نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار
جلد یازدهم، شماره سوم، ۱۴۰۰
۲۹-۵۲
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2021.19263.2026
(مقاله کامل علمی- پژوهشی)

اثر بیوچار بر غلظت روی قابل‌استخراج با DTPA از خاک‌های اسیدی و قلیایی در دوره انکوباسیون یک‌ساله

معصومه فریادی شاهگلی[۱]، عادل ریحانی‌تبار*[۲]، نصرت‌اله نجفی[۳] و شاهین اوستان[۳]

[۱]دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز، [۲]دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز،
[۳]استاد گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵

چکیده

سابقه و هدف: روی (Zn) در غلظت‌های کم به‌عنوان یک عنصر ضروری برای رشد گیاهان و در غلظت‌های بالا، به‌عنوان فلز سنگین و آلاینده خاک عمل می‌کند. از بیوچار برای بهبود کیفیت خاک، افزایش رشد گیاهان و کاهش فراهمی فلزهای سنگین در خاک‌های آلوده استفاده می‌شود. رفتار بیوچار در خاک و اثر آن بر فراهمی Zn، به نوع زیست‌توده و دمای پیرولیز بستگی دارد. هدف از این پژوهش، بررسی اثر بیوچارهای تولید شده بر فراهمی Zn در دو خاک اسیدی و قلیایی دارای مقادیر متفاوت Zn کاربردی، در طی انکوباسیون یک‌ساله بود.

مواد و روش‌ها: آزمایشی به‌صورت فاکتوریل اسپلیت در قالب طرح کاملاً تصادفی در دو خاک اسیدی و قلیایی، با دو فاکتور نوع بیوچار در نه سطح و زمان استخراج در ۱۲ سطح و با دو تکرار انجام شد. چهار نوع بیوچار از زیست‌توده‌های کاه و کلش برنج (RB) و ضایعات چوب درخت سیب (WB) در دو دمای پیرولیز (۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس) تولید شدند. دو نمونه خاک اسیدی (pH=۵/۸) و قلیایی (pH=۸/۱) انتخاب وسه سطح Zn (صفر، ۱۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از منبع سولفات روی ($ZnSO_4.7H_2O$) به آن‌ها افزوده شد. بیوچارها در دو سطح (۱ و ٤ درصد وزنی) به خاک‌ها افزوده شده و به مدت ۳۶۰ روز در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت حدود ظرفیت مزرعه‌ای نگهداری شدند. در ۱۲ زمان مختلف (۰/۲۵، ۱، ۳، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۷۰ و ۳۶۰ روز)، pH، رطوبت و Zn استخراج شده با DTPA در ۱۲۹۶ نمونه خاک مورد مطالعه اندازه‌گیری شدند.

یافته‌ها: در خاک اسیدی و در سطح $Zn=۲۰۰mg\ kg^{-1}$ کاربردی، سطوح ۱ و ٤ درصد بیوچارها موجب کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn شدند و گذشت زمان، اثر معنادار بر کاهش غلظت DTPA-Zn داشت (P<۰/۰۵). بیش‌ترین کاهش (٤٨ درصد) مربوط به تیمار RB600 ٤٪ در ۳۶۰ روز بود (P<۰/۰۵). در سطح بدون Zn (Zn=۰) و $Zn=۱۰mg\ kg^{-1}$ در خاک اسیدی، افزایش معنادار غلظت DTPA-Zn در تیمارهای RB300 ٤٪، RB400 ۱٪ و RB600 ٤٪ حاصل شد، اما گذشت زمان موجب کاهش معنادار آن شد. تیمار WB300 ٤٪ با افزایش زمان، موجب کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn نسبت به خاک بدون بیوچار شد. افزایش معنادار pH خاک اسیدی در تیمارهای

* مسئول مکاتبه: areyhani@tabrizu.ac.ir

RB600 ٤٪ و WB600 ٤٪ و کاهش معنادار آن در WB300 ٤٪، در طول ۳٦۰ روز انکوباسیون مشاهده شد. در خاک قلیایی و در سطح بدون Zn (Zn=۰)، بیش‌ترین افزایش غلظت DTPA-Zn، در تیمار RB600 ٤٪ نسبت به خاک بدون بیوچار به‌دست آمد ولی افزایش زمان، موجب کاهش معنادار آن شد. در خاک قلیایی و در سطح Zn=۱۰، فقط تیمار WB300 ٤٪ توانست باعث کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn با گذشت زمان شود. در همین خاک، در سطح Zn=۲۰۰، کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn، در تیمارهای RB300 ٤٪، RB600 ۱٪، RB600 ٤٪ و WB300 ٤٪ مشاهده شد.

نتیجه‌گیری: کاربرد بیوچار کاه و کلش برنج (پیرولیز شده در ٦۰۰ درجه سلسیوس) موجب کاهش فراهمی Zn در خاک‌های اسیدی و قلیایی با سطح بالای Zn کاربردی (Zn=۲۰۰) شد، بر فراهمی Zn در سطوح کم (صفر و ۱۰ $mg\ kg^{-1}$) اثر منفی نداشت و در سطح بدون کاربرد Zn (Zn=۰)، موجب افزایش غلظت DTPA-Zn در هر دو نوع خاک شد.

واژه‌های کلیدی: انکوباسیون، چوب، خاک آلوده، کاه و کلش، DTPA-Zn، EC، pH

مقدمه

روی (Zn) در بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی نقش مهمی را ایفاء می‌کند و یک عنصر کم‌مصرف ضروری برای رشد و تولیدمثل مناسب گیاهان و سلامت انسان و حیوان می‌باشد. محصولات زراعی در خاک‌های با pH بالا، بافت شنی، آهکی، سدیمی، تالابی، خاک‌های فشرده با سطوح بالای نیتروژن، کلسیم و فسفر دچار کمبود Zn می‌شوند (۲۹). از طرف دیگر، فعالیت‌های انسانی مثل حفاری و استخراج معادن، ذوب فلزات، تولید انرژی و کشاورزی موجب افزایش غلظت Zn در خاک، آب و زنجیره‌های غذایی می‌گردد. وجود غلظت بیش از حد Zn در دسترس در خاک، می‌تواند از جذب سایر عناصر مثل آهن، مس و منگنز توسط گیاه جلوگیری نموده و باعث کاهش رشد گیاه بر اثر کمبود عناصر فوق‌الذکر و یا مسمومیت گیاه با Zn گردد (٤٥). سازوکارهای جذب، با کنترل مقدار Zn محلول و Zn در دسترس، اثر تعیین‌کننده در تأمین Zn مورد نیاز گیاهان دارند. از عصاره‌گیرهای مختلفی برای ارزیابی زیست‌فراهمی Zn خاک استفاده می‌شود که DTPA[1] یکی از این استخراج‌کننده‌ها است که در انواع مختلف خاک‌ها، با تشکیل کی‌لیت Zn، استخراج Zn از خاک توسط ترشحات گیاهی و جذب Zn توسط ریشه‌های گیاهان را شبیه‌سازی می‌کند (۲۰). مقدار ماده آلی، بافت و pH از ویژگی‌های تأثیرگذار خاک بر زیست‌فراهمی Zn می‌باشند. فعل و انفعالات Zn با اجزای خاک و مواد افزوده شده به خاک، میزان زیست‌فراهمی و قابلیت جذب آن توسط گیاهان را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد.

بیوچار یک ماده کربن‌دار چند منظوره حاصل از فرایند تخریب حرارتی یا پیرولیز می‌باشد. در پیرولیز، پس‌ماندهای زیستی در شرایط نبود یا غلظت کم اکسیژن به بیوچار، گازهای مختلف و روغن فرار تبدیل می‌شوند (٤). حجم بالای زیست‌توده‌های باقی‌مانده از فعالیت‌های زراعی، باغی و دامی از دلایل دیگر تولید بیوچار می‌باشند. زیست‌توده‌های ارزان و در دسترس هر منطقه، با تبدیل شدن به بیوچار و

1- Diethylenetriaminepentaaceticacid

مصرف در خاک، می‌توانند اثر مثبت چندین ساله بر کاهش مصرف کودهای شیمیایی و نیز صرفه‌جویی در مصرف آب داشته باشند (۳٤). بیوچار بعد از اختلاط با خاک، ضمن برهم‌کنش با اجزای خاک، وارد فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلف شده و به عنوان یک بهساز خاک می‌تواند زیست‌فراهمی فلزهای سنگین را در خاک‌های آلوده کاهش دهد و با بهبود حاصلخیزی خاک، رشد گیاهان را تقویت کند (۱۰). از طرف دیگر، در خاک‌های زراعی ناآلوده، ممکن است مصرف بیوچار به‌دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی سطحی زیاد، عناصر غذایی ضروری خاک را جذب و اثرهای منفی بر زیست‌فراهمی Zn داشته باشد. به دلیل pH قلیایی و اثر آهکی موجود در اکثر بیوچارها، نتایج مثبت کاربرد بیوچار در خاک‌های اسیدی بیش‌تر گزارش شده است. بیسلئی و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که پس از افزودن بیوچار چوب به خاک، غلظت Cd و Zn در آب منفذها کاهش یافت؛ درحالی‌که غلظت Cu و As افزایش چشم‌گیری نشان داد (٤). پیوگا و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که افزودن بیوچار حاصل از کاه نیشکر پیرولیز شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، سبب کاهش Cd و Zn استخراج شده با DTPA در خاک‌های آلوده اسیدی شد (۳۳). لوو و همکاران (۲۰۱۷) بیان کردند که افزودن بیوچارهای حاصل از بقایای بامبو و برنج به خاک‌های اسیدی آلوده به Cd، Pb، Cu و Zn سبب کاهش استخراج فلزهای سنگین توسط عصاره‌گیرهای $CaCl_2$ و DTPA از خاک شد (۲٤). نزدیگوو و همکاران (۲۰۱۹) گزارش کردند که کاربرد بیوچار پوست چنار به مقدار ۱ درصد وزنی، سبب کاهش ٦۹ درصدی جذب Cd و ۳۳ درصدی جذب Zn توسط غده سیب زمینی شد (۳۰). علی و همکاران (۲۰۲۰) با افزودن بیوچارهای پوسته زردآلو و چوب درخت سیب تهیه شده در دمای پیرولیز ۵۰۰ درجه سلسیوس، به خاک‌های آلوده به Zn و Cd و انجام عصاره‌گیری دنباله‌ای و کشت گیاه *Brassica juncea* مشاهده کردند که هر دو بیوچار مورد استفاده، سبب کاهش بخش محلول در اسید و بخش باقی‌مانده Zn و Cd در خاک و کاهش غلظت فلزها در ریشه و بخش هوایی گیاه شدند (۱). در این مطالعات، اثر آهکی بیوچار و افزایش pH خاک به عنوان دلیل مهم ناپویا شدن فلزهای سنگین در خاک مطرح شده است. هم‌چنین کاربرد بیوچار، CEC خاک را افزایش می‌دهد (۳۹). کاتیون‌های بازی (عمدتاً Ca، Mg، K و Na) موجود در زیست‌توده، در طی فرایند پیرولیز به ترکیبات قلیایی مختلف مثل اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌ها (شبیه ترکیب خاکستر) تبدیل شده و با بیوچار تولیدی مخلوط می‌شوند (۱٤) و انحلال این ترکیبات قلیایی سبب افزایش CEC خاک و افزایش جذب فلزهای سنگین می‌گردد. اثر بیوچار بر شیمی فلزهای سنگین به‌ویژه Zn در خاک‌های آهکی و قلیایی بسیار کم‌تر از خاک‌های اسیدی بررسی شده است و مطالعات اندک انجام شده در مورد آلودگی خاک به فلزهایی مثل Cd بوده است که البته رفتار آن در خاک شباهت زیادی به Zn دارد. گوو و همکاران (۲۰۲۰) با افزودن ۱ و ۵ درصد وزنی بیوچار ساقه ذرت پیرولیز شده در ۵۰۰ درجه سلسیوس به خاک قلیایی (pH=۷/۹) آلوده به Cd مشاهده کردند که غلظت Cd استخراجی با DTPA در تیمار ۱ درصد وزنی بیوچار، تغییر معنادار نسبت به خاک شاهد نداشت اما کاربرد ۵ درصد وزنی بیوچار ساقه ذرت سبب کاهش معنادار ۲۹ درصدی غلظت DTPA-Cd شد (۱۲). وانگ و همکاران (۲۰۲۱) با افزودن بیوچار پوسته برنج اصلاح شده به دو خاک مختلف (pH=٦/٦ و pH=۸/۵) آلوده به Cd و Cu و ۱۲۰ روز انکوباسیون، گزارش کردند که

کاربرد ۳ درصد بیوچار غلظت DTPA-Cd و DTPA-Cu را در هر دو خاک کاهش داد و کارایی تثبیت Cd و Cu توسط بیوچار در خاک با pH=۶/۶ بسیار بیش‌تر از خاک با pH=۸/۵ بود (۴۳). اثر بیوچار بر فراهمی Zn در خاک‌های زراعی به ویژه خاک‌های آهکی کم مطالعه شده است و فقدان اطلاعات در این زمینه یکی از دلایل اصلی انجام مطالعه حاضر بود که با هدف بررسی اثر بیوچارهای حاصل از دو زیست‌توده کاه و کلش برنج و چوب سیب در دو دمای پیرولیز ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بر غلظت Zn استخراج شده با روش DTPA در دو خاک اسیدی و قلیایی دارای مقادیر متفاوت Zn در دوره زمانی یک‌ساله انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوچار و تعیین ویژگی‌ها: در این پژوهش زیست‌توده‌های مورد استفاده برای تولید بیوچار، کاه و کلش برنج و ضایعات چوب درخت سیب بودند که به‌ترتیب از مزارع برنج اطراف شهر رشت و باغ سیب در شهر ارومیه تهیه شده بودند. قبل از شروع پیرولیز، هر دو زیست‌توده خرد و از الک یک میلی‌متری عبور داده شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. پیرولیز بیوچار در کوره الکتریکی و با عبور جریان گاز آرگون انجام گرفت. دمای حداکثر در نظر گرفته شده برای پیرولیز، دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس، سرعت افزایش دمای کوره ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه و زمان نگهداری در دمای حداکثر یک ساعت بود. پس از سپری شدن زمان نگهداری، کوره خاموش و بیوچارها تا رسیدن به دمای اتاق خنک شدند (۸). بیوچارهای حاصل از کاه و کلش برنج تولیدی در دمای پیرولیز ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب RB300 و RB600 و بیوچارهای چوب WB300 و WB600 نامیده شدند. برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچارها، pH و EC در نسبت ۱:۱۰ بیوچار به آب مقطر بعد از نیم ساعت تکان دادن اندازه‌گیری شد (۳۲). مقدار کربن (C)، هیدروژن (H) و نیتروژن (N) کل با استفاده از دستگاه آنالیز CHNS (Vario EL III) تعیین و مقدار اکسیژن (O) کل از طریق کم کردن مقدار C، H، N و خاکستر از وزن کل نمونه محاسبه شد. برای تعیین غلظت کل عناصر در بیوچارها، از روش خشک‌سوزانی استفاده شد (۴۴). مقدار خاکستر بیوچارها از طریق توزین باقی‌مانده بیوچارها پس از حرارت دادن آن‌ها در کوره با دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت شش ساعت اندازه‌گیری شد (۳). گروه‌های عاملی اسیدی در سطح بیوچار با روش بوهم[1] اصلاح‌شده (۴۰)، CEC بیوچار با استفاده از روش محلول استات سدیم یک مولار با pH=۷ (۴۲) و سطح ویژه بیوچار از طریق جذب چندلایه گاز N2 و روش Brunauer-Emmertt-Teller تعیین شد (۳۷).

تهیه نمونه خاک، انکوباسیون و عصاره‌گیری: نمونه خاک قلیایی از اطراف شهر تبریز و نمونه خاک اسیدی از اطراف شهر رشت از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری برداشت شدند. نمونه خاک‌ها هوا خشک شده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. ویژگی‌های عمومی مانند بافت خاک (۱۱)، pH، EC (در نسبت ۲:۱ خاک به آب مقطر)، کربنات کلسیم معادل، کربن آلی و Zn کل (۳۸)، Zn قابل استخراج با DTPA (۲۲) و CEC (۷) اندازه‌گیری شد که در جدول ۱ آمده است.

1- Boehm

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

Table 1. Some physical and chemical properties of the studied soils.

بافت خاک Soil texture	شن Sand	رس Clay	کربن آلی OC (%)	کربنات کلسیم معادل CCE	pH	هدایت الکتریکی EC ($dS\ m^{-1}$)	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($Cmol_c\ kg^{-1}$)	روی قابل استخراج با DTPA DTPA-Zn ($mg\ kg^{-1}$)	روی کل Total Zn ($mg\ kg^{-1}$)
لوم رسی Clay loam	37	28	1.7	Nil*	5.8	0.71	23.6	1.1	47.5
لومی Loam	39	24	1.2	9.6	8.1	0.30	24.2	1.3	89.5

*ناچیز

به خاک‌های مورد مطالعه، ۱۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn از منبع سولفات روی ($ZnSO_4.7H_2O$) افزوده و نمونه‌ها در رطوبت FC ۰/۷ تا FC در انکوباتور نگهداری شدند. سطح ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn، مقدار مصرف رایج Zn در اکثر خاک‌ها و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn نیز از سطوح متوسط آلودگی Zn در خاک می‌باشد. بالاترین حد مجاز Zn در خاک‌ها با توجه به ویژگی‌های متفاوت خاک در کشورهای مختلف ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شده است (٤١). پس از گذشت دو هفته و طی کردن چند چرخه خشک و مرطوب شدن، بیوچارهای تازه تهیه شده در دو سطح ۱ و ٤ درصد وزنی و در دو تکرار به خاک‌ها افزوده و جهت شبیه‌سازی مزرعه و اطمینان از حصول تغییرات، ۵۰ میلی‌گرم نیتروژن بر کیلوگرم خاک از منبع کود اوره به خاک‌ها اضافه شد. نمونه‌ها در ظرف‌های پلاستیکی دربدار که با ایجاد روزنه بر درب آن‌ها با هوا در تبادل بودند به مدت ۳٦۰ روز در شرایط رطوبتی FC ۰/۷ تا FC و در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند و کنترل رطوبت از طریق توزین ظروف و افزودن آب مقطر انجام شد. در زمان‌های ۰/۲۵، ۱، ۳، ۵، ۱۵، ۳۰، ٦۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۷۰ و ۳٦۰ روز بعد از افزودن بیوچارها، غلظت DTPA-Zn خاک‌ها در حالت مرطوب با استفاده از عصاره‌گیر DTPA با pH=۷/۳ (۲۲) استخراج و غلظت Zn با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu, AA-6300) اندازه‌گیری شد. هم‌چنین در فواصل زمانی اشاره شده، مقدار pH (در نسبت یک به دو آب مقطر) و مقدار رطوبت نمونه خاک‌ها اندازه گرفته شد. این آزمایش به‌صورت فاکتوریل اسپلیت در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۲ تکرار برای هر سه سطح صفر (بدون Zn کاربردی)، ۱۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn کاربردی در دو خاک اسیدی و قلیایی، به‌صورت جداگانه اجرا شد. دو عامل مورد بررسی در این آزمایش، بیوچار در ۹ سطح (شاهد یا بدون بیوچار، ۱ و ٤ درصد بیوچارهای تولید شده در دو دمای مختلف) و زمان انکوباسیون (عصاره‌گیری) در ۱۲ سطح (۰/۲۵، ۱، ۳، ۵، ۱۵، ۳۰، ٦۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۷۰ و ۳٦۰ روز پس از افزودن بیوچارها) بودند. در این آزمایش، تجزیه واریانس (ANOVA) و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد با برنامه MSTATC و رسم نمودارها با Excel انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های بیوچارهای تولید شده: ویژگی‌های تعیین شده برای بیوچارهای مورد استفاده (WB300، WB600، RB300 و RB600) در جدول ۲ ارائه شده است. این جدول نشان می‌دهد که نسبت مولار

H/C در تمام بیوچارها کم‌تر از ۰/۷ بود که یکی از شروط مهم تعیین شده توسط انجمن بین‌المللی بیوچار (IBI) می‌باشد (۱۵). pH و EC بیش‌تر در بیوچار با منشأ علفی نسبت به چوبی، احتمالاً مربوط به غلظت بیش‌تر عناصر قلیایی مانند سدیم و پتاسیم در گیاه علفی نسبت به چوب می‌باشد (۲۱). افزایش دمای پیرولیز با تجزیه گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی، سبب کاهش نسبت O/C و افزایش ترکیبات آروماتیک شده و در نهایت CEC بیوچار کاهش می‌یابد (۹). سطح ویژه در هر دو نوع بیوچار علفی و چوبی با افزایش دمای پیرولیز، به‌دلیل تخریب تدریجی مواد آلی و تشکیل ساختار کانالی افزایش یافت، اما میزان افزایش سطح ویژه در زیست‌توده‌های چوبی بیش‌تر از زیست‌توده‌های علفی بود که مطابق با نتایج ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۲۰) می‌باشد (۳۵). پیتویا و همکاران (۲۰۱۷) نیز گزارش دادند که با افزایش دمای پیرولیز از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس، سطح ویژه بیوچار چوب اقاقیا از ۲/۱ به ۳۳۰/۶ مترمربع بر گرم افزایش یافت (۳۱).

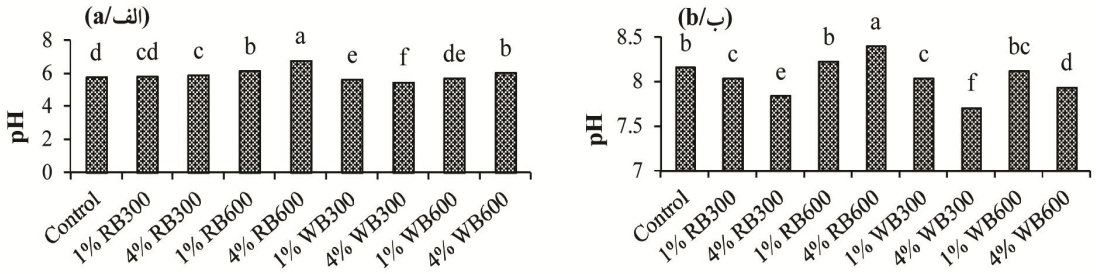
جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچارهای مورد مطالعه.

Table 2. Some physical and chemical properties of the studied biochars.

بیوچار Biochar				واحد Unit	ویژگی Property
WB300	WB600	RB300	RB600		
8.7	11	16	23	(g 100 g^{-1})	مقدار خاکستر (Ash content)
5.3	8	6.3	9.6	-	pH (1:10)
0.2	1.1	2.8	5.4	(dS m^{-1})	هدایت الکتریکی (EC)
62.6	66.7	44.5	51.9	(g 100 g^{-1})	کربن کل (Total C)
1.7	0.5	1.6	1.3	(g 100 g^{-1})	نیتروژن کل (Total N)
3.1	2.2	2.4	1.7	(g 100 g^{-1})	هیدروژن کل (Total H)
23.9	19.5	35.6	22.1	(g 100 g^{-1})	اکسیژن کل (Total O)
0.6	0.4	0.6	0.4	-	نسبت مولی هیدروژن به کربن (H/C molar ratio)
0.3	0.2	0.6	0.3	-	نسبت مولی اکسیژن به کربن (O/C molar ratio)
88.2	59.6	106.8	82.9	($cmol_c$ kg^{-1})	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
1.93	147.6	7.79	81.58	(m^2 g^{-1})	سطح ویژه (BET)
0.112	0.103	0.334	0.247		کربوکسیل
0.106	0.086	0.268	0.202	(mmol g^{-1})	گروه‌های عاملی اسیدی فنول
0.071	-	0.164	0.101		لاکتون
0.2	1.3	1.4	2.5	(g kg^{-1})	فسفر کل (Total P)
2.8	11.1	36.5	68.4	(g kg^{-1})	پتاسیم کل (Total K)
2.8	6.5	17.5	23.5	(g kg^{-1})	کلسیم کل (Total Ca)
0.7	1.1	4	7.4	(g kg^{-1})	منیزیم کل (Total Mg)
88.4	395.4	489.2	912.7	(mg kg^{-1})	آهن کل (Total Fe)
13.0	22.9	29.1	58.9	(mg kg^{-1})	روی کل (Total Zn)
22.98	41.55	37.77	87.78	(mg kg^{-1})	مس کل (Total Cu)
36.5	87.2	43.5	91.1	(mg kg^{-1})	منگنز کل (Total Mn)

تغییرات pH خاک با کاربرد بیوچارها: تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع تیمار و زمان انکوباسیون و نیز اثر متقابل آن‌ها بر pH خاک اسیدی و خاک قلیایی در هر سه سطح Zn کاربردی، در سطح احتمال یک درصد معنادار بودند (جدول تجزیه واریانس ارائه نشده است). اثر تیمارها بر pH خاک اسیدی و قلیایی در هر سه سطح Zn کاربردی، تقریباً مشابه یکدیگر بود. به همین دلیل فقط شکل مربوط به اثر تیمارها در سطح Zn=۰ در دو خاک ارایه شده است (شکل ۱). مقایسه میانگین‌های اثر تیمارها بر pH خاک اسیدی نشان داد که در سطح Zn=۰، تیمارهای RB300 ٤٪، RB600 ۱٪، RB600 ٤٪ و WB600 ٤٪ باعث افزایش معنادار و تیمارهای WB300 ۱٪ و WB300 ٤٪ موجب کاهش معنادار pH خاک نسبت به خاک بدون بیوچار شدند. بالاترین pH خاک اسیدی، در تیمار RB600 ٤٪، دیده شد. علت این امر، به طبیعت قلیایی RB600 (pH=۹/٦) مربوط می‌شود که ناشی از ماهیت زیست‌توده کاه و کلش برنج و نیز دمای پیرولیز ٦۰۰ درجه می‌باشد. کاه و کلش برنج دارای مقدار زیادی سیلیسیم است (تصاویر طیف‌های EDX بیوچارها ارائه نشده است) که به‌صورت خاکستر زیاد در بیوچارهای آن در مقایسه با بیوچارهای چوبی مشاهده می‌شود. افزایش pH خاک اسیدی پس از کاربرد بیوچار کاه و کلش برنج در مطالعات دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است (٤۰ و ٤٤). کربنات‌ها و اکسیدهای حاصل از RB600 می‌توانند با H^+ و گونه‌های مونومری Al در خاک اسیدی واکنش داده و با کاهش اسیدیته تبادلی، سبب افزایش pH شوند (۹). در افزایش pH حاصل از کاربرد بیوچارهای چوبی پیرولیز شده در دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس، علاوه‌بر اثر افزایش دمای پیرولیز بر افزایش مقدار کاتیون‌های بازی و کربنات‌ها، می‌توان به کاهش گروه‌های عاملی اسیدی نیز اشاره کرد. ماسود و همکاران (۲۰۱٤) با افزودن بیوچارهای بقایای گیاهی به خاک اسیدی و مشاهده افزایش pH خاک، واکنش قلیایی بیوچار، آزادشدن کاتیون‌های بازی مثل Ca^{2+} و K^+ و جایگزینی Al^{3+} و H^+ تبادلی خاک با این کاتیون‌ها را عامل افزایش pH بیان کردند (۲٦). سازوکار دیگر، دکربوکسیلاسیون آنیون‌های آلی به دلیل افزایش حمله میکروبی، پس از افزودن بیوچار به خاک است که می‌تواند مازاد H^+ محلول خاک را مصرف و در نتیجه pH خاک را افزایش دهد (٤۲). کم‌ترین مقدار pH در خاک اسیدی در تیمار WB300 ٤٪ مشاهده شد (شکل ۱) که علت آن کم بودن pH این بیوچار (۵/۳) در مقایسه با سه بیوچار تولیدی دیگر بود (جدول ۲).

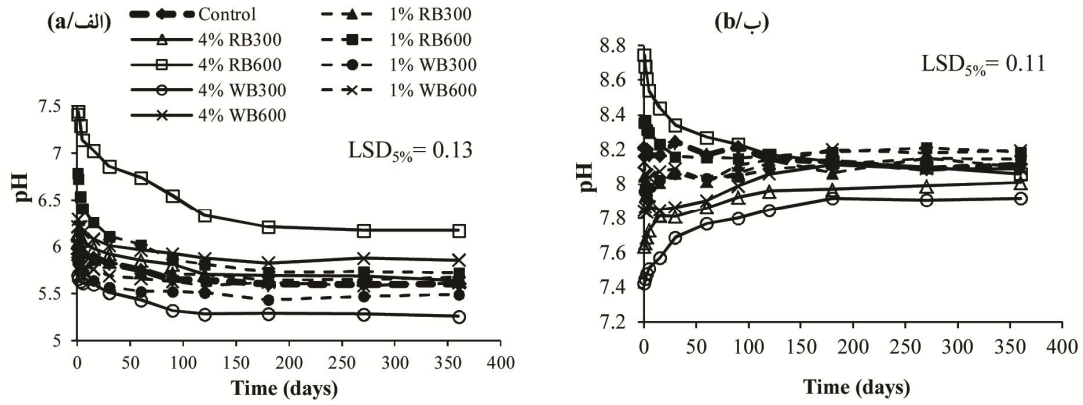
مقایسه میانگین‌های اثر تیمارها بر pH خاک قلیایی مورد مطالعه نشان داد که تیمار RB600 ٤٪ در هر سه سطح Zn کاربردی موجب افزایش معنادار pH خاک شد، اما pH همین خاک در هر سه سطح Zn کاربردی، در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، WB300 ۱٪، WB300 ٤٪ و WB600 ٤٪ کاهش معنادار داشت (شکل ۱). در مطالعه اقبال و همکاران (۲۰۱۹) افزودن بیوچار کاه و کلش برنج پیرولیز شده در دمای ٤۰۰ درجه سلسیوس به خاک با pH=۸/۳ موجب کاهش معنادار ۰/۳ واحدی در pH آن شد (۱٦). در پژوهش حاضر نیز هر دو سطح کاربردی ۱ و ٤ درصد وزنی RB300 موجب کاهش معنادار pH خاک قلیایی در تمام سطوح Zn کاربردی شدند. در میان بیوچارهای تولید شده، فقط pH در RB600 بیش‌تر از خاک قلیایی مورد مطالعه بود و سه بیوچار دیگر pH کم‌تری نسبت به خاک قلیایی داشتند (جدول ۲).



شکل ۱- اثر تیمارهای مختلف بر pH خاک اسیدی (a) و قلیایی (b) در سطح Zn=۰. میانگین‌های با حروف کوچک مشابه با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (P<۰/۰۵) تفاوت معنادار ندارند.

Figure 1. Effect of different treatments on acid (a) and alkaline (b) solis pH at the level of Zn=0. The means followed by similar lowercase letters are not significantly different (P<0.05) according to Duncan's multiple range test.

RB600 مقدار خاکستر (۲۳ درصد) بیش‌تری نسبت به سه بیوچار دیگر داشت که نشان‌دهنده وجود مقدار قابل‌توجهی از فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی مثل K، Na، Ca و Mg در آن است و در کاربرد ٤ درصد وزنی این بیوچار در خاک قلیایی، در سطح صفر Zn کاربردی، موجب افزایش ۰/۲٤ واحدی pH نسبت به تیمار شاهد گردید (شکل ۱). کم‌ترین pH خاک قلیایی، در تیمار WB300 ٤٪ مشاهده شد. دلیل کاهش pH خاک پس از افزودن بیوچارهای اسیدی مثل WB300 را علاوه بر اثر رقت ناشی از مخلوط شدن بیوچار با خاک، می‌توان به ترکیب کاتیون‌های بیوچار با کربنات‌های خاک و تشکیل کربنات‌های کم محلول نسبت داد که با محدود کردن هیدرولیز کربنات‌ها، سبب کاهش مقدار هیدروکسیل در خاک می‌شوند (۲۳).



شکل ۲- تغییرات pH با زمان در حضور بیوچارهای مختلف در سطح Zn=۰ خاک اسیدی (الف) ($LSD_{5\%}$=۰/۱۳) و خاک قلیایی (ب) ($LSD_{5\%}$=۰/۱۱).

Figure 2. pH changes with time in presence of different biochars at the level of Zn=0 in acidic (a) ($LSD_{5\%}$=0.13) and alkaline (b) ($LSD_{5\%}$=0.11) soils.

تأثیر تیمارهای بیوچار بر روند تغییرات pH خاک، در طی انکوباسیون یک‌ساله، در هر سه سطح Zn کاربردی در خاک‌های اسیدی و قلیایی، مشابه یکدیگر بود و به‌همین دلیل و به‌دلیل محدودیت در تعداد صفحات مقاله، در هر دو خاک مورد مطالعه، فقط تغییرات pH با زمان در سطح Zn=0 آورده شده

است (شکل ۲). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود افزایش معنادار pH در خاک اسیدی در تیمار RB600 ٤٪ و کاهش معنادار pH در تیمار WB600 ٤٪ در تمام زمان‌های انکوباسیون به وضوح دیده می‌شود. بالاترین pH خاک اسیدی بعد از افزودن تیمارهای بیوچار در زمان ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) بعد از افزودن بیوچارها، در تیمار RB600 ٤٪ مشاهده شد. با گذشت زمان از مقدار pH خاک در این تیمار، به علت اکسایش کند سطوح بیوچار در طول زمان اقامت در خاک و نیز توان بافری خاک کاسته شد، اما به علت ماهیت قلیایی RB600 (pH=۹/٦) و مقدار کاربرد بالای آن (٤ درصد وزنی)، هم‌چنان با تفاوت معنادار بیش‌تر از pH خاک شاهد (بدون بیوچار) اسیدی باقی ماند. کم‌ترین مقدار pH در خاک اسیدی، در تیمار WB300 ٤٪ به‌دست آمد که سبب کاهش معنادار pH خاک در طول دوره انکوباسیون شد (شکل ۲). علت این امر را می‌توان به اکسایش سطوح بیوچار بر اثر فعالیت‌های شیمیایی و میکروبی و تشکیل گروه‌های عاملی اسیدی در خاک نسبت داد (۲۷). در خاک قلیایی، در ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) پس از افزودن بیوچار، با توجه به نوع بیوچار کاربردی، تیمارهای RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪ موجب افزایش معنادار pH و تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، WB300 ۱٪، WB300 ٤٪ و WB600 ٤٪ موجب کاهش معنادار pH خاک شدند. با گذشت زمان انکوباسیون، تفاوت pH خاک‌های تیمار شده با تیمارهای بدون بیوچار کم شده و pH خاک در بیش‌تر تیمارها به سمت مقدار اولیه خود میل کرد، اما در هر سه سطح Zn کاربردی در خاک قلیایی، کاهش معنادار pH حاصل از کاربرد تیمارهای RB300 ٤٪ و WB300 ٤٪، با شدت کم‌تر، تا پایان زمان انکوباسیون باقی ماند (شکل ۲). اثر برهم‌کنش نوع تیمار و زمان اینکوباسیون بر pH خاک قلیایی، متفاوت از خاک اسیدی بود؛ به‌طوری‌که در تیمارهای ۱ و ٤ درصد وزنی RB600 با گذشت زمان، pH خاک کاهش یافت اما در تیمارهای RB300 ٤٪، WB300 ٤٪ و WB600 ٤٪ روندی کاملاً برعکس مشاهده شد و گذشت زمان موجب افزایش pH خاک شد (شکل ۲). موکرجی و همکاران (۲۰۱٤) گزارش کردند که بیوچارهای تهیه شده از مواد لیگنوسلولزی با زمان، تمایل بیش‌تری به اسیدی شدن نسبت به سایر بیوچارها داشتند. علاوه‌بر این، CO_2 حاصل از بازدم تجزیه‌کننده‌های آلی، با حل شدن در آب خاک و تشکیل اسید کربنیک، می‌تواند به کاهش pH خاک کمک کند (۲۸).

جدول ۳- رابطه میان pH و زمان انکوباسیون در حضور بیوچارهای مختلف در سطح Zn=۰ خاک اسیدی.

Table 3. Relationship between pH and incubation time in presence of different biochars at the level of Zn=0 in acidic soil.

بیوچار Biochar	مدل رگرسیونی Regression model	ضریب همبستگی Correlation coefficients
Control	pH=-0.055ln(Time)+5.94	0.81**
1% RB300	pH =-0.064ln(Time)+6.02	0.94**
4% RB300	pH =-0.076ln(Time)+6.12	0.93**
1% RB600	pH =-0.168ln(Time)+6.67	0.97**
4% RB600	pH =-0.199ln(Time)+7.40	0.92**
1% WB300	pH =-0.060ln(Time)+5.80	0.94**
4% WB300	pH =-0.069ln(Time)+5.68	0.89**
1% WB600	pH =-0.050ln(Time)+5.89	0.95**
4% WB600	pH =-0.066ln(Time)+6.23	0.91**

جدول ٤- رابطه میان pH و زمان انکوباسیون در حضور بیوچارهای مختلف در سطح Zn=۰ خاک قلیایی.

Table 4. Relationship between pH and incubation time in presence of different biochars at the level of Zn=0 in alkaline soil.

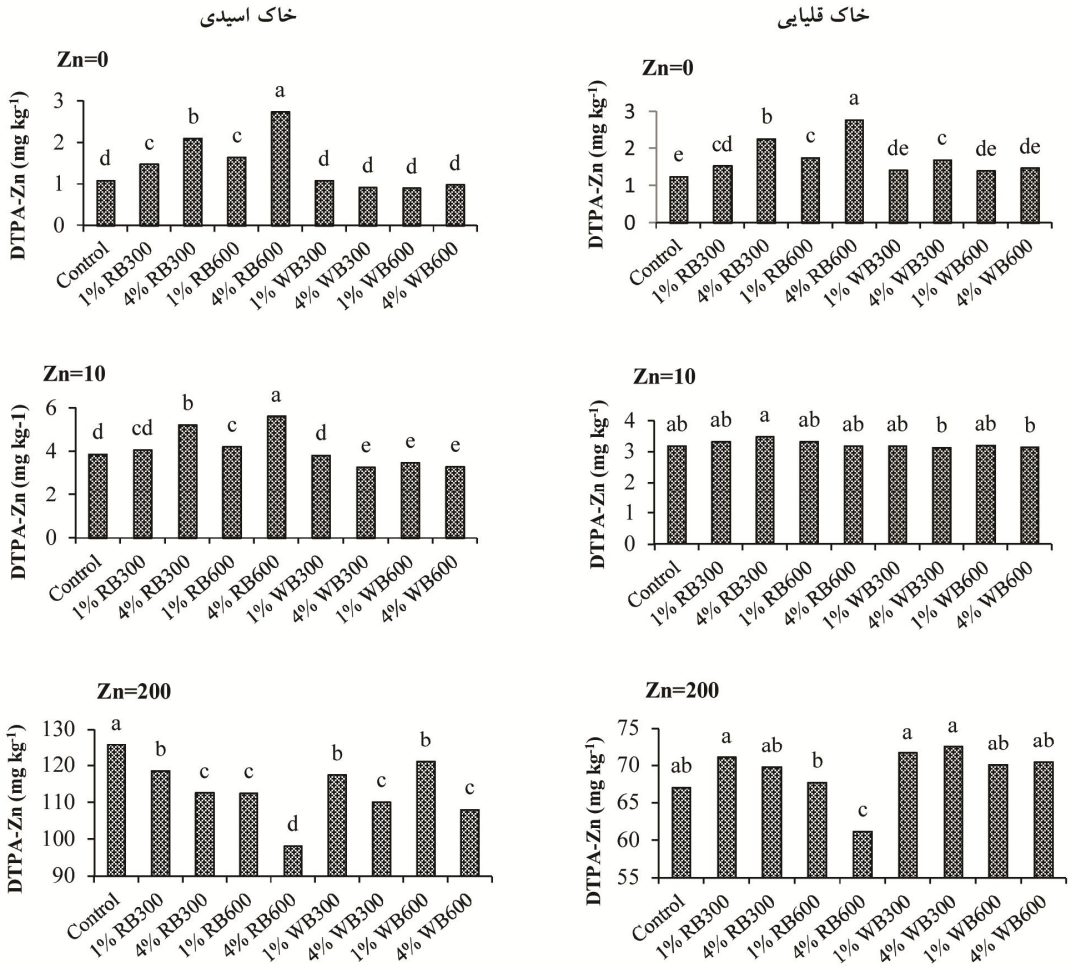
بیوچار Biochar	مدل رگرسیونی Regression model	ضریب همبستگی Correlation coefficients
Control	pH=-0.0003(Time)+8.18	0.70**
1% RB300	pH =0.029ln(Time)+7.93	0.79**
4% RB300	pH =0.057ln(Time)+7.66	0.96**
1% RB600	pH =-0.031ln(Time)+8.33	0.78**
4% RB600	pH =-0.101ln(Time)+8.67	0.98**
1% WB300	pH =0.026ln(Time)+7.96	0.82**
4% WB300	pH =0.080ln(Time)+7.44	0.93**
1% WB600	pH =0.00039(Time)+8.07	0.77**
4% WB600	pH =0.00084(Time)+7.87	0.83**

نتایج مطالعات رگرسیونی آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که در خاک اسیدی، افزایش زمان انکوباسیون در تمام تیمارها موجب کاهش pH گردید (همبستگی منفی) و بین pH و زمان انکوباسیون رابطه رگرسیونی خطی معنادار وجود داشت. در خاک قلیایی و در تیمارهای شاهد بدون بیوچار، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪، رابطه خطی و در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪، RB600 ٤٪، WB300 ۱٪ و WB600 ٤٪، رابطه غیرخطی برازش بهتری به داده‌های دو متغیر pH و زمان نشان داد (جدول ٤). نتایج جدول ٤ نشان داد که گذشت زمان اثر مثبت و معنادار بر pH خاک در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، WB300 ۱٪، WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ داشت. درحالی‌که، اثر گذشت زمان بر pH خاک در تیمارهای شاهد (بدون بیوچار)، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪، در سطح یک درصد منفی معنادار بود.

تغییرات غلظت DTPA-Zn خاک با کاربرد بیوچارها: تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی نوع تیمار و زمان اینکوباسیون و نیز اثر متقابل آن‌ها بر غلظت DTPA-Zn در خاک اسیدی و قلیایی در هر سه سطح Zn کاربردی، در سطح احتمال یک درصد معنادار بودند (جدول مربوطه ارائه نشده است). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که در خاک اسیدی و در سطح Zn=۰، تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪ در طول دوره انکوباسیون، به‌ترتیب باعث افزایش ۰/٤ (۳٦ درصد)، ۱/۱ (۱۰۰ درصد)، ۰/٦ (۵۵ درصد) و ۱/۷ (۱۵۵ درصد) میلی‌گرم بر کیلوگرم غلظت DTPA-Zn خاک نسبت به خاک شاهد بدون بیوچار شدند، اما تیمارهای WB300 ۱٪، WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ بر غلظت DTPA-Zn خاک اسیدی اثر معنادار نداشتند و بیش‌ترین غلظت DTPA-Zn در تیمار RB600 ٤٪ مشاهده شد (شکل ۳). غلظت عناصر غذایی از جمله Zn در بیوچارهای حاصل از کاه و کلش برنج بیش‌تر از بیوچارهای حاصل از چوب بود (جدول ۲). بنابراین، افزایش DTPA-Zn در تیمارهای بیوچارهای کاه و کلش برنج، می‌تواند ناشی از ورود مستقیم Zn توسط این تیمارها به خاک باشد. علاوه بر این، اثر بیوچارهای کاه و کلش برنج

بر واکنش‌های رهاسازی Zn خاک نیز می‌تواند از دلایل افزایش DTPA-Zn در تیمارهای این بیوچارها باشد. مثلاً Fe و Cu آزاد شده از بیوچار، می‌توانند Zn پیوند یافته با مواد آلی خاک را آزاد و غلظت Zn قابل‌جذب خاک را افزایش دهند. صادق‌زاده و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند مصرف بیوچار باگاس نیشکر در یک خاک آهکی، غلظت آهن فراهم خاک را افزایش نداد ولی بیوچار شلتوک برنج به طور قابل‌توجهی غلظت آهن فراهم خاک را افزایش داد (۳٦). افزایش غلظت عناصر در خاک‌های تیمار شده با بیوچار، علاوه بر فراهمی آن عناصر در بیوچار (اثر مستقیم)، می‌تواند ناشی از اثر بیوچار بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مثل تغییر pH خاک، تولید عوامل کی‌لیت‌کننده، بهبود تهویه و افزایش فعالیت‌های میکروبی باشد (۱۸). در خاک اسیدی و سطح Zn=۱۰، تیمارهای RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪ به‌ترتیب باعث افزایش ۳٤، ۱۳ و ٤٥ درصد و تیمارهای WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ موجب کاهش ۱٦، ۱۱ و ۱۳ درصدی غلظت DTPA-Zn نسبت به خاک شاهد بدون بیوچار در این سطح از Zn کاربردی شدند (شکل ۳). در این سطح از Zn کاربردی در خاک اسیدی، بیش‌ترین غلظت DTPA-Zn در تیمار RB600 ٤٪ (۵/٦ $mg\ kg^{-1}$) و کم‌ترین غلظت در تیمار WB300 ٤٪ (۳/۲ $mg\ kg^{-1}$) مشاهده شد که البته بالاتر از سطح بحرانی Zn تعیین شده در خاک‌های ایران برای اکثر گیاهان زراعی بود. خاک‌های با غلظت DTPA-Zn کم‌تر از ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌طور بالقوه دارای کمبود Zn هستند (۲). سطح بحرانی روی قابل استفاده برای گیاهان زراعی در خاک‌های ایران و با روش DTPA معمولاً ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک می‌باشد (۲۵). در خاک اسیدی و سطح Zn=۲۰۰، تمام تیمارهای به‌کار رفته موجب کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn نسبت به شاهد (بدون دریافت بیوچار) شدند که مقدار کاهش در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪ به‌ترتیب ۵/۸، ۱۰/۵، ۱۰/٦ و ۲۲ درصد و در تیمارهای WB300 ۱٪، WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ به‌ترتیب ٦/۷، ۱۲/۵، ٤/۲ و ۱۳/٦ درصد بود (شکل ۳).

با افزایش pH ناشی از کاربرد RB600 (شکل ۲)، رسوب Zn با آنیون‌های مختلف موجود در بیوچار مثل CO_4^{2-}، OH^-، SO_4^{2-} و $HPO4^{2-}$ سبب کاهش غلظت DTPA-Zn می‌شود. حضور کافی فسفر (P) در RB600، RB300 و WB600 (جدول ۲) و تشکیل رسوبات Zn-P، می‌تواند یکی از دلایل اصلی کاهش غلظت DTPA-Zn در خاک اسیدی تیمار شده با سه بیوچار اشاره شده باشد (۱۹). بوگووسز و همکاران (۲۰۱۵) نیز تشکیل رسوبات کم‌محلول اکسید Zn و هیدروکسید Zn را عامل اصلی کاهش فراهمی Zn در کاربرد بیوچارهای با واکنش قلیایی عنوان کردند (٦). افزایش pH خاک ناشی از مصرف بیوچار قلیایی و متعاقب آن، افزایش مکان‌های با بار وابسته به pH در سطح مواد معدنی، دلیل دیگر کاهش غلظت DTPA-Zn در خاک‌های تیمار شده با بیوچارهای تولید شده در دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند باشد. گروه‌های عاملی اسیدی (فنول، کربوکسیل و لاکتون) در بیوچارهای تولید شده در دمای پیرولیز ۳۰۰ درجه سلسیوس نیز نقش اصلی را در جذب Zn دارند (۲۱).



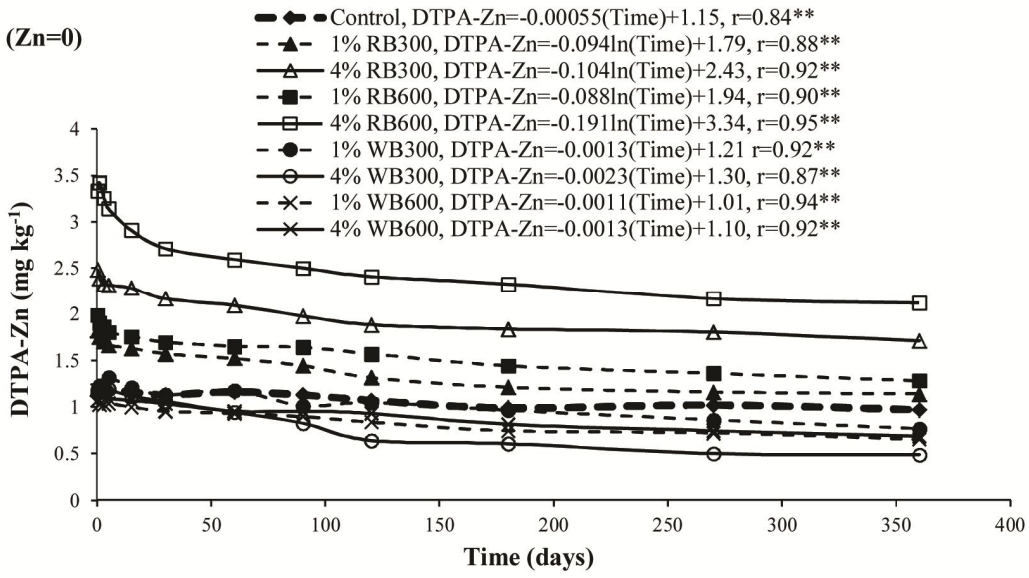
شکل ۳- اثر تیمارهای مختلف بر غلظت DTPA-Zn خاک اسیدی و قلیایی در سطوح صفر، ۱۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn. میانگین‌های با حروف کوچک مشابه با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (P<۰/۰۵) مورد مطالعه تفاوت معنادار ندارند.

Figure 3. Effect of different treatments on acid (a) and alkaline (b) solis DTPA-Zn at the Zn levels of 0, 10 and 200 mg kg^{-1}.The means followed by similar lowercase letters are studied not significantly concentration different (*P<0.05*) according to Duncan's multiple range test.

مقایسه میانگین‌ها نشان داد که در خاک قلیایی و در سطح Zn=۰، همه بیوچارهای مورد استفاده به‌استثنای WB300 ۱٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ باعث افزایش غلظت DTPA-Zn خاک نسبت به شاهد (بدون دریافت بیوچار) شدند (شکل ۳). درخاک قلیایی و سطح Zn=۱۰، هیچ‌یک از تیمارهای به‌کار رفته بر غلظت DTPA-Zn خاک تأثیر معنادار نداشتند و Zn کاربردی، تغییرهای حاصل از مصرف بیوچارها را خنثی کرد. شکل ۳ نشان داد که در خاک قلیایی و سطح Zn=۲۰۰، فقط تیمار RB600 ٤٪ موجب کاهش معنادار غلظت DTPA-Zn خاک نسبت به شاهد بدون بیوچار شد. مرادی و همکاران (۱۳۹۸) گزارش کردند که افزودن بیوچار بقایای ذرت به خاک (pH=۷/۷) آلوده به دو سطح کادمیوم (Cd)، سبب کاهش ۲٦ و ۲۸ درصدی DTPA-Cd در خاک شد و این پژوهشگران تبادل یونی بین Cd و کربنات‌های بیوچار، تشکیل شکل نامحلول کربنات کادمیوم در خاک و نیز افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی

خاک پس از کاربرد بیوچار را علت این نتیجه بیان کردند (۲۷). نتایج نشان داد توانایی بیوچارها در کاهش غلظت DTPA-Zn در سطح Zn=۲۰۰ و در خاک اسیدی بهتر از خاک قلیایی بود و مقدار کاهش غلظت DTPA-Zn در سطح Zn=۲۰۰ در هر دو خاک اسیدی و قلیایی، در سطح ٤ درصد وزنی بیش‌تر از سطح ۱ درصد وزنی بود (شکل ۳). وانگ و همکاران (۲۰۲۱) از مقادیر ۱۰ و ۲۰ درصد بیوچار پوسته برنج اصلاح شده در خاک‌های اسیدی و قلیایی آلوده به Cd و Cu (٤۳)، بیسلئی و همکاران (۲۰۱۳) از مقدار ۳۰ درصد بیوچار بقایای هرس باغی در خاک آلوده اسیدی به آرسنیک (۵) و پراپاگدی و همکاران (۲۰۱٤) از مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی بیوچار ساقه کاساوا برای کاهش آلودگی Cd و Zn (۳۲) استفاده و نتایج موفقیت‌آمیزی را گزارش کردند. در این پژوهش در هر دو خاک اسیدی و قلیایی آلوده شده به Zn (Zn=۲۰۰)، RB600 بیش‌ترین کارایی را در کاهش غلظت DTPA-Zn خاک نشان داد. وانگ و همکاران (۲۰۲۱) گزارش کردند که اثر آهکی بیوچار با افزایش pH خاک می‌تواند موجب رسوب فلزهای سنگین در آب منفذهای خاک شود که سازوکار اصلی تثبیت فلزهای سنگین در خاک‌های اسیدی ضعیف و متوسط است (٤۳).

مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون در خاک اسیدی بدون Zn کاربردی (Zn=۰) نشان داد که افزودن تیمار RB300 ۱٪ به خاک، ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) پس از افزودن بیوچار موجب افزایش معنادار غلظت DTPA-Zn نسبت به شاهد بدون بیوچار شد ولی به مرور زمان از غلظت Zn عصاره‌گیری شده کاسته شد و از زمان ۱۲۰ روز تا پایان انکوباسیون تفاوت معنادار با شاهد بدون بیوچار مشاهده نشد (شکل ٤).

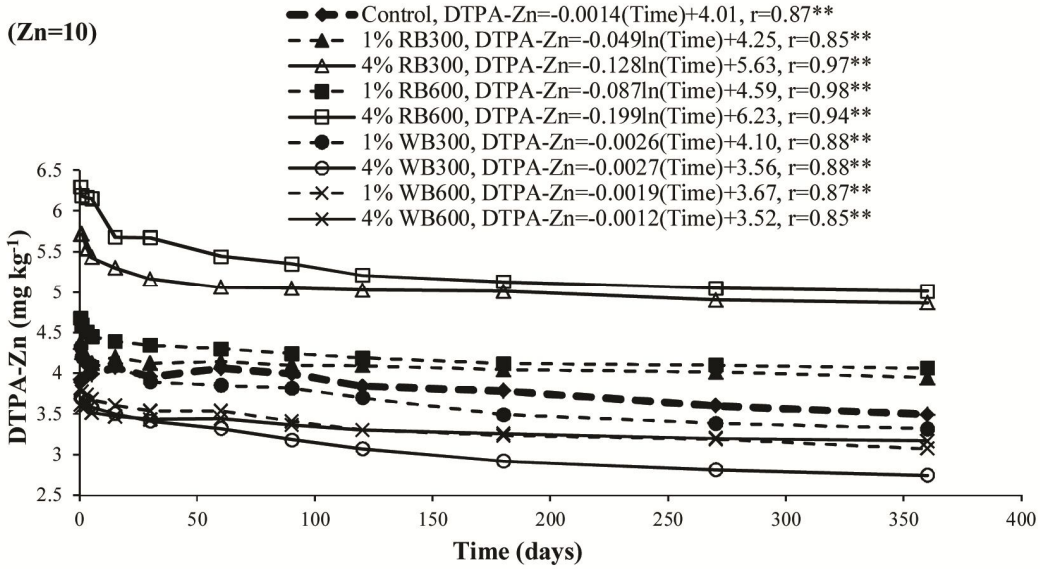


شکل ٤- تغییرات غلظت DTPA-Zn با زمان در خاک اسیدی مورد مطالعه با افزودن بیوچارهای مختلف در طول ۳٦۰ روز انکوباسیون در سطح Zn=۰ ($LSD_{5\%}$=۰/۱۸).

Figure 4. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the studied acidic soil with the addition of different biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=0 ($LSD_{5\%}$ = 0.18).

غلظت DTPA-Zn در تیمارهای RB300 ٤٪ و RB600 ۱٪ در تمام زمان‌های عصاره‌گیری در طول یک سال، بیش‌تر از شاهد (بدون بیوچار) بود. هرچند مقدار آن با گذر زمان، روند کاهشی داشت. بیش‌ترین تفاوت در تیمار RB600 ٤٪ با شاهد (بدون بیوچار) در زمان ۱ روز انکوباسیون مشاهده شد. تیمار WB300 ۱٪ در ۳٦۰ روز انکوباسیون، در مقایسه با شاهد بدون بیوچار، بر غلظت DTPA-Zn اثر معنادار نداشت. در همین خاک اسیدی مورد مطالعه و بدون Zn کاربردی، WB600 ٤٪ پس از افزودن به خاک در ۹۰ روز اول انکوباسیون، بر غلظت DTPA-Zn اثر معنادار نداشت اما با گذشت زمان، موجب کاهش غلظت DTPA-Zn خاک شد؛ به‌طوری که در روز ۳٦۰، Zn استخراج شده در خاک تیمار شده با WB300 ٤٪، از رقم ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در شاهد بدون بیوچار به عدد ۰/٤۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید که کم‌تر از سطح بحرانی Zn خاک برای همه گیاهان زراعی و باغی بود. اثر تیمارهای WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪، با شدت کم‌تر، مشابه تیمار WB300 ٤٪ بود (شکل ٤). روابط رگرسیونی ارائه شده در شکل ٤ نشان می‌دهند که گذشت زمان اثر منفی و معنادار بر مقدار Zn استخراج شده با DTPA از خاک داشت و در تیمارهای شاهد (بدون بیوچار)، WB300 ۱٪، WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪، رابطه خطی و در تیمارهای RB300 ۱٪، RB600 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ۱٪ رابطه غیرخطی بهترین برازش را به رابطه دو متغیر غلظت DTPA-Zn و زمان انکوباسیون نشان داد.

مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون در سطح Zn=۱۰ خاک اسیدی نشان داد که غلظت DTPA-Zn در تیمارهای RB300 ٤٪ و RB600 ٤٪ درطول ۳٦۰ روز انکوباسیون، بیش‌تر از خاک شاهد بدون بیوچاربود (شکل ۵). تفاوت غلظت DTPA-Zn خاک تیمار شده با RB300 ٤٪ و شاهد (بدون بیوچار) در زمان ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) بعد از افزودن بیوچارها ۱/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در زمان ۳٦۰ روز، ۱/٤ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. این مقادیر برای خاک تیمار شده با RB600 ٤٪ به‌ترتیب ۲/۷ و ۱/٦ میلی‌گرم بر کیلوگرم بودند. در همین خاک و همین سطح Zn کاربردی تیمار WB300 ٤٪ در ۵ روز ابتدایی انکوباسیون، اثر معنادار بر غلظت DTPA-Zn خاک نداشت، اما با گذشت زمان موجب کاهش Zn استخراجی با DTPA شد؛ به‌طوری‌که در روز ۳٦۰، کاهش ۲۲ درصدی غلظت DTPA-Zn درخاک تیمار شده نسبت به شاهد (بدون بیوچار) مشاهده شد (شکل ۵).

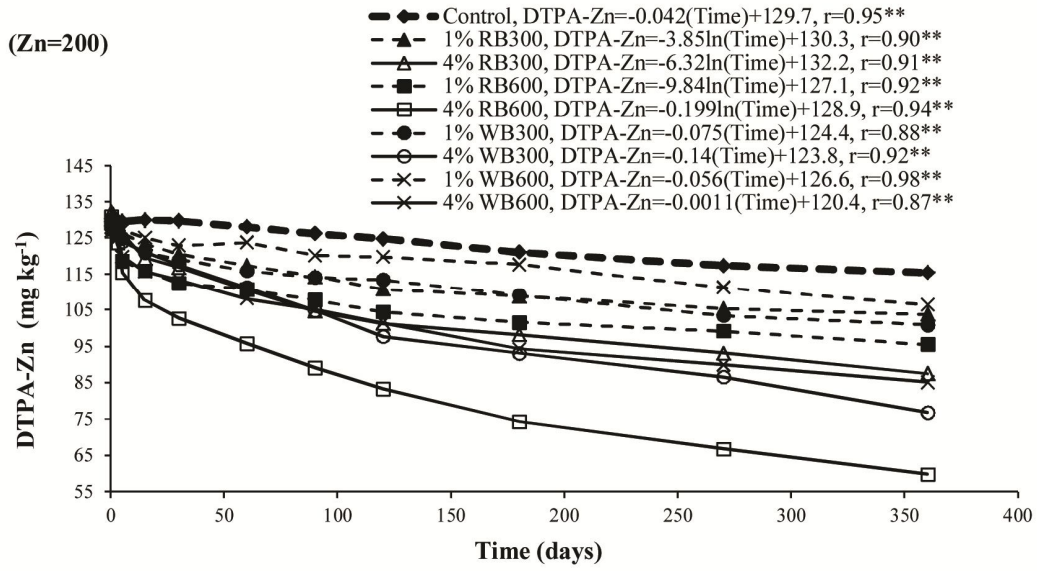


شکل ۵- تغییرات غلظت DTPA-Zn با زمان در خاک اسیدی مورد مطالعه با افزودن بیوچارهای مختلف در طول ۳۶۰ روز انکوباسیون در سطح Zn=۱۰ ($LSD_{5\%}$=۰/۲٤).

Figure 5. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the studied acidic soil with the addition of different biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=10 (LSD5% = 0.24).

بیوچارهای تولید شده در دمای کم (۳۰۰ درجه سلسیوس) با حفظ گروه‌های تبادل یونی ماده اولیه و نیز ساختار آلیفاتیک و سلولزی، دارای گروه‌های عاملی C=O و C-H زیادی هستند که مکان‌های پیوند گوناگونی را برای نگهداری و جذب Zn عناصر ارائه می‌دهند و با گذشت زمان اقامت بیوچار در خاک، به دلیل اکسایش سطوح، بر تعداد مکان‌های منفی بار در این افزوده می‌شود (۱۳). در خاک اسیدی و سطح Zn=۱۰، در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪، بین غلظت DTPA-Zn و زمان انکوباسیون رابطه غیرخطی و منفی معنادار وجود داشت اما رابطه غلظت DTPA-Zn و زمان در بقیه تیمارها، خطی و منفی معنادار بود (شکل ۵).

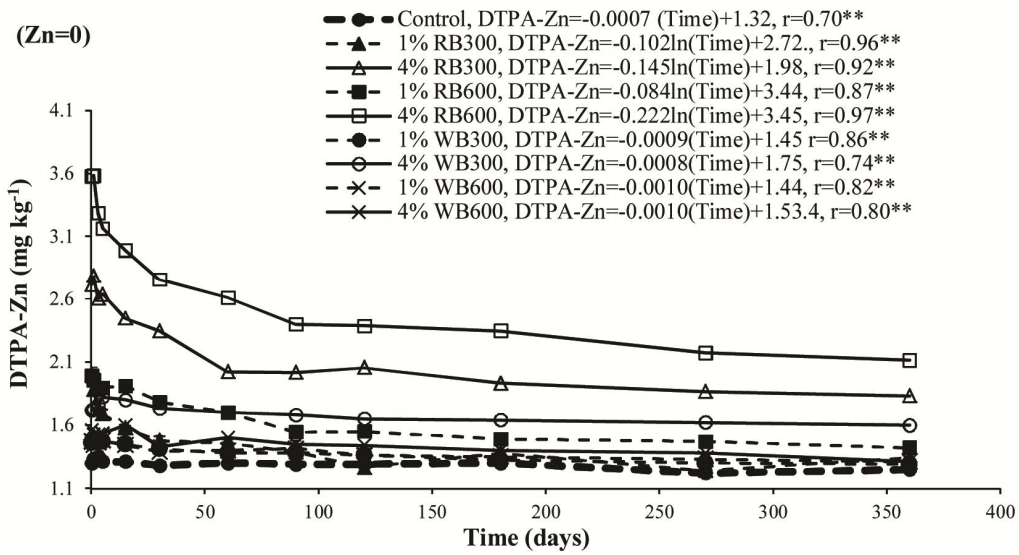
مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون در سطح Zn=۲۰۰ نشان داد که در خاک اسیدی با گذشت زمان انکوباسیون، از غلظت DTPA-Zn در خاک‌های تیمار شده با بیوچار کاسته شد. با گذشت زمان و افزایش سطح روی مصرفی از ۱۰ به ۲۰۰، ضریب رگرسیون (شیب خطوط) که نشان‌دهنده مقدار کاهش غلظت DTPA-Zn با زمان است، افزایش یافت. البته بین دو سطح Zn=۰ و Zn=۱۰ در ضریب رگرسیون تفاوت‌ها ناچیز بودند. در تمام تیمارها، بیش‌ترین تفاوت غلظت DTPA-Zn با شاهد (بدون بیوچار) در زمان ۳٦۰ روز انکوباسیون مشاهده شد که مقدار عددی آن برای تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪ به‌ترتیب ۱۰، ۲٤، ۱۸ و ٤۸ درصد و در تیمارهای WB300 ۱٪، WB300 ٤٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ به‌ترتیب ۱۳، ۲۳، ۸ و ۲٦ درصد بود (شکل ٦). علاوه بر بار منفی سطحی، ذرات آلی- معدنی که در طول زمان حضور بیوچار در خاک، از تجمع کمپلکس‌های آلی- معدنی در سطح بیوچار تشکیل می‌شوند، منافذ ریز زیادی را دارند که موجب افزایش جذب Zn با گذر زمان می‌شوند (۱۷).



شکل ٦- تغییرات غلظت DTPA-Zn با زمان در خاک اسیدی مورد مطالعه با افزودن بیوچارهای مختلف در طول ۳٦۰ روز انکوباسیون در سطح Zn=۲۰۰ ($LSD_{5\%}$=٤/۲۵).

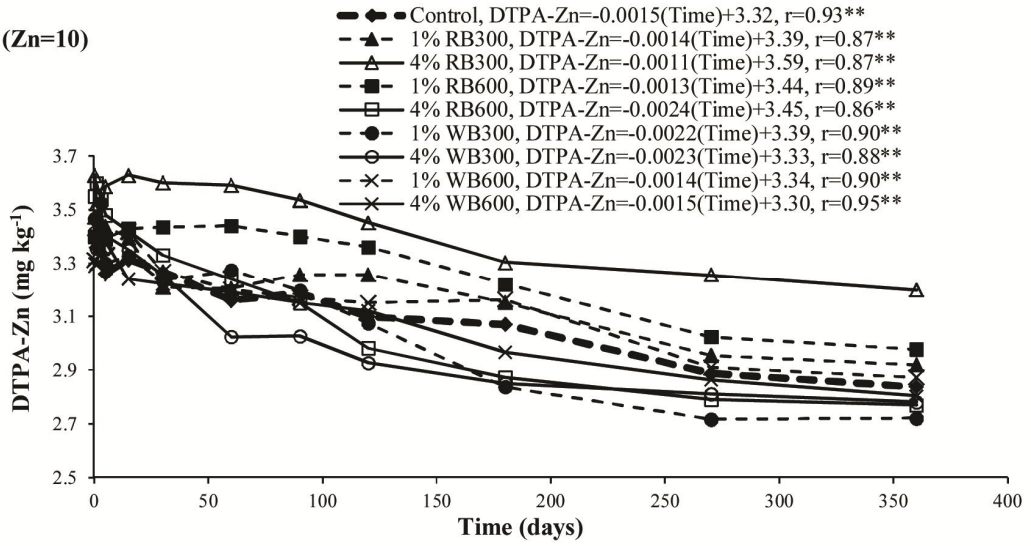
Figure 6. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the studied acidic soil with the addition of different biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=200 (LSD5% = 4.25).

مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون در خاک قلیایی و در سطح بدون Zn کاربردی (Zn=0) نشان داد که تیمارهای RB300 ۱٪ و RB600 ۱٪ بعد از ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) موجب افزایش اندک ولی معنادار غلظت DTPA-Zn شدند، اما با گذشت زمان انکوباسیون، تفاوت‌ها غیرمعنادار شدند (شکل ۷). در تیمارهای RB300 ٤٪ و RB600 ٤٪ افزایش معنادار غلظت DTPA-Zn نسبت به شاهد (بدون بیوچار) در کل دوره انکوباسیون وجود داشت و بیش‌ترین تفاوت بین خاک تیمار شده با RB600 ٤٪ و خاک شاهد بدون بیوچار ۲/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در زمان ۰/۲۵ روز (٦ ساعت) بعد از افزودن بیوچار دیده شد که با گذر زمان از میزان آن کاسته شد و در روز ۳٦۰ انکوباسیون به ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. تیمارهای WB300 ۱٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ اثر معنادار بر غلظت DTPA-Zn خاک در سطح بدون Zn کاربردی (Zn=۰) نداشتند، اما WB300 ٤٪ موجب افزایش معنادار غلظت DTPA-Zn خاک نسبت به خاک شاهد بدون بیوچار در تمام دوره انکوباسیون یک‌ساله شد (شکل ۷). در سطح Zn=۰ خاک قلیایی، در تیمارهای RB300 ۱٪، RB300 ٤٪، RB600 ۱٪ و RB600 ٤٪، بین غلظت DTPA-Zn و زمان انکوباسیون رابطه رگرسیونی غیرخطی معنادار وجود داشت و این رابطه در بقیه تیمارها، خطی معنادار بود (شکل ۷).



شکل ۷- تغییرات غلظت **DTPA-Zn** با زمان در خاک قلیایی با افزودن بیوچارهای مختلف در طول ۳۶۰ روز انکوباسیون در سطح **Zn=۰** (**$LSD_{5\%}$=۰/۱۹**).

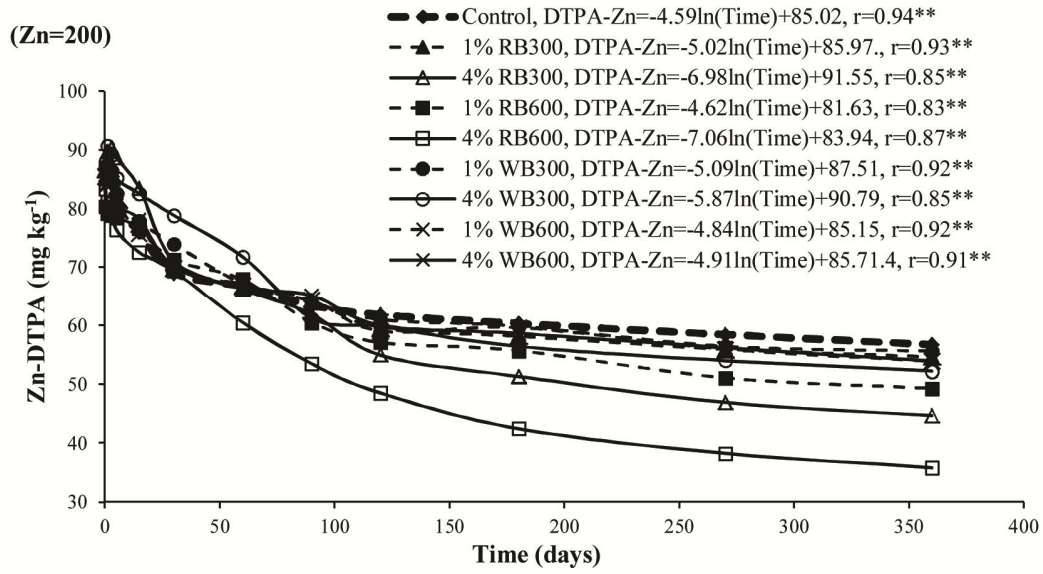
Figure 7. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the alkaline soil with the addition of different biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=0 ($LSD_{5\%}$ = 0.19).



شکل ۸- تغییرات غلظت **DTPA-Zn** با زمان در خاک قلیایی پس از افزودن بیوچارها در طول ۳۶۰ روز انکوباسیون در سطح **Zn=**۱۰ (**$LSD_{5\%}$=۰/۲۲**).

Figure 8. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the alkaline soil with the addition of biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=10 ($LSD_{5\%}$ = 0.22).

مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون در سطح (Zn=۱۰) و در خاک قلیایی نشان داد که به جز RB300 ٤٪ که در برخی زمان‌ها موجب افزایش اندک ولی معنادار غلظت DTPA-Zn خاک شد در بقیه تیمارها تفاوت‌ها معنادار نبودند (شکل ۸). روابط رگرسیونی ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهند که گذشت زمان اثر منفی بر مقدار Zn استخراج شده با DTPA از خاک داشت و در تمام تیمارها، رابطه خطی بهترین برازش را به رابطه دو متغیر غلظت DTPA-Zn و زمان انکوباسیون نشان داد.



شکل ۹- تغییرات غلظت DTPA-Zn با زمان در خاک قلیایی پس از افزودن بیوچارهای مختلف در طول ۳٦۰ روز انکوباسیون در سطح Zn=۲۰۰ ($LSD_{5\%}$=۳/۸۳).

Figure 9. Changes of DTPA-Zn concentration with time in the alkaline soil with the addition of different biochars during the 360 days of incubation at the level of Zn=200 (LSD5% = 3.83).

در خاک قلیایی مورد مطالعه و در سطح (Zn=۲۰۰)، مقایسه میانگین‌های غلظت DTPA-Zn برای اثر متقابل تیمار و زمان انکوباسیون نشان داد که گذشت زمان انکوباسیون بر غلظت DTPA-Zn در تیمارهای RB300 ۱٪، WB300 ۱٪، WB600 ۱٪ و WB600 ٤٪ اثر معنادار نداشت (شکل ۹). تیمار RB600 ٤٪ در یک ماه ابتدایی و تیمارهای RB300 ٤٪، R600 ۱٪ و W300 ٤٪ در چهار ماه ابتدایی انکوباسیون بر غلظت DTPA-Zn اثر معنادار نداشتند اما پس از آن موجب کاهش معنادار نسبت به شاهد بدون بیوچار شدند. در پایان ۳٦۰ روز، میزان کاهش غلظت DTPA-Zn در خاک‌های تیمار شده با RB300 ٤٪، RB600 ۱٪، RB600 ٤٪ و WB300 ٤٪ نسبت به شاهد بدون بیوچار، به‌ترتیب ۲۲، ۱۳، ۳۷ و ۱۰ درصد بود (شکل ۹). شیب‌های خطوط رگرسیونی آمده در شکل ۹ نشان می دهند که اثر افزایش زمان در کاهش غلظت DTPA-Zn در سطح Zn=۲۰۰ خاک قلیایی بیش‌تر از سطح Zn=۱۰ در این خاک می‌باشد و رابطه بین غلظت DTPA-Zn و زمان در سطح Zn=۲۰۰ خاک قلیایی، غیرخطی می‌باشد.

نتیجه‌گیری کلی

مطابق انتظار، نوع زیست‌توده و دمای پیرولیز تعیین‌کننده ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار و در نتیجه نحوه واکنش بیوچار با عنصر Zn در خاک بودند. بیوچار تهیه شده از کاه و کلش برنج در دمای پیرولیز ۶۰۰ درجه سلسیوس، علاوه‌بر کاهش فراهمی Zn در خاک آلوده شده به روی (Zn=۲۰۰)، اثر منفی بر قابلیت جذب این عنصر در خاک‌های نرمال زراعی (Zn=۰ و Zn=۱۰) نداشت. البته در کاهش فراهمی Zn در خاک‌های آلوده شده اسیدی و قلیایی مورد مطالعه، مقدار چهار درصد وزنی همه بیوچارهای استفاده شده، مؤثرتر از مقدار یک درصد عمل کردند. انکوباسیون یک‌ساله نشان داد که برخلاف افزایش pH در خاک اسیدی تیمار شده با RB600، در خاک قلیایی، برهم‌کنش زمان انکوباسیون با تیمارهای RB600، موجب کاهش pH خاک شد. تیمار WB300 ٤٪ موجب کاهش pH خاک قلیایی در طول انکوباسیون یک‌ساله شد و برخلاف اثر این تیمار بر کاهش غلظت DTPA-Zn در خاک اسیدی با سطوح نرمال Zn (Zn=۰ و Zn=۱۰) با گذشت زمان، در خاک قلیایی بر فراهمی Zn در سطوح یاد شده اثر منفی نشان نداد. از این‌رو می‌توان گفت برای کاهش pH خاک‌های قلیایی می‌تواند انتخاب مناسبی باشد. RB300 همانند RB600 که در سطح آلوده (Zn=۲۰۰ mg kg^{-1}) موجب کاهش غلظت DTPA-Zn شد، در سطوح Zn=۰ و Zn=۱۰، بر کاهش غلظت Zn فراهم اثر منفی نداشت. طبق نتایج این پژوهش و صرفاً از منظر غلظت روی قابل‌جذب گیاه در خاک، بیوچارهای تهیه شده از زیست‌توده کاه و کلش برنج برای کاربرد در خاک‌های نرمال و آلوده به Zn، در هر دو نوع خاک اسیدی و قلیایی مناسب‌تر از بیوچارهای تهیه شده از زیست‌توده چوب بودند. بنابراین، پیشنهاد می‌شود از سوزاندن کاه و کلش برنج توسط کشاورزان محترم جلوگیری شود. البته برای بررسی بیش‌تر توصیه می‌شود کارایی بیوچارهای تهیه شده از کاه و کلش برنج همراه با کشت گیاهان مختلف نیز بررسی گردد. هم‌چنین اثر متقابل این بیوچارها با سایر عناصر و نیز به همراه کودهای شیمیایی بر رشد و نمو گیاهان مطالعه گردد.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز به دلیل مساعدت‌های انجام گرفته تشکر می‌گردد. از آقای دکتر احمد شیرین فکر عضو هیأت علمی و معاون پژوهشی پژوهشکده چای کشور به دلیل ارسال کاه و کلش برنج و نمونه خاک اسیدی صمیمانه تشکر می‌کنیم. هم‌چنین از سردبیر محترم، مدیر اجرایی محترم مجله و همه داوران ناشناس این مقاله سپاسگزاریم.

منابع

1. Ali, A., Shaheen, S.M., Guo, D., Li, Y., Xiao, R., Wahid, F., Azeem, M., Sohail, K., Zhang, T., Rinklebe, J., Li, R., and Zhang, Z. 2020. Apricot shell- and apple tree-derived biochar affect the fractionation and bioavailability of Zn and Cd as well as the microbial activity in smelter contaminated soil. Environmental Pollution. 264: 114773.
2. Alloway, B.J. 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. Environmental Geochemistry and Health. 31: 537-548.
3. ASTM. 2007. D1762-84: Standard Methods for Chemical Analysis of Wool Charcoal. American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, PA, USA.

4.Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., and 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: 2282-2287.

5.Beesley, L., Marmiroli, M., Pagano, L., Pigoni, V., Fellet, G., Fresno, T., Vamerali, T., Bandiera, M., and Marmoroli, N. 2013. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). Science of the Total Environment. 454-455: 598-603.

6.Bogusz, A., Oleszczuk, P., and Dobrowolski, R. 2015. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. Bioresource Technology. 196: 540-549.

7.Bower, C.A., Reitemeier, R., and Fireman, M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Science, 73: 251-261.

8.Cui, X., Fang, S., Yao, Y., Li, T., Ni, Q., Yang, X., and He, Zh. 2016. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar. Science of the Total Environment. 562: 517-525.

9.Dai, Z., Zhang, X., Tang, C., Muhammad, N., Wu, J., and Brookes, P.C. 2017. Potential role of biochars in decreasing soil acidification - a critical review. Science of the Total Environment. 581-582: 601-611.

10.Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., and Gao, B. 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 57: 15-21.

11.Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size Analysis. P 383-412. In: A. Klute, (ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1.2nd ed. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison. WI. USA.

12.Gu, P., Zhang, Y., Xie, H., Wei, J., Zhang, X., Huang, X., Wang, J., and Lou, X. 2020. Effect of cornstalk biochar on phytoremediation of Cd-contaminated soil by Beta vulgaris var. cicla L. Ecotoxicology and Environmental Safety. 205: 111144.

13.Gul, S., Whalen, J.K., Thomas, B.W., Sachdeva, V., and Deng, H. 2015. Physicochemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions. Agriculture, Ecosystems and Environment. 206: 46-59.

14.Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc, and lead in a contaminated soil amended with biochar. Chemosphere. 92: 1450-1457.

15.International Biochar Initiative (IBI). 2012. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. www.biochar-international.org, accessed 2 December 2012.

16.Iqbal, M.T., Ortaş, I., Ahmed, I.A.M., Isik, M., and Islam, M.S. 2019. Rice straw biochar amended soil improves wheat productivity and accumulated phosphorus in grain. Journal of Plant Nutrition. 14: 1605-1623.

17.Joseph, S., Kammann, C.I., Shepherd, J.G., Conte, P., Schmidt, H.-P., Hagemann, N., Rich, A. M.,Marjo, C.E., Allen, J., Munroe, P., Mitchell, D.R.G., Donne, S., Spokas, K., and Graber, E.R. 2018. Microstructural and associated chemical changes during the composting of a high temperature biochar: mechanisms for nitrate, phosphate and other nutrient retention and release. Science of the Total Environment. 618: 1210-1223.

18.Khallizadeh, J., Dordipour, E., Baranimotlagh, and Gharanjiki, A. 2020. Effect of iron impregnated wheat straw and particleboard biochar on the iron uptake and growth of two soybean cultivars in a calcareous soil Journal of Soil Management and Sustainable Production. 10: 83-100.

19.Khan, S., Waqas, M., Ding, F., Shamshad, I., Arp, H.P.H., and Li, G. 2015. The influence of various biochars on the bioaccessibility and

bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.). Jounal of Hazardous Materials. 300: 243-253.
20. Lestan, D., Luo, C.L., and Li, X.D. 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review. Environmental Pollution 153: 3-13.
21. Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., and Ma, L.Q. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and Modifications: A review. Chemosphere. 178: 466-478.
22. 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: 421-448.
23. Liu, X.H., and Zhang, X.C. 2012. Effect of Biochar on pH of Alkaline Soils in the Loess Plateau: Results from Incubation Experiments. International Journal of Agricultural and Biological Engineering. 14: 745-750.
24. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y.S., Niazi, N.K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., Liu, D., Song, Z., Liu, X., and Wang, H. 2017. 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.
25. Malakouti, M.J. 2007. Zinc is a neglected element in the life cycle of plants. Middle East. Rus. Journal of Plant Science and Biotechnology. 1: 1-12.
26. Masud, M.M., Li, J.Y., and Xu, R.K. 2014. Use of alkaline slag and crop residue biochars to promote base saturation and reduce acidity of an acidic Ultisol. Pedosphere. 24: 791-798.
27. Moradi, N., and Karimi, A. 2020. Effect of corn stover-modified biochar on some biological properties of a Cd-contaminated calcareous soil. Journal of Soil Management and Sustainable Production. 9: 127-144.
28. Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Hamdan, R., and Cooper, W.T. 2014. Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (biochar) after 15 months of field-aging. Solid Earth. 5: 693-704.
29. Noulas, C., Tziouvalekas, M., and Karyotis, T. 2018. Zinc in soils, water and food crops. Journal of Trace Elemments in Medicine and Biology. 49: 252-260.
30. Nzediegwu, C., Prasher, S., Elsayed, E., Dhiman, J., Mawof, A., and Patel, R. 2019. Effect of biochar on heavy metal accumulation in potatoes from wastewater irrigation. Journal of Environmntal Management. 232: 153-164.
31. Pituya, P., Sriburi, Th., and Wijitkosum, S. 2017. Properties of biochar prepared from acacia wood and coconut shell for soil amendment. Engineering Journal 21: 63-76.
32. Prapagdee, S., Piyatiratitivorakul, S., Petsom, A., and Tawinteung, N. 2014. Application of biochar for enhancing cadmium and zinc phytostabilization in *Vigna radiata* L. Cultivation. Water, Air, and Soil. Pollution. 225: 2233.
33. Puga, A.P., Abreu, C.A., Melo, L.C.A., and Beesley, L. 2015. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. Journal of Environmental Management. 159: 86-93.
34. Reyhanitabar, A. 2019. Biochar application for soil fertility enhancement: Current status, and future prospects. 16th Iranian Soil Science Congress: Soil Fertility, Plant Nutrition and Greenhouse Cultivation. Zanjan, Iran.
35. Reyhanitabar, A., Farhadi1, E., Ramezanzadeh, H., and Oustan, Sh. 2020. Effect of pyrolysis temperature and feedstock sources on physicochemical characteristics of biochar. Journal of Agricultural Science and Technology. 22: 547-561.
36. Sadegh-Zadeh, F., Tolekolai, S.F., Bahmanyar, M.A., and Emadi, M. 2018. Application of Biochar and Compost for Enhancement of Rice (*Oryza Sativa* L.) Grain Yield in Calcareous Sandy Soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 49: 552-566.

37. Singh, B., Camps-Arbestain, and M., Lehmann, J. 2017. Biochar: a guide to analytical methods. Csiro Publishing, Australia, 310p.
38. Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., and Sumner, M.E. 1996. Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods. Soil Science Society of America Inc, Madison.
39. Tang, J., Cao, C., Gao, F., and Wang, W. 2019. Effects of biochar amendment on the availability of trace elements and the properties of dissolved organic matter in contaminated soils. Environmental Technology and Innovation. 16: 100492.
40. Tsechansky, L., and Graber, E.R. 2014. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the boehm titration. Carbon 66: 730-733.
41. United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2002. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
42. Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S., and Xing, G. 2013. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. Energy and Fuels. 27: 5890-5899.
43. Wang, Y., Zheng, K., Zhan, W., Huang, L., Liu, Y., Li, T., Yang, Zh., Liao, Q., Chen, R., Chaosheng Zhang, Ch., and Wang, Zh. 2021. Highly effective stabilization of Cd and Cu in two different soils and improvement of soil properties by multiple-modified biochar. Ecotoxicology and Environmental Safety. 207: 111294.
44. Westerman, R.L. 1990. Soil Testing and Plant Analysis. The Soil Science Society of America Book Series, Third Edition, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 784p.
45. Zavid, R.L. 2007. Handbook of chemistry and physics and the American chemical. 88th edition. CRC Press. National Institute of Standards and Technology (retired), USA, 556p.

J. of Soil Management and Sustainable Production, Vol. 11(3), 2021
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2021.19263.2026

(Full Length Research Paper)

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

The effect of biochar on concentration of DTPA-extractable zinc from acidic and alkaline soils in one year incubation period

M. Faryadi Shahgoli[1], A. Reyhanitabar[*2], N. Najafi[3] and Sh. Oustan[3]
[1]Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, University of Tabriz,
[2]Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Tabriz,
[3]Professor, Dept. of Soil Science, University of Tabriz
Received: 06.27.2021; Accepted: 10.17.2021

Abstract

Background and Objectives: Zinc (Zn) is an essential nutrient for plants growth at low concentrations and at high concentrations, it acts as a heavy metal and soil pollutant. Biochar is used to improve soil quality, plant growth and also to reduce the availability of heavy metals in contaminated soils. The type of biochar behavior in soil and its effect on Zn availability rely on the feedstock nature and pyrolysis temperature. This study aimed to investigate the effects of produced biochars on Zn bioavaiability in two acidic and alkaline soils with different levels of applied Zn, during the year-long incubation.

Materials and Methods: The experiment was conducted as a factorial split arrangement in a completely randomized design in two acidic and alkaline soils, with two factors including biochar types at 9 levels and extraction times at 12 levels with two replications. Four types of biochar were produced from rice straw (RB) and apple wood waste (WB) biomasses at two pyrolysis temperatures (300 and 600 °C). Two acidic (pH=5.8) and alkaline (pH=8.1) soils were collected and treated with 3 levels of Zn (0, 10, and 200 mg kg^{-1}) from Zn sulfate ($ZnSO_4.7H_2O$) source. Biochars were added to soils in two doses (1 and 4 % w/w) and incubated at around FC moisture condition for 360 days at 25±2 °C. The pH, EC, moisture content and DTPA extractable-Zn were measured in the studied soils at 12 designated extraction times (0.25, 1, 3, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 270 and 360 days).

Results: In acidic soil and Zn level of 200 mg kg^{-1}, levels of 1 and 4 % biochars caused the significant decrease in DTPA-Zn concentration and the elapsing of time had a significant effect on the reduction of DTPA-Zn concentration and maximum decrease (48%) was observed in the treatment of 4% RB600 and 360th day ($P<0.05$). At the Zn levels of 0 and 10 mg kg^{-1}, in acidic soil, DTPA-Zn concentration was significantly increased in 4% RB300, 1% RB600, and 4% RB600 treatments, and passage of time had a decreasing effect on it and DTPA-Zn concentration significantly reduced with time in 4% WB300 treatment compared to the control (without biochar). A significant increase of pH in acidic soil was observed in 4% RB600 and 4% WB600 treatments during the 360 days of incubation while the significant decrease was showed in 4% WB300 treatment. In alkaline soil and under Zn=0, the maximum increment of DTPA-Zn concentration compared to the control (without biochar) was obtained in 4% RB600 treatment but the elapsing of time had a significant reduction effect on it. In alkaline soil at Zn level of 10 mg kg^{-1}, only the 4% WB300 treatment could significantly decrease the concentration of DTPA-Zn over time, but in the same soil at the level Zn of 200 mg kg^{-1}, the significant decrease of DTPA-Zn concentration was observed at the 4% RB300, 1% RB600, 4% RB600 and WB300 4% treatments.

* Corresponding Author; Email: areyhani@tabrizu.ac.ir

Conclusion: Although the application of rice straw derived biochar (pyrolysis at 600 °C) decreased the availability of Zn in both acid and alkaline soils with the high level of Zn (200 mg kg^{-1}), it did not have a negative effect on Zn availability in normal levels of Zn (0 and 10 mg kg^{-1}) and even increased the concentration of DTPA-Zn in both acidic and alkaline soils under without Zn application conditions.

Keywords: DTPA-Zn, EC, Incubation, pH, Polluted soil, Straw, Wood