

تأثیر بیوچار بقایای هرس درخت سیب بر شکل‌های شیمیایی، شاخص تحرک (MF) و شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) عناصر سنگین در یک خاک آلوده

رقیه حمزه نژاد^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، عباس صمدی^۳، میرحسن رسولی صدقیانی^۳، حبیب خداوردیلو^۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۲۵

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲- دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۳- استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: e.sepehr@urmia.ac.ir

چکیده

به منظور بررسی تأثیر بیوچار بقایای هرس درخت سیب (رقم گلدن دلشزن) بر شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم، سرب، مس و روی در خاک آلوده، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۴ سطح بیوچار (۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد) و ۴ زمان انکوباسیون (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در ۳ تکرار انجام گرفت و توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تسیر تعیین و شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) و شاخص تحرک (MF) محاسبه گردید. کاربرد بیوچار موجب کاهش معنادار ($P \leq 0.05$) عناصر در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش معنادار عناصر در بخش‌های پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید. با افزایش درصد بیوچار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز با افزایش درصد بیوچار است. در نهایت نتیجه‌گیری شد که افزودن بیوچار سیب به خاک، منجر به تغییر شکل عناصر از اشکال ناپایدار (شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار (شکل‌های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز و شکل آلی)، و در نتیجه کاهش تحرک فلزات در خاک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار سیب، شکل‌های شیمیایی، فلزات سنگین، عصاره‌گیری متوالی

Effect of Apple Pruning Residue Biochar on Chemical Forms, Mobility Factor Index (*MF*) and Reduced Partition Index (*I_R*) of Heavy Metals in a Contaminated Soil

R Hamzenejad¹, E Sepehr^{2*}, A Samadi³, MH Rasouli-Sadaghiani³, H Khodaverdiloo²

Received: 2016-09-22

Accepted: 2017-12-16

¹ Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Urmia University, Iran

² Assoc. Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University, Iran

³ Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University, Iran

*Corresponding Author, Email: e.sepehr@urmia.ac.ir

Abstract

In order to study the effect of apple (Golden delicious variety) pruning residue biochar on chemical forms of Cd, Pb, Cu and Zn in a contaminated soil, an experiment was conducted as a factorial in a completely randomized design (CRD) in three replications with 4 levels of biochar (0, 2, 5 and 10 %) and 4 levels of incubation time (1, 2, 4 and 8 weeks). Chemical distribution of metals in soil was determined using Tessier sequential extraction method during the mentioned incubation times and the reduced partition index (*I_R*) and mobility factor (*MF*) of the metals were calculated. Application of the biochar significantly ($p \leq 0.05$) decreased the exchangeable and carbonate fractions and increased organic and iron and manganese oxide bound fractions in comparison to the control treatment. With increasing the biochar level and incubation time, the *I_R* values were increased, but *MF* values decreased, demonstrating a decrease in the mobility of metal in soils. It was concluded that the addition of the apple biochar in soil may led to transformation of the metals from unstable forms (e.g. exchangeable and carbonate forms) to stable forms (e.g. iron and manganese oxide bound and residual forms), and consequently decreased the mobility of the metals in soil.

Keywords: Apple biochar, Chemical forms, Heavy metals, Sequential extraction

مقدمه

ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع گوناگون آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی ساده و جالب توجه است. تصفیه پساب با استفاده از جاذب‌های غیرمتداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان، پوست و سبوس برنج، خاک اره، پوست و میوه کاج نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین به دلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است (احمد ۲۰۰۴).

بیوپچار آجامد غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی تحت شرایط بدون اکسیژن در دماهای متوسط (<7۰۰)

فلزات سنگین، از جمله منابع آلاینده آب و خاک می‌باشند که به دلیل تجزیه‌ناپذیر بودن به ترکیبات با درجه سمیت کمتر، در محیط انباشته شده و بسیار خطرآفرین هستند. حضور فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی، به دلیل افزایش تحرک آن‌ها و تمایل آن‌ها به تجمع در موجودات زنده و ورود به زنجیره‌های غذایی، معضلی جدی برای محیط زیست آفریده است (آلوی ۱۹۹۰).

به دلیل پیامدهای منفی آلودگی عناصر سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر، زدودن آن‌ها از منابع آلوده (آب و خاک) مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله روش‌های کارآمد در زدودن این فلزات، جذب سطحی آن‌ها توسط مواد جاذب می‌باشد. روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی،

با توجه به فراوانی بقایای هرس سیب در آذربایجان غربی و مطالعات اندک در مورد تثبیت و غیرمتحرک-سازی فلزات سنگین توسط بیوپچار در خاک‌های آهکی، در این پژوهش کاربرد بیوپچار بقایای هرس سیب بر توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم، سرب، مس و روی در خاک آلوده بررسی و برای کمی‌سازی شدت پیوند عناصر به خاک و تحرک عناصر به ترتیب از شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) و درصد یا مقدار نسبی بخش تبدیلی و کربناتی (MF) استفاده شد.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوپچار

برای تهیه بیوپچار، بقایای هرس درخت سیب (رقم گل‌دن دل‌شیز) جمع آوری و پس از هواخشک نمودن به قطعات کوچک خرد و به مدت ۲ روز در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس داخل آون قرار داده شدند. سپس برای ایجاد شرایط بدون حضور اکسیژن (وارد کردن گاز N_2 از طریق محفظه ورودی راکتور)، درون محفظه آهنی استوانه‌ای شکل با ابعاد ۷ سانتی‌متر در ۳۱ سانتی‌متر قرار داده و داخل کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمای ۳ درجه سلسیوس در هر دقیقه به مدت ۲ ساعت به بیوپچار تبدیل شدند. در محفظه آهنی دارای یک ورودی گاز و یک خروجی برای فاز گاز و مایع تولیدشده بود. بعد از اتمام زمان پیرولیز، راکتورها از کوره خارج شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای معمولی اتاق قرار داده شدند تا در دمای محیط خنک شوند، سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین موثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

ویژگی‌های بیوپچار

برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر pH و EC در سوسپانسیون ۱:۲۰ بیوپچار و آب (سینگ و همکاران ۲۰۱۰)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش اصلاح شده استات آمونیوم یک نرمال (pH ۷) (گاسکین و همکاران ۲۰۰۸)، میزان خاکستر با روش ASTM

تهیه می‌شود (سوکیران و همکاران ۲۰۱۱، حجازی‌زاده و همکاران ۲۰۱۶). بیوپچار ظرفیت جذب بالایی برای عناصر سنگین مانند مس، سرب و کادمیم از محلول‌های آبی دارد و به دلیل داشتن ساختار متخلخل، حضور گروه‌های عامل مختلف، pH بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌تواند به عنوان بهسازی بالقوه برای خاک‌های آلوده با فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد (ژانگ و همکاران ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴). جذب سطحی فلزات سنگین روی بیوپچار می‌تواند به دلیل کمپلکس فلزات سنگین با گروه‌های عامل مختلف موجود در بیوپچار باشد که منجر به تبادل فلزات سنگین با کاتیون‌های مرتبط با بیوپچار مانند Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، K^+ و Na^+ و یا به دلیل جذب فیزیکی باشد (لو و همکاران ۲۰۱۲).

شماری از مطالعات در هر دو مقیاس آزمایشگاهی و مزرعه‌ای نشان دادند که بیوپچار می‌تواند به طور معنادار تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین را در خاک کاهش دهد (لو و همکاران ۲۰۱۶، ژانگ و همکاران ۲۰۱۲). برای نمونه یوچیمیا و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که افزودن بیوپچار می‌تواند جذب کادمیم (Cd) و نیکل (Ni) را در خاک از طریق افزایش pH خاک کاهش دهد. خو و ژائو (۲۰۱۳) از نسبت‌های ۰، ۳ و ۵ درصد بیوپچار ساقه کلزا برای تثبیت مس، سرب و کادمیم خاک استفاده و گزارش کردند که افزودن بیوپچار باعث افزایش جذب فلزات سنگین توسط خاک می‌شود. ژانگ و همکاران (۲۰۱۲) نیز حذف سرب از خاک اسیدی حاوی بیوپچار کاه و کلش برنج (نسبت ۰، ۳ و ۵ درصد بیوپچار به خاک) را بررسی و گزارش کردند که بیوپچار باعث افزایش CEC و pH خاک و افزایش جذب سرب توسط خاک شد. در مطالعه دیگر، بیوپچار تولید شده از بقایای درختان آلو، Cd، Pb و Zn استخراج شده با DTPA را به ترتیب ۹۰، ۳۸ و ۲۴ درصد در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد (فلت و همکاران ۲۰۱۱). کیم و همکاران (۲۰۱۵) در یک مطالعه انکوباسیونی مشاهده کردند که مخلوط کردن بیوپچار ساقه برنج با خاک سبب کاهش معنادار (>۸۰٪) قابلیت دسترسی فلزات سنگین گردید، که احتمالاً به دلیل افزایش جذب فلزات سنگین و افزایش pH خاک بود.

معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (رایمنت و هیگینسون ۱۹۹۲)، کربنات کلسیم فعال با روش اگزالات آمونیوم (دروینئا ۱۹۴۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات آمونیوم یک نرمال (چاپمن ۱۹۶۵)، اکسیدهای آزاد آهن و منگنز با استفاده از سیترات دیتیونات (مهرآ و جکسون ۱۹۶۰)، مقدار عناصر سنگین قابل جذب گیاه در خاک با روش DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و میزان عناصر سنگین کل در خاک با روش هضم با اسید (سون و عبود ۱۹۹۳) اندازه‌گیری شد.

آزمایش انکوباسیون

برای اجرای آزمایش انکوباسیون، مقادیر ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد از بیوچار سیب به خاک آلوده اضافه - گردید و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و پس از تعیین میزان رطوبت ظرفیت مزرعه، نمونه‌ها توزین و مقدار آب مورد نیاز تا رسیدن به رطوبت ظرفیت زراعی افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد قرار گرفتند. در طول مدت انکوباسیون، درصد رطوبت نمونه ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از انکوباسیون، از هریک از تیمارها مقدار مشخصی از خاک برداشت شده و شکل-های شیمیایی عناصر سنگین با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تیسیر و همکاران (۱۹۷۹) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی در جدول ۱ نشان داده شده است.

تعیین شاخص توزیع کاهش‌یافته در خاک

برای کمی‌سازی شدت پیوند فلزافزوده شده به خاک از شاخص توزیع کاهش‌یافته (I_R) استفاده شد:

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad [2]$$

که در آن i شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (۱): بخش تبدالی، ۲: بخش پیوندشده با کربنات‌ها، ۳: بخش

D1762-84 (انجمن تست مواد آمریکا ۲۰۰۳)، مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن کل در بیوچار با آنالیز عنصری (ECS 4010 CHNSO Analyzer)، سدیم و پتاسیم در عصاره حاصل از هضم خشک به روش فلیم فوتومتری و آهن، روی، مس، سرب و کادمیم در عصاره حاصل از هضم خشک با دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری (Shimadzu 6300 AA) (راجکوچ و همکاران ۲۰۱۱) و ساختار ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد. برای تعیین کربنات کلسیم معادل، به یک گرم از بیوچار، ۵۰ میلی‌لیتر HCL ۰/۵ نرمال افزوده و به مدت ۵ دقیقه جوشانده شد. بعد از خنک شدن و فیلتر با کاغذ صافی واتمن ۴۲، با NaOH ۰/۲۵ نرمال با استفاده از معرف فنل فتالئین تیترا شد (برا و همکاران ۲۰۱۴). سطح ویژه بیوچار به روش تیتراسیون با هیدروکسید سدیم (سیرز ۱۹۵۶، دوم و همکاران ۲۰۱۶) اندازه‌گیری شد؛ بدین منظور، بر روی ۱/۵ گرم از بیوچار مقداری آب مقطر افزوده و pH سوسپانسیون با اسید کلریدریک بین ۳ تا ۳/۵ تنظیم شد. ۳۰ گرم سدیم کلرید به سوسپانسیون اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس سوسپانسیون با NaOH ۰/۱ نرمال تیترا شد. سطح ویژه (S) از طریق حجم سود مصرف-شده (V) برای رساندن pH محلول از ۴ به ۹، با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$S = 32V - 25 \quad [1]$$

گزینش خاک و آزمایشات فیزیکوشیمیایی

خاک آلوده به عناصر سنگین از حوالی معدن انگوران در استان زنجان نمونه‌برداری شد. نمونه‌ی خاک هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (گی و بودر ۱۹۸۶)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و آب، کربن آلی به روش والکی و بلک (نلسون و سامرز ۱۹۸۲)، کربنات کلسیم

³ Reduced partition index

² American Society for Testing and Materials

افزایش قدرت جذب فلز با افزایش i در فرآیند عصاره-گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار n برابر با ۲ و مقدار k نیز برابر با ۵ (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، لذا مقدار I_R از ۰/۰۴ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد (هان و همکاران ۲۰۰۳).

پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: بخش پیوندشده با ماده آلی و ۵: بخش باقیمانده، F_i سهم نسبی بخش i از کل غلظت فلز در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموماً بین ۱ تا ۲) است. انتخاب مقدار n اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ($n=2$)، بیانگر

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی عناصر سنگین برای یک گرم خاک (وانگ و همکاران ۲۰۱۴).

جزء	عصاره‌گیر	دما (°C)	زمان (hr)
F ₁	محلول + تبادلی (EX)	۲۵	۱
F ₂	پیوند با کربنات‌ها (CAR)	۲۵	۵
F ₃	پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز (OX)	۹۵	۵-۶
F ₄	پیوند با ماده آلی (OM)	۸۵	۲-۳
F ₅	بخش باقیمانده (RES)	۲۵	۰/۵
	هضم با اسیدکلریدریک به اسید نیتریک (۳/۱)	۹۵	۰/۵

تعیین شاخص تحرک فلز در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک-های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه گردید (سیپوس ۲۰۰۹):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad [۳]$$

که در آن F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است. مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (آننگ و همکاران ۲۰۱۴).

آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو فاکتور بیوچار (۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد) و زمان انکوباسیون (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) برای هر عنصر در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SAS و مقایسه میانگین از طریق آزمون

LSD در سطح احتمال ۰/۰۵ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

بحث و نتایج

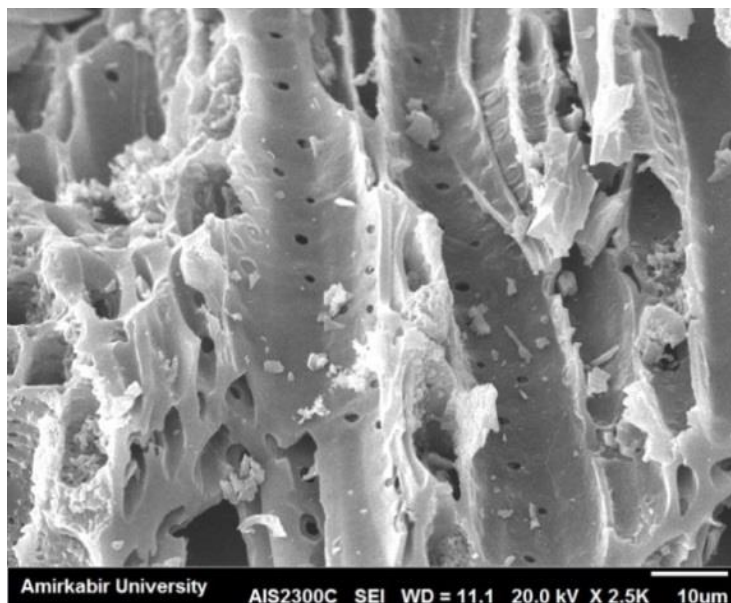
با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاک در جدول ۲، خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی، pH قلیایی و آلوده به فلزات کادمیم، سرب، مس و روی که میزان عناصر مذکور بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست و سازمان بهداشت جهانی (کادمیم ۵، سرب ۱۵۰، مس ۳۵ و روی ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (سازمان بهداشت جهانی ۱۹۸۴، آژانس حفاظت محیط زیست ۲۰۰۳). شکل ۱ تصویر بیوچار سیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM، بیوچار دارای شکل نامنظم با ساختار متخلخل می‌باشد. سطح ویژه بیوچار سیب ۲۶۶ متر مربع در گرم بدست آمد که بالاتر از سطح ویژه بقایای هرس سیب (۱۵۷) بود (جدول ۳). بیوچار با سطح ویژه بالا، توانایی بالایی در غیرمتحرک‌سازی عناصر سنگین دارد (ژانگ و همکاران ۲۰۱۳).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه.

بافت خاک	رس	سیلت	شن	OM	CCE	pH	CEC	EC	اکسید آهن	اکسید منگنز
	g 100g ⁻¹			%			meq 100g ⁻¹	dS m ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
لومی شنی	۱۰	۲۵	۶۵	۱/۵	۷/۵	۷/۶	۲۲/۱	۰/۲۷	۴۱۴	۹۵

عناصر قابل جذب گیاه (عصاره‌گیری با DTPA) (mg kg ⁻¹)				عناصر کل (mg kg ⁻¹)			
Zn	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd
۴۶۵	۵۷۹	۱۸۹	۱۰	۱۶۷۴	۱۵۹۶	۲۸۸	۲۷

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



شکل ۱- تصویر بیوپچار بقایای هرس درخت سیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

جدول ۳- برخی ویژگی‌های بیوپچار بقایای هرس درخت سیب.

ویژگی بیوپچار	واحد	ویژگی بیوپچار	واحد	ویژگی بیوپچار	واحد
سطح ویژه	m ² g ⁻¹	K	۲۶۶	سیب	۱۱
خاکستر	%	Na	۱۴	آهک معادل	۱/۲
CEC	cmol _c kg ⁻¹	Fe	۲۰		۴۰۲
EC	dS m ⁻¹	Mn	۲۵		۲۰
pH	-	Zn	۰/۱		۷۵
C	%	Cu	۸/۷		۱۶
N	%	Cd	۶۹		۰
H	%	Pb	۰/۷۵		۶/۳
			۲/۷		

تأثیر بیوچار بر شکل‌های مختلف عناصر در خاک کادمیم

توزیع کادمیم در بخش‌های مختلف خاک در تیمار شاهد به صورت کربناتی (۴۱٪) < اکسیدی (۲۴٪) < تبادل (۱۷٪) < آلی (۱۱٪) < باقیمانده (۷٪) بود (شکل ۲). به دلیل آهکی بودن خاک‌ها، شکل کربناتی بیشترین شکل اندازه‌گیری شده کادمیم را به خود اختصاص داد. رجائی و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی و قلیایی ایران، بخش کربناتی بیشترین بخش کادمیم در خاک‌های آلوده را تشکیل می‌دهد.

شکل‌های تبدالی و کربناتی در خاک متحرک هستند و در نتیجه به راحتی توسط گیاهان جذب شده و یک تهدید بزرگ برای آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌باشند (آدریانو ۲۰۰۱). بخش تبدالی و کربناتی کادمیم با افزایش درصد بیوچار به طور معناداری ($P \leq 0.05$) در مقایسه با تیمار شاهد کاهش یافت؛ به طوری که میزان بخش تبدالی بعد از ۸ هفته انکوباسیون از ۴/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد رسید. همچنین بخش کربناتی از ۱۱/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۴/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد رسید. در تیمار ۱۰ درصد بیوچار، بخش تبدالی به میزان ۴۶ درصد و بخش کربناتی به میزان ۵۹ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد. بیوچار به عنوان مواد آلی با ایجاد پوشش روی ذرات معدنی خاک دسترسی سایت‌های تبدالی و سطوح کربنات کلسیم به یون‌های فلزی را کاهش داده و در نتیجه میزان این شکل عناصر کاهش می‌یابد (مرادیان تهرانی ۲۰۱۲). همچنین بیوچار بقایای هرس سیب دارای pH قلیایی (۸/۷) می‌باشد (جدول ۳) و افزودن بیوچار به خاک منجر به افزایش pH خاک، و در نتیجه افزایش هیدرولیز کاتیون‌های فلزی و تشکیل رسوب فلزات به شکل اکسید و هیدروکسیدهای فلزی و کاهش بخش تبدالی و کربناتی می‌شود (تان و همکاران ۲۰۱۵). نتایج مشابهی توسط جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) با کاربرد بیوچار کاه و کلش برنج در خاک اسیدی مشاهده شد.

بخش پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز با افزایش درصد بیوچار و زمان انکوباسیون، افزایش معناداری ($P \leq 0.05$) یافت، در حالی که تأثیر معناداری روی اجزای باقیمانده نداشت. در تیمار ۱۰٪ بیوچار، بخش پیوند با ماده آلی به میزان ۶۰ درصد و بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز به میزان ۴۹ درصد بعد از ۸ هفته انکوباسیون نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. دلیل افزایش بخش پیوند با ماده آلی، تشکیل کمپلکس‌های کادمیم با گروه‌های عاملی آلی در سطح بیوچار می‌باشد. لو و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که افزودن بیوچار بامبو به خاک منجر به افزایش عناصر در بخش پیوند با ماده آلی می‌شود. افزایش بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمار بیوچار را نیز می‌توان تا حد زیادی به رسوب کادمیم به فرم $Cd(OH)_2$ یا اکسید و هیدروکسیدهای $Cd(II)/Fe(III)$ نسبت داد. نتیجه مشابه توسط گوا و همکاران (۲۰۰۶) و جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) در خاک اسیدی گزارش شده است.

سرب

بخش تبدالی سرب از ۹/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۳/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون کاهش یافت (شکل ۲). همچنین کاربرد بیوچار بقایای هرس سیب منجر به کاهش بخش کربناتی از ۱۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار رسید که کاهش ۵۳ درصدی را نشان داد. نتایج مشابهی توسط احمد و همکاران (۲۰۱۶) برای کاهش بخش تبدالی و کربناتی سرب در خاک آهکی با کاربرد بیوچار ساقه سویا بدست آمد. افزودن بیوچار به طور معناداری ($P \leq 0.05$) بخش پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد (شکل ۲). با افزایش بیوچار از ۰٪ به ۱۰٪، میزان بخش پیوند با ماده آلی از ۴۶ به ۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میزان بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز از ۱۳۲ به ۱۵۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت که به ترتیب افزایش ۳۵

در تیمار ۱۰٪ بیوچار، بخش پیوند با ماده آلی به میزان ۶۶ درصد و بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز به میزان ۱۰ درصد بعد از ۸ هفته انکوباسیون نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت که دلیل افزایش بخش متصل به ماده آلی، تمایل بالای مس به ترکیبات آلی و تشکیل کمپلکس‌های بسیار پایدار مس با گروه‌های عاملی آلی در سطح بیوچار می‌باشد (گوسیاتین و کولیکواسکا ۲۰۱۵). نتایج مشابهی توسط جیانگ و خو (۲۰۱۳) با کاربرد بیوچار در خاک‌های آلتی سول آلوده به مس مشاهده شد. روی با افزودن بیوچار به خاک، مقدار روی به طور معناداری ($P \leq 0.05$) در بخش تبدالی و کربناتی کاهش یافت (شکل ۲). با افزایش درصد بیوچار در خاک، میزان بخش تبدالی از ۲۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۴۴، ۱۱۷ و ۸۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ و میزان بخش کربناتی از ۲۵۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۳۰، ۱۹۲ و ۱۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ کاهش یافت. در تیمار ۱۰٪ بیوچار، بخش تبدالی به میزان ۷۰ درصد و بخش کربناتی به میزان ۷۱ درصد نسبت به تیمار شاهد بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون کاهش نشان داد. کاربرد بیوچار بر سایر بخش‌های روی در خاک نیز تأثیر گذاشت؛ به طوری که میزان بخش پیوند با ماده آلی به میزان ۶۰ درصد و بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز به میزان ۳۴ درصد در تیمار ۱۰٪ بیوچار نسبت به تیمار شاهد بعد از ۸ هفته انکوباسیون افزایش یافت. افزودن بیوچار به خاک منجر به افزایش pH و در نتیجه افزایش جذب فلز بر روی اکسیدها می‌شود (گوسیاتین و کولیکواسکا ۲۰۱۵). به طور کلی اکسیدهای آهن و منگنز بی‌شکل تمایل بالایی به روی دارند و در pH های بالا در خاک تیمار شده با بیوچار، روی از بخش تبدالی و کربناتی به بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز توزیع می‌شود (شومن ۱۹۹۹).

درصدی و ۱۴ درصدی را نسبت به تیمار شاهد نشان دادند. نتایج مشابهی توسط جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) و لو و همکاران (۲۰۱۶) بدست آمد.

توزیع سرب در بخش‌های مختلف خاک در تیمار شاهد بصورت کربناتی (۴۸٪) < اکسیدی (۳۳٪) < آلی (۱۲٪) < باقیمانده (۴٪) < تبدالی (۳٪) بود که بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون در تیمار ۱۰ درصد بیوچار به صورت اکسیدی (۴۸٪) < کربناتی (۲۶٪) < آلی (۲۰٪) < باقیمانده (۵٪) < تبدالی (۱٪) تغییر یافت (شکل ۲).

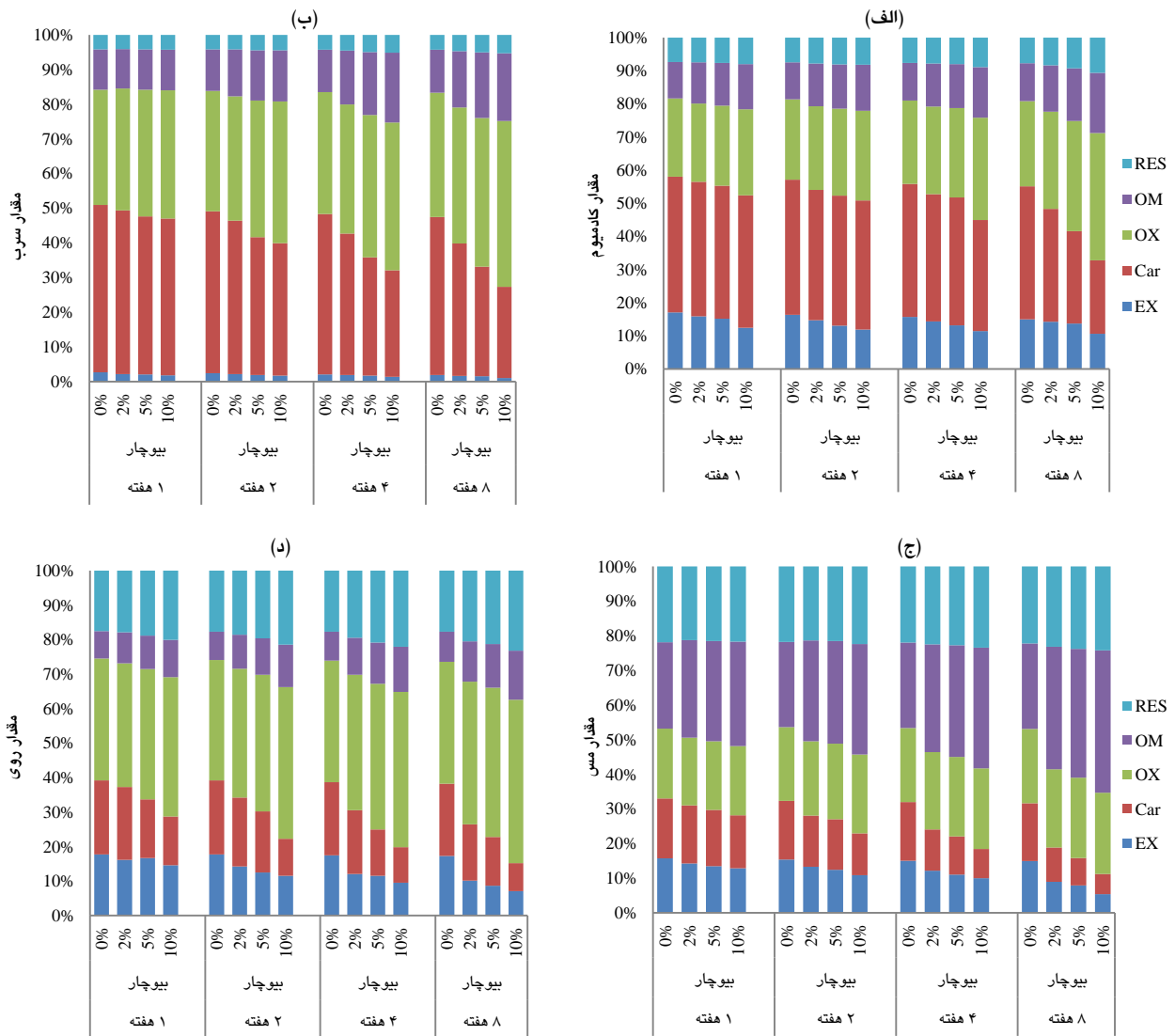
مس

توزیع مس در بخش‌های مختلف خاک در تیمار شاهد بصورت آلی (۲۵٪) < باقیمانده (۲۲٪) < اکسیدی (۲۰٪) < کربناتی (۱۷٪) < تبدالی (۱۶٪) بود و شکل آلی بیشترین شکل اندازه‌گیری شده مس را به خود اختصاص داد (شکل ۲). بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون، بخش تبدالی و کربناتی به طور معناداری ($P \leq 0.05$) به بخش پیوند با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز تبدیل شدند؛ بطوریکه توزیع مس در بخش‌های مختلف خاک در تیمار ۱۰ درصد بیوچار به صورت آلی (۴۱٪) < باقیمانده (۲۴٪) < اکسیدی (۲۳٪) < کربناتی (۶٪) < تبدالی (۵٪) تغییر یافت.

بعد از ۸ هفته انکوباسیون میزان بخش تبدالی از ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار و میزان بخش کربناتی از ۲۷۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۸۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد بیوچار کاهش یافت. جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) بیوچار کاه و کلش برنج را به سه نوع خاک در مقادیر مختلف افزودند و شکل‌های شیمیایی عناصر را با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی BCR مطالعه نمودند. آنان گزارش کردند که قابلیت استفاده عناصر با افزایش مقدار درصد بیوچار کاه و کلش برنج کاهش می‌یابد و روند کاهش قابلیت دسترسی عناصر با افزودن بیوچار به صورت مس < سرب < کادمیم بود.

آلی (۱۴٪) < کربناتی (۸٪) < تبدلی (۷٪) تغییر یافت (شکل ۲).

توزیع روی در بخش‌های مختلف خاک در تیمار شاهد بصورت اکسیدی (۳۵٪) < کربناتی (۲۲٪) < باقیمانده (۱۸٪) ~ تبدلی (۱۸٪) < آلی (۸٪) بود که بعد از گذشت ۸ هفته از زمان انکوباسیون در تیمار بیوجار به صورت اکسیدی (۴۷٪) < باقیمانده (۲۳٪) <



شکل ۲. شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم (الف)، سرب (ب)، مس (ج) و روی (د) حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک با نسبت‌های مختلف بیوجار بقایای هرس سیب در زمان‌های مختلف انکوباسیون.

نزدیک به حد اقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیشتر فلز در اجزای محلول و تبدلی جای گرفته‌اند، در حالیکه مقادیر بالای I_R یعنی (مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به طور نسبی در بین همه

بررسی تأثیر مقادیر مختلف بیوجار بر شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) در خاک

پارامتر I_R برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد؛ به طوری که مقادیر پایین I_R (یعنی مقادیر

$MF \leq 1\%$ ، متوسط ($MF \leq 30\%$)، بالا ($MF \leq 50\%$) و $MF \leq 30\%$ و بسیار بالا ($MF < 50\%$) (رودریگوئز و همکاران ۲۰۰۹). کادمیم و سرب به ترتیب با MF ۵۸ و ۵۱ درصد تحرک بسیار بالا و مس و روی به ترتیب با MF ۳۳ و ۳۹ درصد تحرک بالا در خاک داشتند که بیانگر خطرات بالای زیست محیطی کادمیم و سرب و بدنبال آن مس و روی در خاک مورد مطالعه بود.

شکل ۳ تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال درصدهای مختلف بیوچار بقایای هرس سیب در زمان-های مختلف انکوباسیون را نشان می‌دهد. به طور کلی شاخص تحرک برای هر چهار فلز کادمیم، سرب، مس و روی در خاک شاهد بیشتر از خاک حاوی بیوچار بود و با افزایش سطح بیوچار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار MF به طور معناداری ($P \leq 0.05$) کاهش یافت که بیانگر کاهش مقدار فلز متحرک با افزایش درصد بیوچار است. عناصر افزوده شده به خاک، با افزودن بیوچار به خاک، از شکل ناپایدار (مانند شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار تغییر شکل می‌دهند. صفاری و همکاران (۲۰۱۵) از نسبت‌های ۲ و ۵ درصد بیوچار سبوس برنج برای تثبیت کادمیم در خاک استفاده نمودند و مشاهده کردند که افزودن بیوچار منجر به کاهش معناداری در شاخص تحرک کادمیم نسبت به تیمار شاهد گردید.

کمترین شاخص تحرک فلزات در خاک تیمار شده با ۱۰ درصد بیوچار و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده گردید که برای کادمیم به میزان ۳۲/۸ درصد، برای سرب به میزان ۲۷/۳ درصد، برای مس به میزان ۱۱/۲ درصد و برای روی به میزان ۱۵/۲ درصد بدست آمد. در تیمار ۱۰ درصد بیوچار، مقادیر MF به ترتیب به میزان ۱/۸، ۱/۹، ۳/۰ و ۲/۶ برای عناصر کادمیم، سرب، مس و روی نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت که بیانگر تشکیل کمپلکس پایدار فلز-بیوچار می‌باشد. کمترین مقدار MF برای مس در تیمار ۱۰ درصد بیوچار مشاهده شد که تمایل بالایی مس به ترکیبات آلی (بیوچار) را نشان می‌دهد (گوسیاتین و کولیکواسکا ۲۰۱۵).

اجزای فاز جامد توزیع شده است. شاخص I_R از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تأثیر می‌پذیرد (هان و همکاران ۲۰۰۳).

جدول ۳ تغییرات مقادیر I_R در اثر اعمال نسبت-های مختلف بیوچار بقایای سیب در زمان‌های مختلف انکوباسیون را نشان می‌دهد. به طور کلی، شدت پیوند فلز (مقادیر I_R) در تیمار شاهد برای مس بیشتر از عناصر روی، سرب و کادمیم بود (جدول ۳) که بیانگر پیوند قوی مس با فاز جامد خاک و پیوند ضعیف سرب و کادمیم و در نتیجه زیست فراهمی بالایی سرب و کادمیم در خاک می‌باشد.

با افزایش درصد بیوچار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R برای فلزات به طور معناداری ($P \leq 0.05$) افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در جزء‌های پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) با افزایش درصد بیوچار است. مقادیر I_R با افزایش درصد بیوچار از ۰/۳۰ تا ۰/۴۰ برای کادمیم، از ۰/۳۱ تا ۰/۳۹ برای سرب، از ۰/۴۸ تا ۰/۶۰ برای مس و از ۰/۴۰ تا ۰/۵۱ برای روی بعد از ۸ هفته انکوباسیون افزایش یافت و بالاترین مقدار I_R برای مس در تیمار ۱۰ درصد بیوچار مشاهده شد (جدول ۳). افزودن بیوچار منجر به افزایش پایداری فلزات به ترتیب مس < روی < کادمیم < سرب شد.

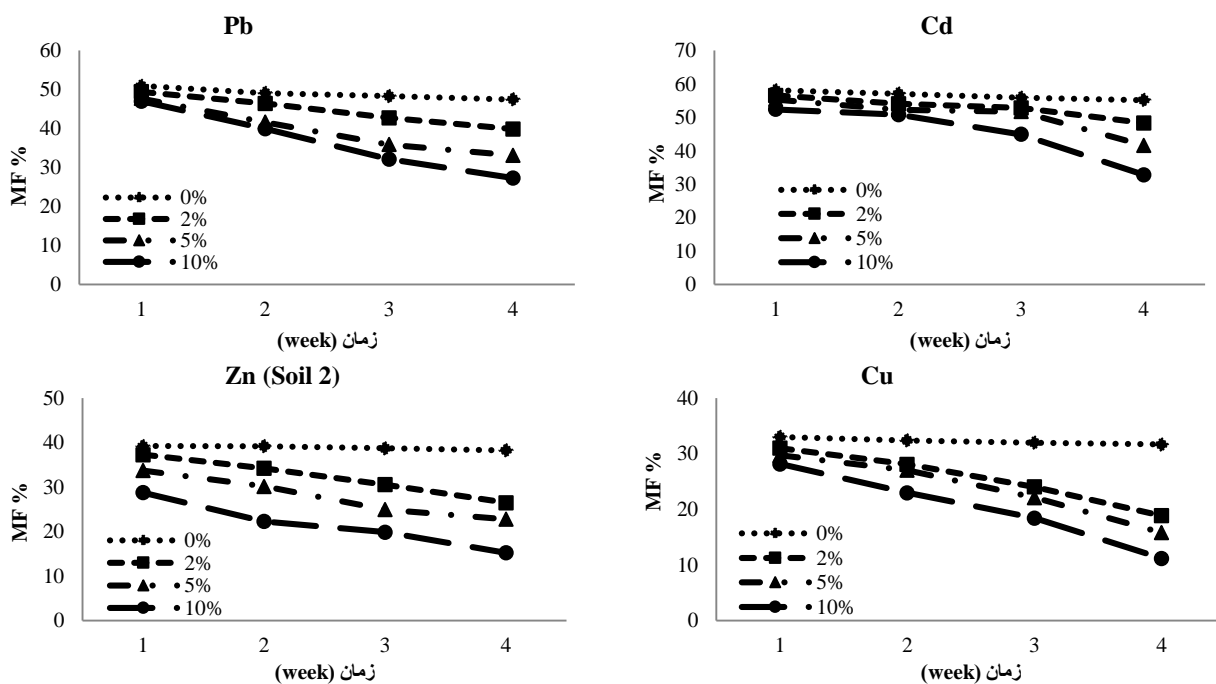
بررسی تأثیر مقادیر مختلف بیوچار بر شاخص تحرک فلز در خاک

در میان شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، جزء تبدالی و کربناتی تعیین‌کننده خطر زیست محیطی می‌باشند. از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبدالی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های خاک در غیرمتحرک‌سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از بیوچار افزوده شده به خاک، درصد عناصر موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر (MF) بکار رفت (کابالا و سینگ ۲۰۰۱). بر اساس MF ، تحرک فلز را به چهار دسته طبقه بندی می‌کنند: کم ($MF \leq 10\%$)

جدول ۴- مقادیر شاخص توزیع کاهش‌یافته (*IR*) برای نسبت‌های مختلف بیوچار بقایای هرس سیب در زمان‌های مختلف انکوباسیون.

روى	مس	سرب	کادمیم	درصد بیوچار (%)	زمان انکوباسیون (هفته)
۰/۴۰ c, A	۰/۴۸ b, A	۰/۳۱ a, B	۰/۳۰ bc, A	۰	۱
۰/۴۱ bc, C	۰/۵۰ a, D	۰/۳۲ a, BC	۰/۳۱ b, BC	۲	
۰/۴۲ b, D	۰/۵۰ a, C	۰/۳۲ a, C	۰/۳۲ ab, B	۵	
۰/۴۴ a, D	۰/۵۱ a, D	۰/۳۲ a, C	۰/۳۳ a, C	۱۰	
۰/۴۰ d, A	۰/۴۹ c, A	۰/۳۲ bc, AB	۰/۳۱ b, A	۰	۲
۰/۴۲ c, C	۰/۵۱ b, C	۰/۳۳ b, B	۰/۳۲ b, B	۲	
۰/۴۴ b, C	۰/۵۱ b, C	۰/۳۴ ab, B	۰/۳۳ ab, B	۵	
۰/۴۷ a, C	۰/۵۳ a, C	۰/۳۵ a, B	۰/۳۴ a, C	۱۰	
۰/۴۰ d, A	۰/۴۹ c, A	۰/۳۲ c, AB	۰/۳۱ c, A	۰	۴
۰/۴۴ c, B	۰/۵۳ b, B	۰/۳۴ b, AB	۰/۳۲ bc, B	۲	
۰/۴۶ b, B	۰/۵۴ b, B	۰/۳۷ a, A	۰/۳۳ b, B	۵	
۰/۴۹ a, B	۰/۵۶ a, B	۰/۳۸ a, A	۰/۳۶ a, B	۱۰	
۰/۴۰ d, A	۰/۴۹ c, A	۰/۳۳ c, A	۰/۳۱ d, A	۰	۸
۰/۴۶ c, A	۰/۵۶ b, A	۰/۳۵ b, A	۰/۳۴ c, A	۲	
۰/۴۸ b, A	۰/۵۸ b, A	۰/۳۸ a, A	۰/۳۶ b, A	۵	
۰/۵۱ a, A	۰/۶۰ a, A	۰/۳۹ a, A	۰/۴۰ a, A	۱۰	

در هر ستون، اعداد با حروف کوچک نامشابه تفاوتی معنی‌دار بین درصدهای مختلف بیوچار و اعداد با حروف بزرگ نامشابه تفاوتی معنی‌دار بین زمان‌های مختلف انکوباسیون در سطح احتمال پنج درصد دارند.



شکل ۳- درصد شاخص تحرک فلز در خاک (*MF*) برای نسبت‌های مختلف بیوچار بقایای هرس سیب در زمان‌های مختلف انکوباسیون.

نتیجه‌گیری کلی

کاربرد بیوچار بقایای هرس سیب موجب کاهش معنادار عناصر در بخش‌های تبادل‌ی و کربناتی و افزایش معنادار عناصر در بخش‌های پیوند خورده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید، در حالی که تأثیر معناداری روی بخش باقیمانده نداشت. با افزایش درصد بیوچار افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش یافت.

افزودن بیوچار منجر به افزایش پایداری فلزات به ترتیب مس < روی < کادمیم < سرب شد. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن بیوچار به خاک، منجر به کاهش تحرک عناصر کادمیم، سرب، مس و روی در خاک آلوده در کوتاه مدت می‌شود. با این وجود استفاده از یافته‌های این مطالعه به بررسی دراز مدت در شرایط مزرعه‌ای نیاز دارد.

منابع مورد استفاده

- Adriano DC, 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metal. 2nded. Springer Verlag, New York, 879p.
- Ahmad M, Ok YS, Rajapaksha AU, Lim JE, Kim BY, Ahn JH, Lee YH, Al-Wabel MI, Lee SE, Lee SS, 2016. Lead and copper immobilization in a shooting range soil using soybean stover and pine needle-derived biochars: chemical, microbial and spectroscopic assessments. *Journal of Hazardous Materials* 301: 179-186.
- Ahmad R, 2004. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution* 83:163-169.
- Alloway BJ, 1990. Heavy Metals in Soils: Lead. Blackie and Glasgow, Ltd. London.
- Anegebe B, Okuo JM, Ewekay EO and Ogbeifun DE, 2014. Fractionation of lead-acid battery soil amended with biochar. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* 7(2): 36-43.
- ASTM D, 2013. 84: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
- Bera T, Purakayastha TJ, Patra AK, 2014. Spectral, chemical and physical characterisation of mustard stalk biochar as affected by temperature. *Clay Research* 33(1): 36-45.
- Chapman HD, 1965. Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison.
- Drouineau G, 1942. Rapid determination of active calcium carbonate in soil: New data on the separation and nature of calcium carbonate fractions. *Annals of Agronomy* 12: 441-50.
- Dume B, Mosissa T and Nebiyu A, 2016. Effect of biochar on soil properties and lead (Pb) availability in a military camp in South West Ethiopia. *African Journal of Environmental Science and Technology* 10(3): 77-85.
- Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G and Peressotti A, 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* 83: 1262-1297.
- Gaskin JW, Steiner C, Harris K, Das KC and Bibens B, 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51(6): 2061-2069.
- Gee GH and Bauder JW, 1986. Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America, Madison.
- Guo XY, Zhang SZ, Shan XQ, Luo L, Pei ZG, Zhu YG, Liu T, Xie YN and Gault A, 2006. Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25: 2366-2373.
- Gusiatin ZM and Kulikowska D, 2015. Influence of compost maturation time on Cu and Zn mobility (MF) and redistribution (I_R) in highly contaminated soil. *Environmental Earth Sciences* 74(7): 6233-6246.
- Han FX, Banin A, Kingery WL, Triplett GB, Zhou LX, Zheng SJ and Ding WX, 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research* 8(1): 113-120.
- Hejazizadeh A, Gholamalizadeh Ahangar A, Ghorbani M. 2015. Effect of biochar on lead and cadmium uptake from applied paper factory sewage sludge by sunflower (*Heliantus annus L.*). *Water and Soil Science- University of Tabriz* 26(1/2): 259-271.
- Jiang J and Xu RK, 2013. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu (II) immobilization. *Bioresource Technology* 133: 537-545.

- Jiang J, Xu RK, Jiang TY and Li Z, 2012. Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229: 145-150.
- Kabala C and Singh BR, 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profile in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality* 30: 485-495.
- Kim HS, Kim KR, Kim HJ, Yoon JH, Yang JE, Sik Ok Y, Owens G and Kim KH, 2015. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environmental Earth Science* 74: 1249-1259.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421-428.
- Lu H, Zhang YY, Huang X, Wang S and Qiu R, 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research* (46): 854-862.
- Lu K, Yang X, Gielen G, Bolan N, Ok YS, Niazi NK, Xu S, Yuan G, Chen X, Zhang X and Liu D, 2016. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 186: 285-292.
- Mehra OP and Jackson ML, 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay minerals* (7): 317-327.
- Moradian Tehrani E, 2012. Adsorption of cadmium and lead by Humat-Paligorskite and Humeat-Sepiolite organomineral. M.Sc theses, College of Agricultural Engineering, Isfahan University of Technology.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison.
- EPA. 2003. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Rajkovich S, Enders A, Hanley K, Hyland C, Zimmerman AR and Lehmann J, 2011. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils* 48(3) :271-284.
- Rayment GE and Higginson FR, 1992. *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Melbourne, Inkata Press.
- Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcarate J and Rinco'n J, 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90: 106-116.
- Saffari M, Karimian N, Ronaghi A, Yasrebi J and Ghasemi-Fasaei R, 2015. Immobilization of cadmium in a Cd-spiked soil by different kinds of amendments. *Journal of Chemical Health Risks* 5(3): 221-233.
- Sears Jr GW, 1956. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. *Analytical Chemistry* 28: 1981-1983.
- Shuman LM, 1999. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *Journal of Environmental Quality* 28: 1442-1447.
- Singh B, Singh BP and Cowie AL, 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research* 48(7): 516-525.
- Soon YK and Abboud S, 1993. *Soil Sampling and Method of Analysis*. Lewis publishers.
- Sukiran M, Kheang L, Bakar N and May C, 2011. Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences* 8: 984-988.
- Tan X, Liu Y, Gu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Sun Z and Yang Z, 2015. Immobilization of Cd (II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation. *Environmental Science and Pollution Research* 22(16): 12597-12604.
- Tessier A, Campbell PGC and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- Uchimiya M, Chang SC and Klasson KT, 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials* 190: 432-444.
- Wang Y, Fang Z, Kang Y, Tsang EP, 2014. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *Journal of Hazardous Materials* 275:230-237.
- WHO. 1984. *The role of food safety in health and development*. World Health Organization, Geneva.
- Xu RK and Zhao AZ, 2013. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China. *Environmental Science and Pollution Research* 20(12): 8491-8501.
- Zhang X, He L, Sarmah A, Lin K, Liu Y, Li J and Wang H, 2014. Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *Journal of Soils Sediments* 14:1790-1799.

Zhang X, Wang H, He L, Lu K, Sarmah A, Li J, Bolan NS, Pei J and Huang H, 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 20(12): 8472-8483.