاک‌ها با وزن کردن نمونه‌ها و اضافه کردن آب مقطر ثابت نگه داشته شدند. پس از پایان انکوباسیون مس قابل استفاده و سرعت آزاد شدن مس مطالعه شد.

لازم از محلول‌های مذکور مجدداً اضافه و پس از ۱۵ دقیقه تکان دادن توسط دستگاه تکان‌دهنده برقی، نمونه‌ها به انکوباتور منتقل شدند. در نهایت غلظت مس عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد. پس از انجام آزمایش و جمع‌آوری داده‌ها، معادله‌های سرعت مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع نمایی، پخشیدگی پارابولیکی و الوویچ ساده (جدول ۱) بر داده‌های تجمعی آزادشدن مس برآزش و بر اساس ضریب تشخیص و خطای استاندارد بهترین مدل‌ها برای توصیف آزاد شدن انتخاب و ضرایب این معادلات برآورد شدند. ضریب تعیین (R^2) از رابطه زیر تعیین شد:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}$$

$$SSR = SST - SSE$$

در این معادله $SST =$ مجموع توان دوم خطاها زمانی که از متغیرهای مستقل استفاده نشود، $SSE =$ مجموع توان دوم خطاها زمانی که از متغیرهای مستقل استفاده شود و SSR مجموع توان دوم رگرسیون می‌باشند.

خطای استاندارد از رابطه زیر تعیین شد:

$$SE = \left[\frac{\sum (Cu - Cu_t)^2}{(n-2)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

در این معادله Cu و Cu^* به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده مس در زمان t و n تعداد مشاهدات هستند.

جدول ۱- معادله‌های سینتیکی مورد استفاده در این تحقیق

منبع	مدل	معادله
Martin and Sparks (1983)	$(Cu_0 - Cu_t) = a - K_0 t$	واکنش مرتبه صفر
Martin and Sparks (1983)	$\ln(Cu_0 - Cu_t) = a - K_1 t$	واکنش مرتبه اول
Havlin <i>et al.</i> (1985)	$Cu_t = a + R t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیکی
Havlin <i>et al.</i> (1985)	$\ln Cu_t = \ln a + b \ln t$	تابع توانی
Havlin <i>et al.</i> (1985)	$Cu_t = a + 1/\beta \ln t$	الوویچ ساده

Cu_0 : مقدار مس آزاد شده ($mg\ kg^{-1}$) پس از ۵۰۴ ساعت، Cu_t : مقدار مس آزاد شده ($mg\ kg^{-1}$) در زمان t و K_0, K_1, R, b و $1/\beta$ ضرایب سرعت معادله‌ها هستند.

خاک مورد مطالعه دارای pH قلیایی (۸)، قابلیت هدایت الکتریکی ۰/۴۱ دسی‌زیمنس بر متر و گنجایش تبادل کاتیونی ۱۸/۵ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم بود. درصد رس، سیلت، کربن آلی و کربنات کلسیم در خاک مورد مطالعه بترتیب، ۴۷/۵، ۳۰/۶، ۰/۴۳ و ۳۰/۶ درصد بود. همچنین مقدار مس کل این خاک ۲۱۷/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

نتایج تجزیه شیمیایی لجن فاضلاب و بیوچارهای حاصل از آن در جدول (۲) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که pH لجن فاضلاب ۶/۴۱ بود که پس از فرآیند گرماکافت به سمت قلیایی افزایش یافت و در بیوچارهای تولید شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بترتیب ۸/۸۸ و ۱۰/۵۸ بود. در مطالعات گذشته نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (Song *et al.*, 2014);

مس قابل استفاده

مس قابل استفاده در خاک‌های شاهد و تیمار شده با استفاده از روش‌های عصاره‌گیری (DTPA-TEA, Lindsay and Norvell, 1978) و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (Hoyt and Nyborg, 1971) اندازه‌گیری شد.

مطالعه سینتیک آزادشدن مس

برای مطالعه سرعت آزادشدن مس از نمونه‌های مورد مطالعه از روش عصاره‌گیری متوالی و با استفاده از محلول DTPA-TEA انجام شد. بدین صورت که ۲ گرم خاک از نمونه‌ها همراه با ۲۰ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر DTPA-TEA (همراه با چند قطره تولوئن جهت جلوگیری از فعالیت میکروبی) در لوله‌های سانتریفیوژ ریخته شد (Motaghian and Hosseinpur, 2012). نمونه‌ها در دستگاه انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار داده شدند. ۱۵ دقیقه قبل از قرار دادن نمونه‌ها در انکوباتور و ۱۵ دقیقه قبل از پایان هر دوره نمونه‌ها به وسیله دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شدند. خاک‌ها در زمان‌های ۱، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۶۸، ۳۳۶ و ۵۰۴ ساعت پس از اضافه کردن محلول‌ها عصاره‌گیری شدند. بدین منظور سوسپانسیون با دستگاه سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف، محلول رویی جدا و مقدار

تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش جهت بررسی اثر لجن فاضلاب و بیوچار حاصل از آن بر قابلیت استفاده و سینتیک آزاد شدن مس، پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی و به صورت فاکتوریل با دو فاکتور ماده آلی (شامل لجن فاضلاب، بیوچار ۴۰۰ و بیوچار ۶۰۰ درجه سلسیوس) و سطح کاربرد (شامل ۰، ۵/۰ و ۱ درصد وزنی/وزنی) انجام شد. جهت مقایسه لجن فاضلاب و بیوچار آن بر قابلیت استفاده و سینتیک آزاد شدن مس، پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی بررسی شد. مقایسه میانگین‌ها براساس آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال ۵ درصد و با استفاده از نرم افزار Statistica انجام شد.

نتایج و بحث

درجه سلسیوس بترتیب ۱۸/۴، ۲۸/۶ و ۳۱/۶ درصد بود. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوجار سطح ویژه افزایش یافت، سطح ویژه لجن، بیوجار ۴۰۰ و بیوجار ۶۰۰ درجه سلسیوس بترتیب ۴/۴۷، ۱۱/۸۹ و ۳۷/۵۷ مترمربع بر گرم اندازه‌گیری شد. (Mendez et al., 2013) بیان کردند که مقادیر سطح ویژه کمتر از ۱۰۰ متر مربع بر گرم نشان دهنده تولید کربن غیرفعال در اثر گرماکافت مستقیم لجن فاضلاب می‌باشد. افزایش سطح ویژه به دلیل تغییر در ساختار شیمیایی ماده اولیه می‌باشد. طی فرآیند گرماکافت، افزایش دما باعث افزایش ساختار آروماتیکی در بیوجارها می‌شود و منافذ ریز و متوسط که با نواحی سطحی بزرگتر در ارتباط هستند افزایش می‌یابند. علاوه بر ویژگی‌های ماده خام اولیه و دمای گرماکافت، فرآیند تولید، سرعت حرارت دادن و زمان واکنش نیز بر سطح ویژه تأثیر می‌گذارند (Agrafioti et al., 2013).

قابلیت هدایت الکتریکی در لجن فاضلاب ۵/۹ دسی‌زیمنس بر متر بود که پس از فرآیند گرماکافت کاهش یافت و در بیوجارهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بترتیب ۱/۸۴ و ۱/۷۱ دسی‌زیمنس بر متر بود. نتایج مشابهی توسط (Hossain et al., 2011) و (Zhang et al., 2015) گزارش شده است. مقادیر کربن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در لجن فاضلاب بیشتر از بیوجارهای آن بود، که این می‌تواند به دلیل تبخیر این عناصر طی فرآیند گرماکافت باشد (Hossain et al., 2011). همچنین مقدار فسفر کل در بیوجارها بیشتر از لجن فاضلاب بود. (Demirbas (2004) عنوان کرد که به دلیل تبخیر کربن، هیدروژن و اکسیژن طی فرآیند گرماکافت، غلظت سایر عناصر در بیوجار لجن فاضلاب افزایش می‌یابد. درصد کربنات کلسیم معادل در لجن فاضلاب و بیوجارهای تولید شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰

جدول ۲- ویژگی‌ها و نتایج تجزیه شیمیایی لجن فاضلاب و بیوجارهای حاصل از آن

بیوجار لجن فاضلاب		لجن فاضلاب	ویژگی
۶۰۰ °C	۴۰۰ °C		
۱۰/۵۸	۸/۸۸	۶/۴۱	pH
۱/۷۱	۱/۸۴	۵/۹	قابلیت هدایت الکتریکی (dS m ⁻¹)
۵۵/۵	۶۴/۹		عملکرد (%)
۳۱/۶	۲۸/۶	۱۸/۴	کربنات کلسیم معادل (%)
۲۱/۹۲	۲۲/۰۲	۳۲/۱۷	کربن (%)
۱/۰۷	۱/۹۶	N/A	هیدروژن (%)
۲/۸۱	۲/۸۷	۵/۸۸	نیتروژن (%)
۱۲/۰۸	۲۳/۲۹	۱۸/۳۶	اکسیژن (%)
۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۰۹	گوگرد (%)
۳۷/۵	۳۰/۶۴	۲۹/۵	گنجایش تبادل کاتیونی (cmol _c kg ⁻¹)
۷۵۵۱/۴۵	۵۷۳۸/۷۴	۳۵۶۰/۲۴	فسفر کل (mgkg ⁻¹)
۱۰۲/۵۶	۹۹/۷۶	۸۸/۶۳	مس کل (mgkg ⁻¹)
۱/۱۱	۰/۳۴	۲/۴۷	مس DTPA-TEA (mgkg ⁻¹)
۳۷/۵۷	۱۱/۸۹	۴/۴۷	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)

بیوجار بر مقدار مس عصاره‌گیری شده توسط هر دو عصاره‌گیر DTPA-TEA و کلرید کلسیم معنی‌دار بود. نتایج جدول (۳) نشان داد که مقدار مس عصاره‌گیری شده با روش کلرید کلسیم در تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد لجن فاضلاب به طور معنی‌داری (p<۰/۰۵) بیشتر از سایر تیمارها بود. مقدار مس عصاره‌گیری شده با روش کلرید کلسیم در تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد بیوجار ۶۰۰ بترتیب ۴۷ و ۷۸/۵ درصد کمتر از خاک شاهد بود. بیشترین و کمترین مقدار مس عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیر DTPA-TEA بترتیب در تیمارهای ۱ درصد لجن فاضلاب و ۱ درصد بیوجار ۶۰۰ بود. مقدار مس عصاره‌گیری شده با عصاره‌گیر

قابلیت استفاده مس

مقدار مس عصاره‌گیری شده با استفاده از روش‌های DTPA-TEA و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در جدول (۳) آورده شده است. مقدار مس استخراج شده توسط دو روش مختلف متفاوت بود که این امر نشان دهنده مکانیسم متفاوت عصاره‌گیری در استخراج مس بود. شرایط مختلف عصاره‌گیرها مانند نسبت محلول به خاک، pH محلول، مدت زمان عصاره‌گیری و نوع شکل استخراج شده مس، باعث می‌شود که مقادیر متفاوتی از مس توسط عصاره‌گیرها استخراج گردد. نتایج تجزیه واریانس ANOVA نشان داد که تأثیر سطح کاربرد اصلاح کننده‌ها و همچنین دمای تولید

کاهش قابلیت استفاده مس در این خاک آلوده شد. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب در خاک‌های آلوده و با حاصلخیزی پایین، باعث افزایش حاصلخیزی خاک و کاهش قابلیت استفاده فلزات سنگین در این خاک‌ها شد. همچنین نتایج تحقیق نشان داد که بیوجار لجن فاضلاب می‌تواند با کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین، خاک‌های آلوده را اصلاح کند.

Gwenzi *et al.* (2016) در مطالعه‌ای تأثیر لجن فاضلاب و بیوجار لجن فاضلاب (تهیه شده در دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس) را بر خصوصیات شیمیایی خاک مورد بررسی قرار دادند. خاک مورد مطالعه دارای pH اسیدی تا خنثی، بافت رسی و با حاصلخیزی پایین بود. لجن فاضلاب و بیوجار لجن فاضلاب به ترتیب به مقدار ۷/۵ و ۱۵ تن در هکتار به خاک‌ها اضافه شد. قابلیت استفاده مس در تیمارهای حاوی بیوجار لجن فاضلاب کمتر از تیمارهای حاوی لجن فاضلاب بود. آنها گزارش کردند که کاربرد کوتاه مدت لجن فاضلاب و بیوجار لجن فاضلاب باعث بهبود خصوصیات شیمیایی خاک و کاهش قابلیت استفاده مس شد.

Zhou *et al.* (2017) گزارش کردند که پس از انکوباسیون ۳۶۰ روزه بیوجار لجن فاضلاب باعث کاهش تحرک مس در خاک‌های آلوده شد، پس از گذشت این زمان مقدار شکل محلول مس (حدود ۵۰/۴۳ درصد) در خاک کاهش یافت. کاربرد بیوجار لجن فاضلاب باعث افزایش ظرفیت بافری خاک‌های آلوده شد و غلظت مس در زه آب خروجی از این خاک‌ها به صورت معنی‌داری کمتر از خاک‌های تیمار نشده با بیوجار بود. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب در خاک‌های آلوده شده به فلزات سنگین توانست تحرک فلزات سنگین را کاهش دهد و بیوجار لجن فاضلاب می‌تواند یک منبع آلی مناسب برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین باشد.

DTPA-TEA در تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد لجن فاضلاب نسبت به خاک شاهد بترتیب ۸/۵ و ۱۳/۵ درصد افزایش یافت. در حالی که مقدار مس عصاره‌گیری شده با عصاره‌گیر DTPA-TEA در تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد بیوجار ۴۰۰ و تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد بیوجار ۶۰۰ نسبت به خاک شاهد بترتیب ۷/۴، ۹، ۱۳ و ۲۱/۵ درصد کمتر بود. مقدار مس عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در خاک‌های تیمار شده با بیوجار ۶۰۰ به صورت معنی‌داری ($p < 0.05$) کمتر از خاک تیمار شده با بیوجار ۴۰۰ بود. همچنین در هر دو تیمار بیوجار ۴۰۰ و بیوجار ۶۰۰، مقدار مس عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در سطوح ۱ درصد به صورت معنی‌داری کمتر از سطوح ۰/۵ درصد اصلاح کننده بود.

بطور کلی نتایج نشان داد که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب در خاک‌های آلوده به مس توانست زیست‌فراهمی مس را کاهش دهد، از اینرو بیوجار لجن فاضلاب می‌تواند یک منبع آلی مناسب برای اصلاح خاک‌های آلوده به مس باشد. نتایج این تحقیق با نتایج Waqas *et al.* (2015) مطابقت داشت. Waqas *et al.* (2015) تأثیر لجن فاضلاب و بیوجار حاصل از آن را بر قابلیت استفاده فلزات سنگین در یک خاک آلوده با pH خنثی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که با افزایش سطح لجن فاضلاب، قابلیت استفاده مس افزایش یافت. در حالی که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب قابلیت استفاده مس را کاهش داد. آنها گزارش کردند که افزودن بیوجار لجن فاضلاب به خاک آلوده، علاوه بر بهبود ایمنی غذایی می‌تواند یک اصلاح کننده مناسب برای کاهش خطرات کاربرد لجن فاضلاب باشد.

Liu *et al.* (2014) گزارش کردند که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب در یک خاک آلوده و با حاصلخیزی پایین، باعث افزایش حاصلخیزی این خاک شد. کاربرد بیوجار لجن فاضلاب باعث افزایش غلظت عناصر نیتروژن، پتاسیم و فسفر در خاک فقیر مورد مطالعه شد. این در حالی بود که کاربرد بیوجار لجن فاضلاب باعث

جدول ۳- مقادیر مس عصاره‌گیری شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) با استفاده از عصاره‌گیرهای DTPA-TEA و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در تیمارهای مختلف

تیمار	DTPA-TEA	کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار
شاهد	c	۳۳/۶۲
۰/۵٪ لجن	b	۳۶/۵۱
۱٪ لجن	a	۳۸/۲
۰/۵٪ بیوجار ۴۰۰	d	۳۱/۳۰
۱٪ بیوجار ۴۰۰	e	۳۰/۸۵
۰/۵٪ بیوجار ۶۰۰		۲۹/۷۵
۱٪ بیوجار ۶۰۰	g	۲۷/۶۶
میانگین		۳۲/۵۵

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارهای مختلف براساس آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

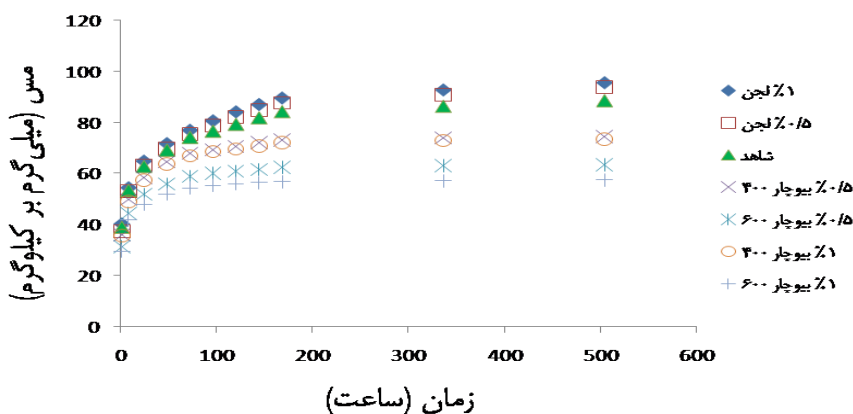
سینتیک آزاد شدن مس

نمودار مقدار تجمعی مس آزاد شده در خاک شاهد و تیمار شده با لجن فاضلاب و بیوچارهای آن در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به این شکل می‌توان مشاهده نمود که مقدار مس آزاد شده در تیمارهای مختلف پس از ۳۳۶ ساعت تقریباً به حد ثابتی رسیده است. الگوی آزاد شدن مس 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 مس توسط تیمارهای مختلف بود. آزاد شدن سریع ابتدایی مس در تیمارهای مختلف نشان دهنده آزاد شدن این فلز از شکل‌های محلول و تبدیلی می‌باشد و آزاد شدن آهسته در ادامه آن بیانگر آزاد شدن مس از مکان‌های با انرژی بیشتر و شکل‌های غیرتبدلی (شکل‌های پیوند شده با ماده آلی، پیوند شده با کربنات‌ها یا پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز) این فلز می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

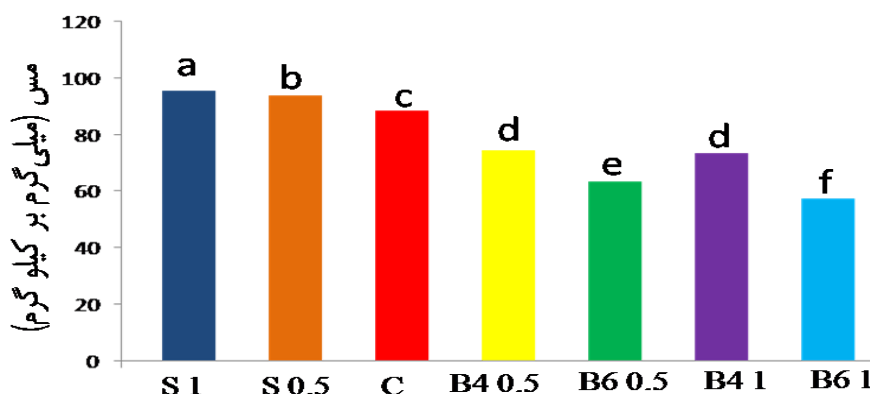
بیشترین مقدار تجمعی مس آزاد شده مربوط به خاک تیمار شده با ۱ درصد لجن فاضلاب (۹۵/۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمترین مقدار مس آزاد شده در تیمار ۱ درصد بیوچار ۶۰۰ (۵۷/۳۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (شکل ۲). مقدار تجمعی مس

آزاد شده در خاک تیمار شده با ۱ درصد لجن فاضلاب به صورت معنی‌داری ($p < 0.05$) بیشتر از سایر تیمارها بود. مس آزاد شده در خاک تیمار شده با ۰/۵ و ۱ درصد لجن فاضلاب نسبت به خاک شاهد بترتیب ۶/۲۴ و ۸ درصد افزایش یافت. مقدار مس آزاد شده در خاک تیمار شده با ۱ درصد لجن فاضلاب نسبت به خاک تیمار شده با ۰/۵ درصد لجن افزایش معنی‌داری ($p < 0.05$) یافت. مس آزاد شده در تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد بیوچار ۴۰۰ و تیمارهای ۰/۵ و ۱ درصد بیوچار ۶۰۰ نسبت به خاک شاهد بترتیب ۱۸/۸، ۲۰/۲، ۳۹/۲ و ۵۴/۲ درصد کاهش یافت. مس آزاد شده در خاک تیمار شده با ۰/۵ و ۱ درصد بیوچار ۶۰۰ نسبت به خاک تیمار شده با ۰/۵ و ۱ درصد بیوچار ۴۰۰ کاهش معنی‌داری ($p < 0.05$) یافت. همچنین مقدار مس آزاد شده در خاک تیمار شده با ۱ درصد بیوچار ۶۰۰ نسبت به خاک تیمار شده با ۰/۵ و ۱ درصد بیوچار ۴۰۰ کاهش معنی‌داری ($p < 0.05$) یافت.

کاهش مس در خاک تیمار شده با بیوچار ۶۰۰ در مقایسه با خاک تیمار شده با لجن فاضلاب و بیوچار ۴۰۰ می‌تواند به دلیل داشتن سطح ویژه بالای بیوچار ۶۰۰ درجه سلسیوس (جدول ۲) باشد، بطوریکه داشتن سطح ویژه بالاتر می‌تواند باعث افزایش مکان‌های جذب گردد.



شکل ۱- الگوی آزادسازی مس تحت تأثیر تیمارهای لجن فاضلاب و بیوچار آن در مدت ۵۰۴ ساعت



شکل ۲- مقدار تجمعی مس آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک شاهد و تیمار شده با لجن فاضلاب و بیوچارهای آن

S, C, B4 و B6 بترتیب تیمارهای لجن فاضلاب، شاهد، بیوچار لجن تولیدشده در دمای ۴۰۰ و بیوچار لجن تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌باشند.

انتی سول و اریدی سول در مرکز ایران معادله‌های مختلف سینتیکی را بکار بردند. نتایج آنها نشان داد که معادله‌های تابع توانی و الوویج ساده توانایی توصیف آزاد شدن مس را داشتند. Motaghian and Hosseinpur (2012) با کاربرد عصاره‌گیر DTPA-TEA به بررسی سینتیک آزاد شدن مس در تعدادی از خاک‌های آهکی پرداختند و مشاهده کردند که معادله‌های تابع توانی و مرتبه اول قادر به توصیف سرعت آزاد شدن مس بودند. توانایی معادله تابع توانی در توصیف آزاد شدن مس در مطالعه Zhao (2012) Barani-Motlagh نیز گزارش شده است. *et al.* (2017) تأثیر بیوجار کود دامی و بیوجار لجن فاضلاب را بر سینتیک آزاد شدن فلزات سنگین در دو خاک اسیدی و آهکی مورد بررسی قرار دادند. آنها گزارش کردند که معادله‌ی مرتبه اول توانایی توصیف سرعت آزاد شدن مس در هر دو خاک را داشت.

نتایج برازش معادله‌های سینتیکی بر داده‌های تجمعی آزاد شدن مس در خاک‌های شاهد و تیمار شده در جدول (۴) نشان داده شده است. مقایسه ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) نشان داد که معادله‌های الوویج ساده، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیشترین ضریب تعیین و کمترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بودند و بنابراین توانایی توصیف سرعت آزاد شدن مس در این خاک‌ها را داشتند.

Ghasemi-Fasaei *et al.* (2006) به بررسی سینتیک آزاد شدن مس در تعدادی از خاک‌های آهکی جنوب ایران پرداختند. آنها گزارش کردند که معادله‌های تابع توانی و الوویج ساده آزاد سازی مس را به خوبی توصیف کردند. Reyhanitabar and Karimian (2008) به منظور توصیف آزاد شدن مس در خاک‌های

جدول ۴- ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات مختلف مورد استفاده در توصیف مس آزاد شده

خاک	مرتبه صفر		مرتبه اول		پخشیدگی پارابولی		الوویج ساده		تابع توانی	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
شاهد	۱۱/۰۸	۰/۵۲	۳/۲۰	۰/۹۶	۷/۳۲	۰/۷۸	۱/۸۳	۰/۹۸	۲/۶۵	۰/۹۷
۰/۵٪ لجن	۱۲/۰۴	۰/۵۵	۳/۶۵	۰/۹۶	۷/۶۷	۰/۸۱	۲/۰۷	۰/۹۸	۲/۶۲	۰/۹۷
۱٪ لجن	۱۱/۸۶	۰/۵۶	۳/۲۳	۰/۹۶	۷/۴۹	۰/۸۲	۲/۳۸	۰/۹۸	۲/۵۸	۰/۹۷
۰/۵٪ بیوجار ۴۰۰	۹/۸۴	۰/۳۹	۲/۵۱	۰/۹۵	۷/۲۰	۰/۶۷	۲/۱۹	۰/۹۶	۳/۳۱	۰/۹۲
۱٪ بیوجار ۴۰۰	۹/۶۸	۰/۴۰	۲/۴۰	۰/۹۶	۷/۰۸	۰/۶۷	۲/۱۵	۰/۹۶	۳/۲۴	۰/۹۳
۰/۵٪ بیوجار ۶۰۰	۸/۳۵	۰/۳۶	۲/۲۹	۰/۹۵	۶/۲۹	۰/۶۴	۲/۰۷	۰/۹۶	۳/۰۴	۰/۹۱
۱٪ بیوجار ۶۰۰	۷/۳۸	۰/۳۲	۱/۷۹	۰/۹۵	۵/۶۹	۰/۶۰	۲/۱۱	۰/۹۴	۲/۸۸	۰/۸۹
میانگین	۱۰/۰۳	۰/۴۴	۲/۷۲	۰/۹۵	۶/۹۶	۰/۷۱	۲/۱۱	۰/۹۶	۲/۹۰	۰/۹۳

SE بر حسب mg kg^{-1} و کلیه ضرایب تعیین (R^2) در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار هستند.

$\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، ۱ درصد بیوجار ۴۰۰ ($۶/۵۶ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، ۰/۵ درصد بیوجار ۶۰۰ ($۴/۶ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) و ۱ درصد بیوجار ۶۰۰ ($۵/۴۸ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) مشاهده شد (جدول ۵).

ضرایب a و b در معادله تابع توانی نشان‌دهنده سرعت آزاد شدن مس می‌باشند. بیشترین مقدار ضریب a بترتیب در خاک تیمارشده با ۱ درصد لجن فاضلاب ($۴۲/۱۲ \text{ mg kg}^{-1}$)، شاهد ($۴۱/۸۰ \text{ mg kg}^{-1}$)، ۰/۵ درصد بیوجار ۴۰۰ ($۴۰/۷۸ \text{ mg kg}^{-1}$)، ۱ درصد بیوجار ۴۰۰ ($۴۰/۳۴ \text{ mg kg}^{-1}$)، ۰/۵ درصد لجن فاضلاب ($۴۰/۱۸ \text{ mg kg}^{-1}$)، ۰/۵ درصد بیوجار ۶۰۰ ($۳۶/۳۳ \text{ mg kg}^{-1}$) و ۱ درصد بیوجار ۶۰۰ ($۳۴/۶۰ \text{ mg kg}^{-1}$) بود. همچنین بیشترین مقدار ضریب b در خاک تیمارشده با ۰/۵ درصد لجن فاضلاب ($۰/۱۴ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) مشاهده شد که به صورت معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بیشتر از سایر تیمارها بود و پس از آن بیشترین مقدار ضریب b بترتیب در تیمار ۱ درصد لجن فاضلاب ($۰/۱۳ \text{ mg kg}^{-1}$)

ضرایب سرعت آزاد شدن و عرض از مبدا سه معادله سینتیکی مناسب در توصیف آزاد شدن مس در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب و بیوجارهای آن در جدول (۵) نشان داده شده است. شیب معادله‌های مرتبه اول، الوویج ساده و تابع توانی شاخصی از سرعت آزاد شدن مس در خاک‌های شاهد و تیمار شده محسوب می‌شوند.

ضریب K_1 در معادله مرتبه اول شیب خط می‌باشد و بیانگر ضریب سرعت آزاد شدن مس می‌باشد. ضریب K_1 در خاک تیمار شده با ۱ درصد بیوجار ۶۰۰، $۰/۰۳۹$ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود و به صورت معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بیشتر از سایر تیمارها بود (جدول ۵). ضریب $1/\beta$ در معادله الوویج ساده نشان‌دهنده سرعت آزاد شدن مس است. بیشترین مقدار ضریب $1/\beta$ بترتیب در تیمار ۰/۵ درصد لجن فاضلاب ($۹/۶۳ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، ۱ درصد لجن فاضلاب ($۹/۵۱ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، شاهد ($۸/۴۹ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، ۰/۵ درصد بیوجار ۴۰۰ ($۶/۶۶ \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

معادله‌های مرتبه اول و دوم استفاده شد. نتایج تحقیق آنها نشان داد که افزودن هر دو بیوپچار (بیوپچار کود دامی و بیوپچار لجن فاضلاب) باعث افزایش آزادشدن مس از خاک آهنکی نسبت به خاک شاهد شد، در حالی که افزودن بیوپچارها به خاک اسیدی باعث کاهش چشمگیر آزادشدن مس از خاک شد. آنها عنوان کردند که کاهش چشمگیر آزادشدن مس در خاک اسیدی می‌تواند به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار مس با اسیدهای آلی موجود در بیوپچار باشد. در خاک اسیدی، بارهای منفی روی سطوح بیوپچار، بارهای مثبت ترکیبات خاک را خنثی کرده و باعث تقویت جذب کاتیون‌های فلزی شد.

Bogusz *et al.* (2017) به بررسی اثر سطوح مختلف لجن فاضلاب و بیوپچار بر سینتیک آزادشدن مس پرداختند. آنها گزارش کردند که آزادشدن مس در همه تیمارها بجز لجن فاضلاب ابتدا سریع و سپس سرعت آزادسازی با گذشت زمان کاهش یافت. مقدار آزادشدن فلزات سنگین از خاک شاهد زیاد بود. افزودن مخلوط بیوپچار و لجن فاضلاب به خاک، بیشترین تأثیر را در کاهش آزادشدن فلزات سنگین داشت. افزایش سطح بیوپچار باعث کاهش آزادشدن مس شد. به طور کلی نتایج آنها نشان داد پیوند مس با لجن فاضلاب بسیار ضعیف و ناپایدارتر از بیوپچار بود، لذا کاربرد لجن فاضلاب می‌تواند باعث آزادشدن مس به محیط زیست شود. افزایش نرخ آزادشدن مس در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است (Li *et al.*, 2019; Aishah *et al.*, 2018).

همبستگی بین ویژگی‌های آزادشدن مس با مس قابل استفاده
نتایج همبستگی بین ضرایب معادلات سینتیکی استفاده شده در توصیف آزادشدن مس با مقدار مس عصاره‌گیری شده با روش‌های DTPA-TEA و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در جدول (۶) نشان داده شده است. نتایج جدول (۶) نشان داد که همبستگی بین ضرایب سرعت معادله‌های الوویچ ساده، تابع توانی و ضریب a در معادله مرتبه اول با مس قابل استفاده (در هر دو عصاره‌گیر) مثبت و معنی‌دار ($p < 0/05$) بود. همچنین بین ضریب K_1 در معادله مرتبه اول با مقدار مس قابل استفاده همبستگی منفی و معنی‌دار ($p < 0/05$) بدست آمد. بررسی همبستگی بین ویژگی‌های آزادشدن مس با مس عصاره‌گیری شده با روش‌های معمول عصاره‌گیری می‌تواند بهترین روش ارزیابی کارایی معادله‌های سینتیکی در توصیف آزادشدن مس در خاک‌های شاهد و تیمار شده باشد.

شاهد ($0/12 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)، $0/5$ و 1 درصد بیوپچار $400 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($0/10$)، $0/5$ درصد بیوپچار $600 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($0/10$) و 1 درصد بیوپچار $600 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($0/09$) مشاهده گردید. ضریب b هم در خاک شاهد و هم خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب و بیوپچارهای آن کمتر از 1 بود (جدول ۵) و این نشان می‌دهد که سرعت آزادشدن مس در همه تیمارها با زمان کاهش می‌یابد. (Reyhanitabar and Gilkes (2010) گزارش کردند که ضریب a در معادله تابع توانی نشان‌دهنده کل مس قابل آزادشدن می‌باشد و یا به عبارتی نمایانگر تعداد سطوحی است که امکان آزادشدن مس از آنها وجود دارد. همچنین ضریب b در معادله تابع توانی بیانگر تمایل مس برای این سطوح می‌باشد. (Dang *et al.* (1994) بیان کردند که افزایش مقدار ضریب a بیانگر افزایش سرعت آزادشدن مس در تیمارها می‌باشد. ضریب a در خاک تیمار شده با 1 درصد لجن فاضلاب بیشتر از سایر تیمارها بود و بنابراین سرعت آزادشدن مس از خاک تیمار شده با لجن فاضلاب بیشتر از سایر تیمارها بود (جدول ۵). همچنین ضریب a در خاک تیمار شده با بیوپچار 400 به صورت معنی‌داری ($p < 0/05$) بیشتر از خاک تیمار شده با بیوپچار 600 بود که نشان‌دهنده بیشتر بودن سرعت آزادشدن مس از خاک تیمار شده با بیوپچار 400 نسبت به خاک تیمار شده با بیوپچار 600 است که این می‌تواند به دلیل تغییر در اجزاء مس در خاک‌های با تیمار مختلف باشد (Olama *et al.*, 2010). در همه تیمارها ضریب b در تابع توانی کمتر از $0/25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (جدول ۵)، این نشان می‌دهد که در این خاک‌ها بیش از یک سطح انتشار در آزادشدن مس اهمیت دارند (Dang *et al.*, 1994).

Alva *et al.* (2005) به بررسی اثر سطوح مختلف کود دامی، لجن فاضلاب و لجن فاضلاب خاکستر شده بر سینتیک آزادشدن مس در یک خاک شنی پرداختند. نتایج آنها نشان داد که معادله‌های الوویچ، الوویچ ساده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی بهترین معادله‌ها در توصیف آزادشدن مس از خاک‌های تیمار شده بودند. آنها گزارش کردند که تأثیر تیمارهای کود دامی و لجن فاضلاب بر ضرایب این معادله‌ها معنی‌دار بود. همچنین افزایش سطح کود دامی و لجن فاضلاب باعث کاهش آزادشدن مس از خاک شد. (Zhao *et al.* (2017) تأثیر بیوپچار کود دامی و بیوپچار لجن فاضلاب را بر سینتیک آزادشدن فلزات سنگین در دو خاک اسیدی و آهنکی مورد بررسی قرار دادند. جهت بررسی سینتیک آزادشدن فلزات سنگین از خاک‌های تیمار شده با بیوپچار از

جدول ۵- ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورداستفاده در توصیف مس آزادشده

خاک	مرتبۀ اول		الوویج ساده		تابع توانی	
	K ₁	a	1/β	a	b	a
شاهد	۰/۰۱۵d	۳/۷۷b	۸/۴۹b	۳۷/۴۸a	۰/۱۲c	۴۱/۸۰a
۰/۵٪ بیوچار لجن	۰/۰۱۳e	۳/۹۰a	۹/۶۳a	۳۴/۹۵b	۰/۱۴a	۴۰/۱۸b
۱٪ لجن	۰/۰۱۳e	۳/۹۰a	۹/۵۱a	۳۷/۳۲a	۰/۱۳b	۴۲/۱۲a
۰/۵٪ بیوچار ۴۰۰	۰/۰۲۶c	۳/۵۶c	۶/۶۶c	۳۷/۲۳a	۰/۱۰d	۴۰/۷۸b
۱٪ بیوچار ۴۰۰	۰/۰۲۶c	۳/۵۴c	۶/۵۶c	۳۶/۸۶a	۰/۱۰d	۴۰/۳۴b
۰/۵٪ بیوچار ۶۰۰	۰/۰۳۲b	۳/۳۹d	۵/۴۸d	۳۳/۳۹c	۰/۱۰d	۳۶/۳۳c
۱٪ بیوچار ۶۰۰	۰/۰۳۹a	۳/۲۶e	۴/۶۷e	۳۲/۱۷d	۰/۰۹e	۳۴/۶۰d

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین ضرایب سرعت در تیمارهای مختلف براساس آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد است.

جدول ۶- همبستگی ویژگی‌های آزادشدن مس با مس قابل استفاده

ویژگی‌های آزادشدن	DTPA-TEA	کلریدکلسیم ۰/۰۱ مولار
مرتبۀ اول	۰/۹۶ **	۰/۹۶ **
K ₁	-۰/۹۴ **	-۰/۹۳ **
الوویج ساده	۰/۵۵ **	۰/۶۲ **
1/β	۰/۹۷ **	۰/۹۵ **
تابع توانی	۰/۷۶ **	۰/۸۱ **
	۰/۹۵ **	۰/۹۰ **

**معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

نتیجه‌گیری

گرماکافت بهینه به بیوچار، علاوه بر اینکه راهکار مناسبی برای مدیریت لجن فاضلاب است، می‌تواند در تثبیت مس و اصلاح خاک‌های آلوده به مس نیز مفید باشد. در این مطالعه بیوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس همراه با کاربرد ۱ درصد وزنی بهترین تأثیر را در تثبیت مس داشت. همچنین پیشنهاد می‌گردد تأثیر لجن فاضلاب و بیوچار حاصل از آن بر جزءبندی مس نیز مورد ارزیابی قرار گیرد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

نتایج این پژوهش نشان داد که تیمار لجن فاضلاب در هر دو سطح باعث افزایش معنی‌دار ($p < 0/05$) آزادشدن مس نسبت به خاک شاهد شد، در حالیکه مقدار مس آزادشده در تیمارهای بیوچار ۴۰۰ و همچنین بیوچار ۶۰۰ در هر دو سطح به طوری معنی‌داری ($p < 0/05$) نسبت به خاک شاهد کمتر بود. در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب در مقایسه با خاک‌های تیمار شده با بیوچار حاصل از آن سرعت آزادشدن مس بیشتر بود. بطور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که تبدیل لجن فاضلاب در یک دمای

REFERENCES

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D. and Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- Abu Khatita, A.M., Koch, R. and Bamoussa, O.A. (2020). Sources identification and contamination assessment of heavy metals in soil of Middle Nile Delta, Egypt. *Journal of Taibah University for Science*, 14, 750-761.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S. and Ok, Y.S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.

- Aishah, R.M., Shamsuddin, J., Fauziah, C.I., Arifin, A. and Panhwar, A. (2018). Adsorption-desorption characteristics of zinc and copper in oxisol and ultisol amended with sewage sludge. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 40, 842-855.
- Alva, A.K., Baugh, T.J., Paramasive, S. and Sajwan, K.S. (2005). Adsorption/desorption of a sandy soil amendment with various rates of manure, sewage sludge, and incinerated sewage sludge. *Journal of Environmental Science and Health*, 4, 687-696.
- Barani Motlagh M. (2012). Kinetics and mechanism of copper release from selected agricultural calcareous soils of northern Iran. *Soil Research*, 50, 312-319.
- Bogusz, A., Oleszczuk, P. and Dobrowolski, R. (2017). Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 3, 1-12.
- Buss, W., Graham, M.C., Shepherd, J.G. and Mašek, O. (2016). Risks and benefits of marginal biomass-derived biochars for plant growth. *Science of the Total Environment*, 569, 496-506.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M. and Ro, K.S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Dang, Y.P., Edwards, D.G. and Tiller, K.G. (1994). Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1392-1399.
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
- Dias, B.O., Silva, C.A., Higashikawa, F.S., Roig, A. and Sanchez-Monedero, M.A. (2010). Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure; effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technology*, 101, 1239-1246.
- Gasco, G. and Lobo, M.C. 2007. Composition of a Spanish sewage sludge and effects on treated soil and olive trees. *Waste Management*, 27, 1494-1500.
- Gee, G.H. and Bauder, J.W. (1986). Particle size analysis. PP. 383-409. In: Klute A. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 2. Physical Properties. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Ghasemi-Fasaei, R., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N., Yasrebi, j., Assad, M.T. and Ippolito, J.A. (2006). Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37, 797-809.
- Gwenzi, W., Muzava, M., Mapanda, F. and Tauro, T.P. (2016). Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe. *Journal of Integrative Agriculture*, 15, 1395-1406.
- Havlin, J.L., Westfall, D.G. and Olsen, S.R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 371-376.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A. and Nelson, P.F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92, 223-228.
- Hoyt, P.B. and Nyborg, M. (1971). Toxic metals in acid soil: 2. Estimation of plant available manganese. *Soil Science Society of America Proceedings*, 35, 141-144.
- Jin, Y., Connor, D.O., Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Liu, A. and Hou, D. (2019). Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis. *Environment International*, 124, 320-328.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin. Germany. 550p.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Karer, J., Wawra, A., Zehetner, F., Dunst, G., Wagner, M., Pavel, P.B., Puschenreiter, M., Riesel-Hanl, W. and Soja, G. (2015). Effects of biochars and compost mixtures and inorganic additives on 2466 mobilization of heavy metals in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 226, 1-12.
- Khanmohammadi, Z., Afyuni, M. and Mosaddeghi, M.R. (2015) Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management & Research* 33, 275-283.
- Kloss, S., Zehetner, F., Buecker, J., Oburger, E., Wenzel, W.W., Enders, A., Lehmann, J. and Soja, G. (2014). Trace element biogeochemistry in the soil-water-plant system of a temperate agricultural soil amended with different biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4513-4526.
- Koppolu, L., Agblevor, F.A. and Clements, L.D. (2003). Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: lab scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass Bioenergy*, 25, 651-663.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota-a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812-1836.
- Li, S., Fang, B., Wang, D., Wang, X., Man, X. and Zhang, X. (2019). Leaching Characteristics of Heavy Metals and Plant Nutrients in the Sewage Sludge Immobilized by Composite Phosphorus-

- Bearing Materials. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 1-18.
- Lindsay, W.L. and 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.
- Liu, T., Liu, B. and Zhang, W. (2014). Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23, 271-275.
- Loeppert, R.H. and Sparks, D.L. (1996). Carbonate and gypsum. PP. 437-474. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Luo, F. Song, J., Xia, W., Dong, M., Chen, M. and Soudek, P. (2014). Characterization of contaminants and evaluation of the suitability for land application of maize and sludge biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8707-8717.
- Martin, H.W. and Sparks, D.L. (1983). Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 883-887.
- Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J. and Gascó, G. (2012). Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*, 89, 1354-1359.
- Mendez, A., Terradillos, M. and Gasco, G. (2013). Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 124-130.
- Motaghian, H.R. and Hosseinpour, A.R. (2012). Copper release kinetics: effect of two extractants and (*Tricum aestivum L.*) rhizosphere. *Plant, Soil and Environment*, 58, 471-47.
- Murphy, I.C.R. and Riley, J.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-143.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1996). Total carbon organic carbon and organic matter. PP. 961-1011. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Olama, V., Ronaghi, A. and Karimian, N. (2010). Copper release behavior in two calcareous soils amended with three organic materials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 2448-2458.
- Park, J.H., Choppala, G., Lee, S.J., Bolan, N., Chung, J.W. and Edraki, M. (2013). Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 224, 1711-1711.
- Qadeer, S., Anjum, M., Khalid, A., Waqas, M., Batool, A. and Mahmood, T. (2017). A dialogue on perspectives of biochar applications and its environmental risks. *Water, Air and Soil Pollution*, 228, 1-26.
- Reyhanitabar, A. and Gilkes, R.J. (2010). Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma*, 154, 289-293.
- Reyhanitabar, A. and Karimian, N. (2008). Kinetics of copper desorption of selected calcareous soils from Iran. *American-Eurasian Journal Agriculture and Environment Science*, 4, 287-293.
- Rhoades, J.D. (1996). Salinity, electrical conductivity and total dissolved solids. PP. 417-437. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Ryan, J., Estefan, G. and Rashid, A. (2007) Soil and Plant Analysis Laboratory Manual, ICARDA.
- Santos, S., Costa, C.A.E., Duarte, A.C., Scherer, H.W., Schneider, R.J. and Esteves, V.I. (2010). Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*, 78, 389-396.
- Sims, J.T. (1996) Lime requirement. PP. 491-515. In: Sparks R.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*, Part 3, Chemical Methods, SSSA Book Series No. 5. Madison, WI: Soil Science Society of America.
- Singh, B., Singh, B.P. and Cowie, A.L. (2010). Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48, 516-525.
- Song, X.D., Xue, X.Y., Chen, D.Z., He, P.J. and Dai, X.H. (2014). Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere*, 109, 213-220.
- Sposito, G.L., Lund, J. and Chang, A.C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 260-265.
- Sumner, M.E. and Miller, W.P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficient. PP. 1201-1229. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhao, Y., Chen, H. and Yang, L. (2014). Effect of feedstock type, production method and pyrolysis temperature on biochar and hydrobiochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240, 574-578.
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R. and Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116, 653-659.
- Tang, X.Y., Zhu, Y.G., Cui, Y.S., Duan, J. and Tang, L. (2006). The effect of ageing on the bioaccessibility

- and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environment International*, 32, 682-689.
- Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP. 475-491. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of American. Madison. Wisconsin. USA.
- Venegas, A., Rigol, A. and Vidal, M. (2015). Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils. *Chemosphere*, 119, 190-198.
- Waqas, M., Li, G., Khan, S., Shamshad, I., Reid, B.J., Qamar, Z. and Chao, C. (2015). Application of sewage sludge and sewage sludge biochar to reduce polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and potentially toxic elements (PTE) accumulation in tomato. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12114-12123.
- Wuana, R.A., Yiase, S.G., Iorungwa, P.D. and Iorungwa, M.S. (2013). Evaluation of copper and lead immobilization in contaminated soil by single, sequential and kinetic leaching tests. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7, 249-258.
- Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Hung, H., Lu, K., Gao, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z. and 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*, 22, 3183-3190.
- Zhang, J., Lu, F., Zhang, H., Shao, L., Chen, D. and He, P. (2015) Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. *Scientific Reports* 5, 1-8.
- Zhao, Y., Zhao, L., Mei, Y., Li, F. and Cao, X. (2017). Release of nutrients and heavy metals from biochar-amended soil under environmentally relevant conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 2517-2527.
- Zhou, D., Liu, D., Gao, F., Li, M. and Luo, X. (2017). Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1-15.