

The effects of biochar-based modifiers on continuous nitrate leaching from urea fertilizer in soils with different textures

Sanaz Dadashi*^{id}, Mehdi Ghajar^{id}, Fardin Sadeghzadeh^{id} and Mohammad Ali Bahmanyar^{id}

Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University
* Corresponding author, Email: Sanaz.dadshi@gmail.com

(Received: 21 July 2025; Revised: 20 September 2025; Accepted: 30 September 2025)

ABSTRACT

Background and Objectives: Nitrogen deficiency is a major limiting factor for plant growth. Although the use of urea fertilizer can compensate for this deficiency, its excessive application often results in nitrate leaching and contamination of surface and groundwater resources. Accordingly, this study aimed to evaluate the effectiveness of metal-modified biochars in reducing nitrate leaching from urea fertilizer in soils with different textures, providing a sustainable approach for environmental protection and improved soil management.

Materials and Methods: Biochar was produced from rice straw through pyrolysis at 350 °C and subsequently coated with iron, zinc, and copper. In addition, carbon-metal composites were synthesized by directly combining rice straw with these metals followed by pyrolysis. The performance of these amendments in reducing nitrate leaching was tested in three soil types—sandy clay loam, clay loam, and clay—under continuous irrigation with urea application. Nitrate concentrations in the leachates were determined spectrophotometrically.

Findings: Results indicated that soil texture had no significant effect on nitrate leaching, whereas metal modification of biochar exerted a pronounced impact. Among the treatments, copper-coated biochar showed the highest efficiency, reducing nitrate concentration to 21.79 mg L⁻¹ compared to 187 mg L⁻¹ in the control. Spectroscopic analyses confirmed the structural modifications induced by metal coatings.

Conclusion: The findings highlight that metal-modified biochars, particularly copper-coated biochar, can serve as effective tools to reduce nitrate leaching and prevent groundwater contamination. This technology offers strong potential as a key strategy for sustainable agriculture and for preserving soil and environmental health.

Keywords: Soil pollution, metal coating, surface adsorption, composite, sustainable agriculture.

How to Cite: Shirmardi, M., Hayatzadeh, M., Ghaneei-Bafghi, M.J., Hemmat, N., Fooladi Doghzloo, M., 2025. Soil fertility assessment in saffron (*Crocus sativus* L.) cultivated fields (case study: Bahabad city, Yazd province). J. Soil Plant Interact. 16(3), 1–17 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jspi.16.3.20351>

تأثیر بایوچار با پوشش های مختلف سطحی بر آبشویی نترات حاصل از کود اوره، در سه خاک لوم رسی شنی، لوم رسی و رسی

ساناز داداشی، مهدی قاجار سپانلو، فردین صادق زاده و محمدعلی بهمنیار

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

*نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: sanaz.dadashy@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۴/۳۰؛ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۶/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۸)

چکیده

مقدمه و اهداف: کمبود نیتروژن یکی از مهم ترین عوامل محدودکننده رشد گیاهان است. هرچند کاربرد کود اوره می تواند این کمبود را جبران کند، اما کاربرد بیش از حد آن پیامدهای جدی همچون آبشویی نترات و آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی را به دنبال دارد. از این رو، در پژوهش حاضر، به منظور ارائه راهکاری پایدار برای کاهش خطرات زیست محیطی شستشوی نترات و بهبود مدیریت خاک، کارایی بیوچارهای اصلاح شده با فلزات مختلف، در کاهش آبشویی نترات ناشی از کود اوره در خاک‌هایی با بافت متفاوت، مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: بیوچار مورد استفاده از کاه برنج طی فرایند پیرولیز در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد تهیه و سپس با فلزات آهن، روی و مس پوشش داده شد. علاوه بر این، به منظور تهیه کامپوزیت‌های کربن-فلز نیز، کاه برنج با این فلزات پوشش داده شد و سپس فرایند پیرولیز ثانویه بر روی آن‌ها صورت پذیرفت. عملکرد این مواد در کاهش آبشویی نترات ناشی از کود اوره، در سه نوع خاک با بافت لوم رسی شنی، لوم رسی و رسی، تحت شرایط آبیاری پیوسته، با اندازه گیری غلظت نترات در زهاب این خاک‌ها به روش اسپکتروفتومتری بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که نوع خاک تفاوت معناداری در میزان آبشویی ایجاد نکرد، در حالی که اصلاح بیوچار با فلزات نقش چشمگیری در کاهش نترات داشت. از میان تیمارها، بیوچار با پوشش مس، بیشترین اثر را نشان داد و غلظت نترات را به $21/79 \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$ کاهش داد که نسبت به تیمار شاهد با $187 \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$ تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشت. تحلیل‌های طیف‌سنجی نیز تغییرات ساختاری ناشی از پوشش‌دهی فلزی را تأیید کردند.

نتیجه‌گیری: یافته‌ها بیانگر آن است که بیوچارهای اصلاح شده با فلزات، به‌ویژه نمونه پوشش‌دار با مس، می‌توانند رویکردی کارآمد برای کاهش آبشویی نترات و جلوگیری از آلودگی آب‌های زیرزمینی باشند. این فناوری ظرفیت بالایی برای به‌کارگیری در مدیریت پایدار کشاورزی و حفظ کیفیت خاک و محیط‌زیست دارد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، پوشش فلزی، جذب سطحی، کامپوزیت، کشاورزی پایدار.

ترکیبات کربن دار مورد توجه بیشتری واقع شده‌اند

بایوپچار به علت بار سطحی منفی، ظرفیت نگهداری بالایی برای آلاینده‌های کاتیونی دارد ولی در مورد نیترات به دلیل آنیون بودن آن، نیاز است که بایوپچار اصلاح گردد تا ظرفیت جذب افزایش یابد. امروزه از بایوپچارهای دارای پوشش سطحی و همچنین کامپوزیت‌ها برای جذب آلاینده‌های آنیونی استفاده می‌شود ولی در مورد نیترات کاربرد کامپوزیت‌های مذکور به خوبی مطالعه نشده است.

استفاده از بایوپچار به عنوان یک ماده بهساز خاک، علاوه بر اینکه راه مناسبی برای بازیافت انواع بقایای آلی محسوب می‌شود، می‌تواند نقش مهمی در بهبود سلامت خاک، افزایش عملکرد گیاه و ترسیب کربن داشته باشد (Diatia et al., 2020). مطالعات زیادی در زمینه استفاده همزمان انواع بایوپچار به همراه کودهای معدنی انجام شده است. این موضوع می‌تواند منجر به کند شدن رهاسازی عناصر غذایی در خاک شده و کارایی جذب آنها را در شرایط مختلف خاک افزایش دهد. همچنین بایوپچار می‌تواند با جذب یون‌های آمونیوم و گاز آمونیاک، میزان تصعید این گاز را از خاک کاهش دهد (Zhang et al., 2017). از بین ترکیبات آلاینده، حذف و بی‌خطر سازی یون نیترات به علت حلالیت بالای آن چالش برانگیز است. این در حالی است که در مورد سایر آنیون‌ها، مثل فسفات، تثبیت و غیرمتحرک سازی آن، به راحتی و با واکنش با یون‌های فلزی بر روی سطح بایوپچار، قابل انجام است. در مورد نیترات واکنش‌های شیمیایی اندکی برای غیرمتحرک سازی آن قابل انجام است. در مطالعه‌ای اثرات ۴ ترکیب مختلف بایوپچار، بر میزان آبشویی نیترات در سه نوع خاک با بافتهای مختلف بررسی گردید. نتایج نشان داد که در خاک با بافت لوم رسی میزان آبشویی نیترات با کاربرد انواع مختلف بایوپچار با منشأ کلش برنج، کود دامی، کود مرغی و بقایای ذرت تفاوت معنی داری را نشان نداد. در حالی که بیشترین میزان آبشویی نیترات در خاک با بافت لوم و با تیمار با بایوپچار با منشأ کود مرغی ثبت گردید. در خاک‌های با بافت لوم شنی نیز کاربرد

کمبود عنصر نیتروژن مهمترین عامل محدودکننده رشد در تمام اکوسیستم‌های خشکی می‌باشد که به طور جدی میزان عملکرد و تولید گیاهان زراعی را متأثر می‌سازد. از این رو استفاده از کودهای شیمیایی یکی از کلیدی‌ترین عملیات کشاورزی می‌باشد. (Dawer et al., 2021).

استفاده از کودهای نیتروژنه، شایع‌ترین و مؤثرترین روش تأمین نیتروژن مورد نیاز گیاه می‌باشد. اوره یک کود نیتروژنه جامد می‌باشد که به دلایل ویژگی‌هایی مثل درصد نیتروژن بالا (۴۶٪)، پایداری شیمیایی و قیمت پایین آن، بازار کودهای شیمیایی حاوی نیتروژن را تسخیر کرده است. اوره در خاک با استفاده از فرایندهای بیولوژیکی به نیترات (NO_3^-) تبدیل می‌شود (نیتریفیکاسیون) (Zaman et al., 2009). به علت حلالیت بالای نیترات، آلودگی به این آنیون تقریباً در تمامی عرصه‌های منابع آب مشاهده شده است که می‌تواند منجر به تهدیدات جدی برای محیط زیست و سلامت انسان به شمار آید (Long et al., 2018). علاوه بر مشکل غنی شدن دریاچه‌ها وجود یون نیترات می‌تواند مشکلات عمده‌ای را برای انسان ایجاد کند. از جمله: بروز عارضه مت‌هموگلوبین در کودکان که به عنوان سندروم اکبود بچه نیز شناخته می‌شود، تشکیل ترکیبی به نام نیتروزآمین در بدن انسان که می‌تواند به عنوان یک ماده سرطان‌زا عمل کند و این که یون نیترات می‌تواند منجر به کاهش تامین اکسیژن برای سلول‌های بدن انسان گردد (Long et al., 2018). از این رو استانداردهای سخت‌گیرانه‌ای برای غلظت مجاز نیترات در آب تعیین شده است. سازمان جهانی بهداشت حد مجاز غلظت نیترات را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب آشامیدنی در نظر گرفته است (Zhao et al., 2022). از بین روش‌های مختلف ارائه شده، جذب ترکیبات آلاینده به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی مثل راندمان بالای حذف مواد آلاینده و فرایندهای دوست‌دار محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از بین مواد مختلفی که به عنوان ماده جاذب مواد آلاینده مورد استفاده قرار گرفته‌اند،

۲/۵ تا ۵ تن بر هکتار بیوپچار با منشا کلش برنج و ۷/۵ تن بر هکتار با منشا کود دامی، کمترین میزان آبشویی را نشان داد. در حالی که در خاک های با بافت متوسط، کاربرد ۲/۵، ۵ و ۷/۵ تن بر هکتار بیوپچار با منشا کود دامی و ۲/۵ تن بر هکتار بیوپچار با منشا کلش برنج، بیشترین میزان کاهش نیترات را نشان دادند (Solomon et al., 2022). آهن یکی از متداول ترین عناصر مورد استفاده جهت بهبود ظرفیت جذب نیترات و فرآیندهای کاهش دهنده بیوشیمیایی بیوپچار است. در همین رابطه در مطالعه دیگری بررسی کاربرد بیوپچار بامبو اصلاح شده با اکسید آهن نشان داد که بیوپچار غنی شده با آهن دارای ظرفیت جذب نیترات به مراتب بالاتری نسبت به بیوپچار خام است. این بهبود به دلیل حضور نانوذرات Fe_2O_3 بر سطح بیوپچار و افزایش نقاط تبادل یونی فعال بود. همچنین، اصلاح با آهن باعث مغناطیسی شدن بیوپچار شده که بازیابی آن در سیستم های آبی را تسهیل می کند (Viglašová et al., 2020). بیوپچار اصلاح شده با مس، عمدتاً با هدف تقویت دنیتریفیکاسیون و تعاملات میکروبی به کار می رود. در پژوهشی بیوپچار تولید شده از کود دامی غنی شده با نانوذرات اکسید مس (CuO) به خاک های تخریب شده ی زیر کشت گندم اضافه گردید. ترکیب CuO بیوپچار، باعث کاهش نشت نیترات به میزان حدود ۶۰٪ شد. همچنین بیوماس گیاهی، جذب نیتروژن و فعالیت میکروبی خاک را بهبود داد. در این پژوهش، عملکرد مثبت مس به تعدیل جامعه میکروبی خاک و ارتقاء جذب نیتروژن توسط گیاه نسبت داده شد (Shahzad et al., 2023).

در حال حاضر مشکلات زیست محیطی از جمله گازهای گلخانه ای و گرمایش زمین، سطح بالای عناصر غذایی از جمله نیتروژن در آب های سطحی و زیرسطحی و پدیده غنی شدن دریاچه ها، لزوم توجه به ارائه راهکارهای موثر برای حل این مسائل را مطرح می کند. ضرورت حذف نیترات به عنوان یک عامل آلاینده آب های زیرزمینی که منجر به بروز مشکلات متعدد زیست محیطی شده و تهدیدات عدیده ای را برای سلامت انسانها در پی دارد، انجام مطالعات در این زمینه را ایجاب می کند. افزودن بیوپچار به خاک به عنوان یکی از راهکارهای موثر جهت کاهش

آزاد شدن گازهای گلخانه ای، کمک به فرایند ترسیب کربن و کاهش آبشویی مواد غذایی از خاک مطرح شده است. در همین رابطه استفاده از اصلاح کننده های مبتنی بر بیوپچار، به ویژه انواع پوشش دار با فلزات (آهن، روی و مس)، می تواند به طور معنی داری میزان آبشویی نیترات ناشی از مصرف کود اوره را در خاک های با بافت های مختلف و تحت شرایط آبشویی پیوسته، کاهش دهد. درحالی که اکثر مطالعات پیشین بر کاربرد بیوپچار خام و یا اصلاح شده با مواد معدنی تمرکز داشته اند، در این پژوهش با استفاده از بیوپچارهای با پوشش فلزی و نیز کامپوزیت های کربن و فلز، رویکردی تازه برای کاهش آبشویی ناشی از کود اوره ارائه می دهد. همچنین ارزیابی این اصلاح کننده ها در خاک هایی با بافت های متفاوت و تحت شرایط آبیاری پیوسته، نوآوری دیگری است که در این پژوهش ارائه شده است. لذا در این مطالعه اثرات سه نوع کامپوزیت کاه برنج شامل: کامپوزیت کاه برنج با آهن، کامپوزیت کاه برنج با مس و کامپوزیت کاه برنج با روی، همچنین سه نوع بیوپچار با پوشش فلز شامل: بیوپچار با پوشش آهن، بیوپچار با پوشش مس و بیوپچار با پوشش روی در میزان حذف نیترات از خاک بررسی شد.

روش کار

تهیه بیوپچار

برای تولید بیوپچار، از کلش برنج به عنوان ماده اولیه استفاده شد. فرآیند پیرولیز با استفاده از کوره ویژه طراحی شده برای این امر در محل آزمایشگاه تحقیقاتی گروه علوم خاک دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شد. به این صورت که کلش برنج پس از شستشوی اولیه با آب مقطر، هواخشک شده و سپس درون محفظه ویژه دستگاه قرار گرفته و به منظور به حداقل رساندن حضور اکسیژن با چندلایه محافظ مقاوم به حرارت پوشیده می شود سپس به صورت تدریجی دما به ۳۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته تا حداکثر ویژگی های مطلوب حاصل شود. نمونه های مواد خام درون کوره قرار داده شده و تا رسیدن به دمای

انکوباسیون

برای فعال‌سازی میکروارگانیسم‌های خاک، هر یک از نمونه‌های خاک و مواد به‌ساز به میزان ۴۰ درصد از ظرفیت نگهداشت رطوبت مرطوب شده و به مدت یک هفته در دمای محیط نگهداری شدند. پس از این مدت، هر نمونه خاک با اوره به میزان معادل کود مصرفی در مزارع کشاورزی (۲۰۰ کیلوگرم بر هکتار) مخلوط شد. سپس رطوبت ستون‌های خاک به ۶۰ درصد رسانده شده و به مدت ۳ هفته در این شرایط نگهداری شدند. این میزان رطوبت بهینه برای انجام فرآیند نیتریفیکاسیون در نظر گرفته شد.

آماده‌سازی نمونه‌های خاک

هر یک از نمونه‌های خاک با بافت‌های سبک (SCL)، متوسط (CL) و سنگین (C) با تیمارهای مختلف شامل کاه برنج، بیوپچار کاه برنج، بیوپچار غنی‌شده با آهن، بیوپچار با پوشش مس، بیوپچار با پوشش روی، کامپوزیت کاه برنج و آهن، کامپوزیت کاه برنج و مس، و کامپوزیت کاه برنج و روی به میزان ۱ درصد وزنی مخلوط شده و درون سیلندرهای پلاستیکی به قطر ۱۰ سانتی‌متر (۵dm) و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر ریخته شدند. سپس میزان آبشویی نیترات در حالت پیوسته اندازه‌گیری شد (اعمال بار ثابت ۳ سانتی‌متر) آب مقطر بر روی هر ستون خاک در طول آزمایش). برای به دست آوردن مقدار حجم زهاب مورد نظر برای اندازه‌گیری غلظت نیترات، در ابتدا برای تمام نمونه‌های خاک تیمار شده با نمونه‌های بایوپچار، میزان تخلخل محاسبه شد. به ترتیب ۴۹/۵، ۵۴/۳ و ۵۸/۳ درصد برای خاکهای سبک متوسط و سنگین بافت) سپس زهاب ستون‌ها در حجم مشخص (یک حجم منفذی) جمع‌آوری شده و غلظت نیترات در آن‌ها به طور جداگانه محاسبه شد.

آزمایش ستون آبشویی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. فاکتورها شامل ۹ نوع مواد اصلاحی، ۳ نوع خاک و ۳ تکرار بود. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون تعقیبی توکی (Tukey's HSD Test) در سطح احتمال ۱ درصد صورت گرفت.

۳۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیدند و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. پس از اتمام فرآیند پیرولیز، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شده و تا اندازه ذرات ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر آسیاب شدند (Lehmann, 2007). ساختار اولیه بیوپچار از نظر گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده با استفاده از دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر (cm^{-1}) انجام شد.

تهیه بیوپچار با پوشش سطحی فلزات (آهن، روی و مس)

بیوپچار حاصل از کاه برنج به منظور شستشوی املاح اضافی چندین بار با آب مقطر به نسبت ۱:۲۰ (۱ گرم بیوپچار در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر) شسته شد و سپس در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. بیوپچارهای شسته‌شده با نسبت ۱:۵۰ (۱ گرم بیوپچار در ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های سولفات آهن، سولفات روی و سولفات مس با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (mgL^{-1})، ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت تحت هم‌زدن قرار گرفتند (Omiri et al., 2022). پس از فیلتراسیون، بیوپچارها در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شدند.

تهیه کامپوزیت کربن-فلز

ابتدا کاه برنج خردشده از الک با قطر ۲ میلی‌متر (mm) عبور داده شد و سپس در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. کاه برنج به نسبت ۱:۵۰ (۱ گرم کاه برنج در ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های سولفات آهن، سولفات روی و سولفات مس با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (mgL^{-1}) ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. پس از فیلتراسیون، نمونه‌ها در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس نمونه‌ها در کوره با دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفتند تا به کامپوزیت تبدیل شوند (Hasan et al., 2024; Haghighi et al., 2022).

جدول ۱. ویژگی‌های ابتدایی خاک‌های مورد آزمایش

Tabel 1. Initial properties of the soils

نمونه	شن (درصد) (%) Sand	سیلت (درصد) (%) Silt	رس (درصد) (%) Clay	مواد آلی (درصد) (%) OM	pH	تخلخل (درصد) (%) Porosity
لوم رسی شنی Sandy Clay Loam	57.8	36	20.2	0.6	7.8	49.5
لوم رسی Clay Loam	33.8	38	30.2	0.8	7.6	53.6
رسی Clay	17.8	12	70.2	0.8	7.5	58.3

اندازه‌گیری نیترات در زهاب

برای اندازه‌گیری نیترات، ۲۵ میلی‌لیتر (ml) از زهاب به دست آمده به ظرف ارلن‌مایر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به آن ۸/۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد اسید سالیسیلیک (حل شده در اسید سولفوریک) اضافه گردید. پس از ۲۰ دقیقه، ۱۹ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۲ نرمال به هر نمونه افزوده شد تا pH به بیش از ۱۲ افزایش یابد. پس از خنک‌شدن در دمای اتاق، غلظت نیترات با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۰ نانومتر (nm) اندازه‌گیری شد. (Pansu & Gautheyron, 2006)

نتایج

نتایج ابتدایی نمونه های خاک

ویژگی‌های بیوپچار قبل و بعد از پوشش سطحی

تحلیل عنصری

تحلیل عنصری بر روی هر دو نوع بیوپچار بدون پوشش و بیوپچارهای پوشش‌دار با فلزات آهن، روی و مس انجام شد تا غلظت عناصر کربن (C)، هیدروژن (H)، نیتروژن (N)، گوگرد (S) و اکسیژن (O) تعیین شود. این تحلیل با استفاده از دستگاه تحلیل عنصری CHNSO Analyzer انجام شد. (جدول ۲)

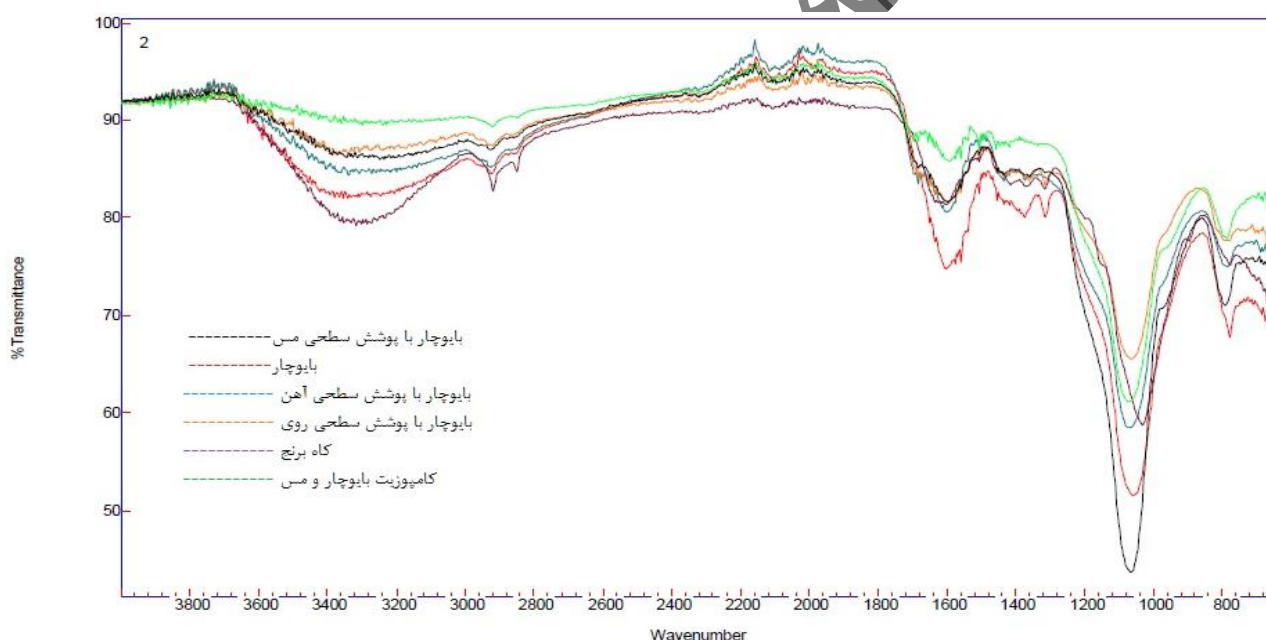
نتایج حاصل از این تحلیل نشان داد (جدول ۲) که پوشش‌دهی با فلزات منجر به تغییرات قابل توجهی در ترکیب عنصری بیوپچارها شده است. به این ترتیب که بالاترین مقدار

کربن (۴۵/۳۱٪) در بیوپچار بدون پوشش مشاهده شد که نشان‌دهنده حضور ساختارهای آروماتیک پایدار تشکیل شده در طی فرآیند پیرولیز است. در مقابل، بیوپچارهای پوشش شده با آهن، روی و مس کاهش محتوای کربن (۳۹٪-۴۰٪) را نشان دادند که احتمالاً به دلیل جایگزینی اتم‌های کربن با فلزات و تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O) است. به همین ترتیب بیوپچار بدون پوشش، کمترین مقدار هیدروژن (۱/۹۷٪) را نشان داد که نشان‌دهنده کاهش گروه‌های آلفاتیک در طی پیرولیز است. با این حال، بیوپچارهای پوشش‌دار افزایش محتوای هیدروژن (تا حدود ۴٪) را نشان دادند که احتمالاً به دلیل جذب رطوبت توسط فلزات یا تشکیل گروه‌های هیدروکسیل جدید (O-H) از طریق تعاملات فلز-اکسیژن است. در مورد عناصر نیتروژن و گوگرد نیز کاهش محتوای نیتروژن و گوگرد در بیوپچارهای پوشش‌دار مشاهده شد. این کاهش ممکن است ناشی از تجزیه ترکیبات حاوی نیتروژن (مانند پروتئین‌ها) و ترکیبات آلی حاوی گوگرد در طی فرآیند پوشش‌دهی با فلزات باشد. علاوه بر این، تشکیل کمپلکس‌های فلز-نیتروژن یا فلز-گوگرد که در تحلیل CHNSO قابل تشخیص نیستند، می‌تواند به این روند کمک کند. در مورد اکسیژن بیوپچار بدون پوشش مقدار بالایی از اکسیژن (۲۳/۳۲٪) را نشان داد که نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (مانند O-H، C=O، C-O) است. در مقابل، بیوپچارهای پوشش‌دار کاهش محتوای اکسیژن (۱۶-۲۱٪) را نشان دادند که احتمالاً به دلیل تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن

جدول ۲. آنالیز عنصری نمونه‌های بیوچار و بیوچار با پوشش سطحی

TABEL 2. ELEMENTAL ANALYSIS OF BIOCHAR SAMPLES AND SURFACE-COATED BIOCHAR

نمونه Sample	کربن C (درصد) (%)	هیدروژن H (درصد) (%)	نیتروژن N (درصد) (%)	گوگرد S (درصد) (%)	اکسیژن O (درصد) (%)
بیوچار (Biochar)	45.31	1.96	1.2	4.03	23.32
بیوچار با پوشش آهن (Fe coated biochar)	42.42	3.3	1.4	2.15	21.09
بیوچار با پوشش روی (Zn coated biochar)	40.8	3.8	1.1	3.2	20.84
بیوچار با پوشش مس (Cu coated biochar)	39.49	4	1.4	2.57	16.83



شکل ۱. طیف مادون قرمز نمونه‌های بیوچار و بیوچار با پوشش سطحی فلزی

Fig 1. Infrared spectrum of biochar samples and metal surface-coated biochar.

مشخصی از گروه‌های هیدروکسیل (O-H) در محدوده ۳۲۰۰ cm^{-1} هیدروکربن‌های آلیفاتیک (C-H) در محدوده ۳۶۰۰ - cm^{-1} ، گروه‌های کربونیل (C=O) در محدوده ۳۰۰۰-۲۸۰۰ cm^{-1} ، حلقه‌های آروماتیک یا آلکن‌ها (C=C) در محدوده ۱۷۵۰-۱۷۰۰ cm^{-1} و استرها، اترها یا الکل‌ها (C-O) در محدوده ۱۶۵۰-۱۶۰۰ cm^{-1} می‌باشد. (شکل ۱)

(M-O) و اکسیداسیون انتخابی گروه‌های عاملی است. در مطالعات دیگری نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (Alagha et al., 2020)

نتایج بررسی نمونه‌ها با FTIR:

نتایج بررسی نشان داد که بیوچار بدون پوشش دارای پیک‌های

جدول ۳. نتایج تجزیه واریانس غلظت نیترات در زهاب، پس از آبشویی پیوسته

Table 2. The results of the analysis of variance (ANOVA) of nitrate concentration in leachate after continuous leaching.

میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منابع تغییر
Mean of squares	Sum of squares	df	Source of variation
19867.452**	158939.613	8	اصلاح کننده
3502.923 ^{ns}	7005.845	2	خاک
			Soil
957.359 ^{ns}	15317.743	16	اصلاح کننده خاک
			(Soil × Treatments)
1523.013	82242.689	54	خطا
			(Error)

*** و NS به ترتیب به معنای معنی دار در سطح ۱ درصد و معنی دار نبودن می باشد.
ns and ** indicate none and significant effects at 1% probability levels, respectively

نتایج بررسی های آماری

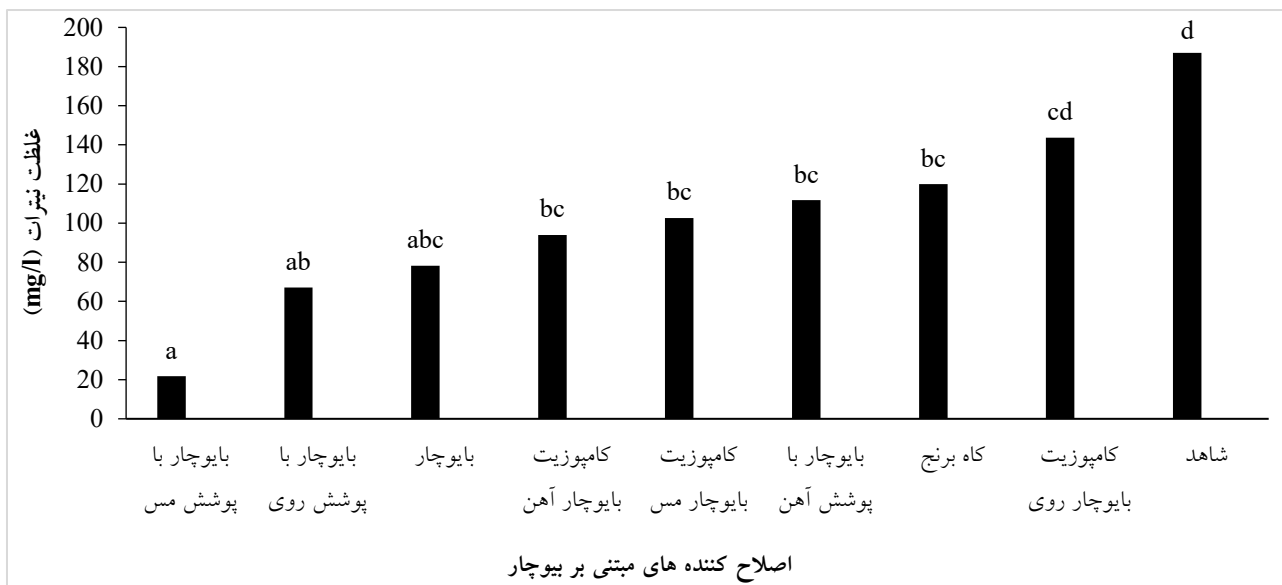
بررسی آماری نتایج به دست آمده از مقایسه غلظت نیترات در زهاب حاصل از آبشویی پیوسته ستون های خاک نشان داد که نوع بافت خاک، فاقد اثر معنی دار آماری بر غلظت نیترات زهاب در سطح یک درصد بود. (جدول ۳). در حالی که نتایج مقایسه میانگین های تاثیر اصلاح کننده های مبتنی بر بیوچار بر غلظت نیترات در زهاب حاصل از آبشویی پیوسته، نشان داد که غلظت نیترات در زهاب حاصل از آبشویی ستون خاک تیمار شده با بیوچار با پوشش سطحی مس به طور معنی داری در مقایسه با سایر تیمارها کمتر بود. به این ترتیب که در این تیمار غلظت نیترات ۲۱/۷۹ میلی گرم بر لیتر (mgL^{-1}) بود که در مقایسه با تیمار شاهد (۱۸۷ میلی گرم بر لیتر) به طور معنی داری کمتر می باشد. همچنین تیمار های بیوچار با پوشش سطحی روی و بیوچار نیز با غلظت های ۶۷/۰۵ و ۷۸/۲۶ میلی گرم بر لیتر (mgL^{-1}) به ترتیب در جایگاه دوم و سوم قرار گرفتند (شکل ۲).

منحنی های رخنه

نتایج حاصل از تحلیل منحنی رخنه در این مطالعه نشان دهنده تفاوت های معنادار در عملکرد تیمارهای مختلف در جذب نیترات از محیط خاک می باشد. در تیمار شاهد (بدون اصلاح) در هر سه خاک با بافت های سبک، سنگین و متوسط، نسبت غلظت

همچنین نتایج بررسی ها نشان داد که پوشش سطحی بیوچار و کاه برنج با آهن، روی و مس، به دلیل فرایند پیرولیز و برهمکنش با فلزات، منجر به کاهش شدید پیک های هیدروکسیل (O-H) و تغییرات قابل توجه در پیک های کربونیل (C=O) شده است. همچنین، تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن (Fe-O)، (Cu-O) و (Zn-O) در محدوده زیر 800 cm^{-1} به وضوح مشاهده شد نتایج شکل ۱ نشان می دهد که به طور کلی پیرولیز باعث کاهش شدت پیک های O-H، C-H و C-O و تقویت پیک های C=C در نمونه های کاه برنج و بیوچار شده است. این تغییرات نشان دهنده کربونیزه شدن مواد و تشکیل ساختارهای آروماتیک قوی تر در طی فرایند پیرولیز است. همچنین پوشش دهی با فلزات آهن، روی و مس علاوه بر ایجاد پیوندهای فلز-اکسیژن، باعث تغییرات ساختاری در گروه های عاملی موجود در نمونه ها شده است. این تغییرات شامل جابجایی یا کاهش شدت پیک های O-H و C=O و تقویت پیک های C=C به دلیل افزایش کربونیزاسیون می باشد. (شکل ۱)

در مجموع، نتایج بررسی ها نشان داد که فرایند پیرولیز و پوشش دهی با فلزات تاثیر قابل توجهی بر ساختار شیمیایی و گروه های عاملی نمونه های بیوچار و کاه برنج داشته و منجر به تشکیل پیوندهای جدید و تغییرات در پیک های مشخصه FTIR شده است.



شکل ۲. مقایسه تاثیر اصلاح کننده های مبتنی بر بیوچار بر غلظت نیترات در زهاب حاصل از آبشویی پیوسته

Fig 2. The impact of biochar-based amendments on nitrate concentration in the leachates from continuous leaching

مقلدی به مقادیر ۰/۱ و ۰/۲ رسیدند. این تفاوت ها احتمالاً ناشی از اختلاف در ویژگیهای جذب سطحی و مکانیسم های واکنش فلزات مختلف با یون نیترات می باشد.

نتایج مربوط به تیمارهای کاه برنج و بیوچار خالص حاکی از عملکرد ضعیف این مواد در جذب نیترات بود، به طوری که حتی پس از پنج حجم منفذی، نسبت C/C_0 در این تیمارها به ترتیب تنها به ۰/۷ و ۰/۵ کاهش یافت (در دو خاک یک و سه). این مشاهدات مؤید آن است که مواد آلی به تنهایی توانایی محدودی در جلوگیری از شستشوی نیترات از خاک دارند.

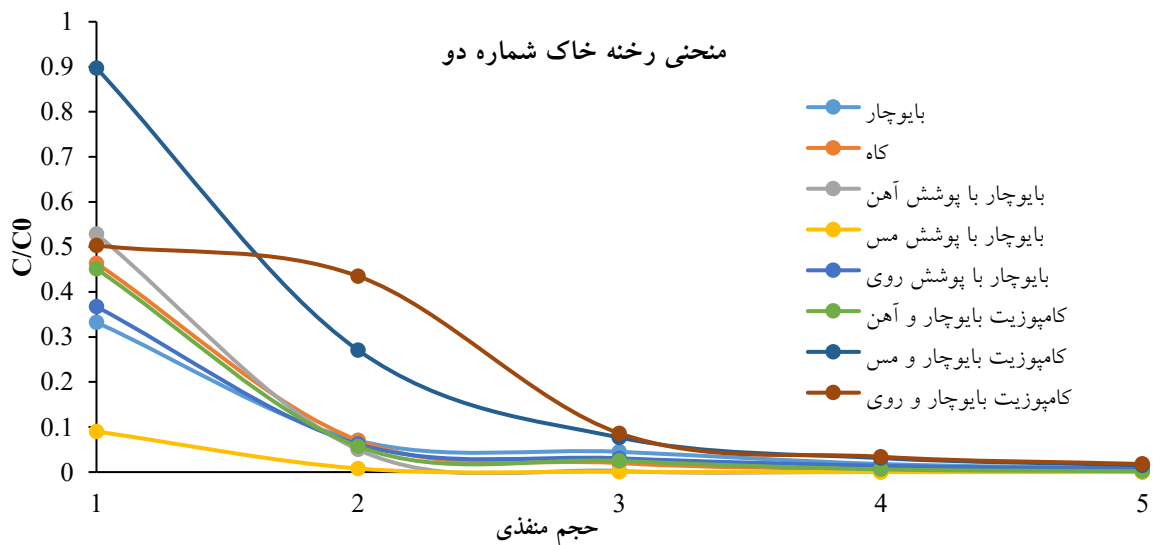
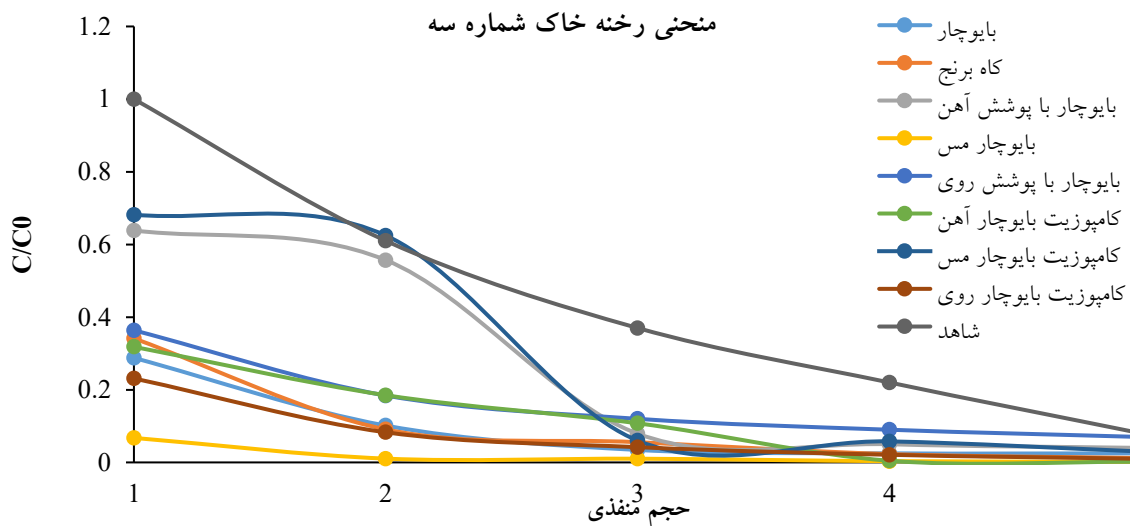
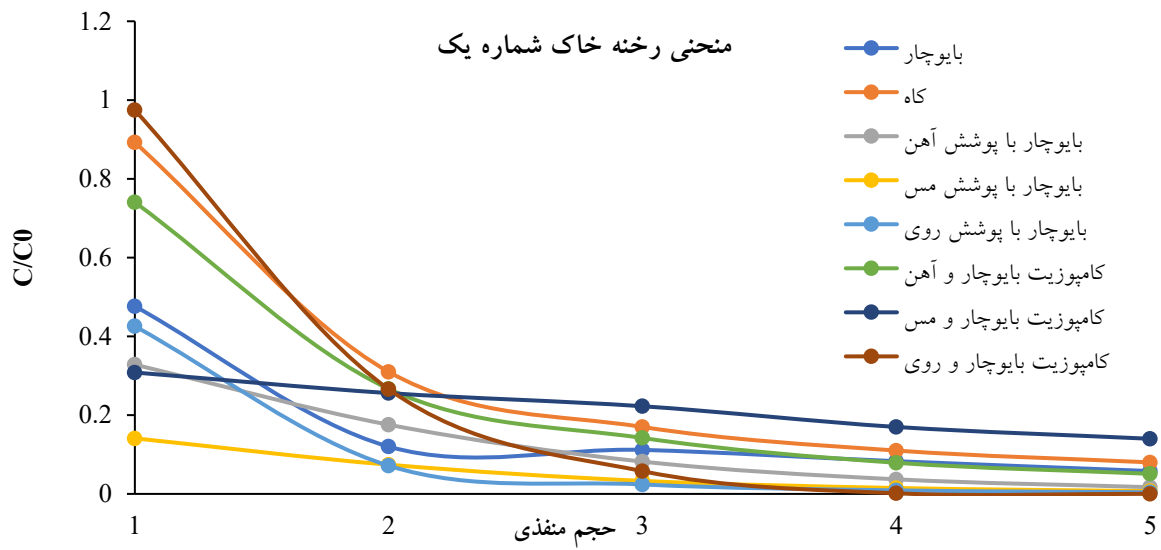
بحث

در مطالعه حاضر، مشاهده شد که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوچارها (مانند گروه های عاملی سطحی و توزیع عناصر معدنی) نقش مهمی در عملکرد جذب نیترات ایفا می کنند. این یافته ها با نتایج مطالعات قبلی همخوانی دارد. به عنوان مثال (Zhang et al., 2020) نشان دادند که بیوچارهای اصلاح شده با فلزات و اکسیدهای فلزی (مانند MgO)، ظرفیت جذب نیترات را به طور قابل توجهی افزایش می دهند. این افزایش به دلیل ایجاد سایت های جذب مثبت و کاهش دافعه الکترواستاتیک بین بیوچار

نیترات در زهاب به غلظت اولیه (C/C_0) غلظت نیترات در تیمار شاهد) در تمامی حجم های منفذی در محدوده ۱ باقی ماند که حاکی از عدم توانایی خاک طبیعی در جذب نیترات و انتقال کامل آن به محیط زهکشی است. این یافته اهمیت استفاده از مواد اصلاح کننده خاک را در جلوگیری از آلودگی منابع آبی زیرزمینی به نیترات برجسته می سازد (شکل ۴).

در مقابل، تیمارهای حاوی بیوچار اصلاح شده با فلزات، عملکرد به مراتب بهتری را از خود نشان دادند. به طور مشخص، تیمار بیوچار با پوشش مس در هر سه نوع خاک، موجب کاهش سریع غلظت نیترات در زهاب پس از گذشت یک حجم منفذی و رسیدن به صفر پس از دو حجم منفذی گردید. این نتایج بیانگر توانایی بالای این تیمار، در حذف کامل و سریع نیترات از سیستم خاک می باشد.

تیمار بیوچار با پوشش آهن نیز اگرچه سرعت عمل کمتری داشت، اما پس از گذشت پنج حجم منفذی توانست نسبت C/C_0 را به حدود صفر برساند که نشان دهنده ظرفیت جذب قابل توجه این تیمار از طریق مکانیسم های یونی و شیمیایی است. در مقایسه، تیمارهای بیوچار با پوشش روی و کامپوزیت بیوچار مس عملکرد متوسطی داشتند که به ترتیب پس از سه حجم



شکل ۴. منحنی‌های رخنه نیترات در سه خاک با بافت‌های متفاوت

Fig 4. Nitrate breakthrough curves for the three soils with different textures

و یون‌های منفی است. با این حال، (Cui et al., 2021) نشان دادند که خصوصیات پایه بیوچار (مانند محتوای کربن و سطح ویژه) ممکن است همبستگی ضعیفی با حذف نیترات داشته باشند، که نشان‌دهنده نقش غالب مواد معدنی بارگذاری‌شده در بهبود عملکرد بیوچار است. این نتیجه با یافته‌های این مطالعه همخوانی دارد، زیرا در مطالعه حاضر نیز مشاهده شد که بیوچارهای اصلاح‌شده با مواد معدنی عملکرد بهتری نسبت به بیوچار بدون پوشش دارند. استفاده از اصلاح‌کننده‌های معدنی مانند Ca ، Mg و Fe به طور معنی‌داری عملکرد بیوچار را در حذف نیترات بهبود می‌بخشد. در مطالعه حاضر، بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات آهن و روی عملکرد بهتری نسبت به بیوچار خالص نشان دادند، که با نتایج (Cui and Zhang et al., 2021) همخوانی دارد. این بهبود به دلیل افزایش بار مثبت سطحی و تشکیل رسوب‌های نیترات با فلزات است. با این حال، نوع خاک و شرایط محیطی می‌تواند تأثیر این اصلاح‌کننده‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. به عنوان مثال، در خاک‌های کشاورزی، بیوچارهای بارگذاری‌شده با Ca عملکرد بهتری نسبت به بیوچارهای بارگذاری‌شده با Mg دارند، در حالی که در خاک‌های مرطوب، بیوچارهای بارگذاری‌شده با Mg عملکرد بهتری نشان می‌دهند. این نتیجه نشان‌دهنده اهمیت طراحی هوشمندانه بیوچار بر اساس شرایط خاص خاک است.

نتایج حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان داد که فرآیند پوشش‌دهی بیوچار با فلزات سنگین (مس، آهن و روی) تغییرات قابل‌توجهی در ساختار شیمیایی و بلوری آن ایجاد کرده است. کاهش شدت باندهای $O-H$ و $C=O$ در FTIR و ظهور باندهای مشخصه $Fe-O$ و $Cu-O$ در محدوده پایین‌تر از 800 cm^{-1} بیانگر برهم‌کنش گروه‌های عاملی بیوچار با فلزات پوششی است. این یافته‌ها با نتایج (Rahman et al., 2024; Choi et al., 2019) همخوانی دارد که گزارش کردند اصلاح فلزی منجر به تغییر در گروه‌های سطحی و افزایش سایت‌های جذب می‌شود.

از نظر کارایی در حذف نیترات، بیوچار پوشش‌دار با مس

بهترین عملکرد را نشان داد و موجب کاهش چشمگیر نیترات در شرایط آبشویی پیوسته گردید. این نتیجه مشابه یافته‌های (Shahzad et al., 2023) است که در آن بیوچار غنی‌شده با CuO منجر به کاهش حدود ۶۰٪ آبشویی نیترات و بهبود جذب نیتروژن گیاه شد. آن‌ها این امر را به افزایش فعالیت میکروبی خاک و تحریک فرآیند دنیتریفیکاسیون نسبت دادند.

در خصوص بیوچار پوشش‌دار با آهن، نتایج نشان دادند که این تیمارها عملکرد مطلوبی در کاهش نسبت C/Co دارند. این موضوع با مطالعه (Sharma et al., 2021) هم‌راستا است که تأکید کردند نانوذرات اکسید آهن از طریق افزایش بار مثبت سطحی، جذب آنیون‌هایی نظیر نیترات و فسفات را بهبود می‌بخشد.

این یافته‌ها با نتایج (Long et al., 2018) همسو هستند که گزارش کردند افزایش پتانسیل سطحی مثبت بیوچار پس از اصلاح با فلزات، دافعه الکترواستاتیکی با یون‌های نیترات را کاهش داده و فرآیند جذب را تسهیل می‌کند همچنین (Zhang et al., 2020) بیان کردند که ویژگی‌های اولیه بیوچار مانند سطح ویژه و درصد کربن نقش محدودی در حذف نیترات دارند و این اصلاح سطحی است که اهمیت اصلی را دارد؛ موضوعی که در پژوهش حاضر نیز با مقایسه بیوچار خام و پوشش‌دار تأیید شد.

بر اساس نتایج این مطالعه و مقایسه آن با مطالعات قبلی، می‌توان نتیجه گرفت که بیوچارهای اصلاح‌شده با مواد معدنی به دلیل بهبود خصوصیات سطحی و افزایش سایت‌های جذب مثبت، عملکرد بهتری در حذف نیترات نسبت به بیوچار خالص دارند. با این حال، عملکرد این بیوچارها به شدت تحت تأثیر خصوصیات خاک، شرایط محیطی و نوع اصلاح‌کننده معدنی قرار دارد. بنابراین، ایجاد تغییرات در بیوچار بر اساس شرایط خاص خاک و محیط ضروری است. همچنین، بررسی بلند مدت اثرات بیوچار بر تبدیل ترکیبات آلی به معدنی و رفتار شست‌وشوی عناصر غذایی نیازمند تحقیقات بیشتری است. در نهایت، این مطالعه اطلاعات مفیدی برای استفاده از بیوچارهای اصلاح‌شده در بهبود عملکرد سیستم‌های آبی و خاکی ارائه می‌دهد و می‌تواند به عنوان راهنمایی برای توسعه فناوری‌های جدید در مدیریت

آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

مدیریت پایدار خاک و کاهش تهدیدات زیست‌محیطی ناشی از مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی مطرح شود. همچنین، انجام پژوهش‌های تکمیلی در مقیاس‌های مزرعه‌ای و در دوره‌های زمانی بلندمدت می‌تواند به درک بهتر اثرات این اصلاح‌کننده‌ها و بهینه‌سازی کاربرد آن‌ها در نظام‌های کشاورزی کمک کند.

نتیجه‌گیری کلی

یافته‌های این پژوهش نشان داد که استفاده از بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات، به‌ویژه نمونه پوشش‌دار با مس، می‌تواند به‌طور مؤثری آبشویی نیتрат ناشی از مصرف کود اوره را در خاک‌های مختلف کاهش دهد. در حالی‌که بافت خاک تأثیر معناداری بر میزان آبشویی نیترات نداشت، اصلاح بیوچار با فلزات توانست تفاوت چشمگیری در کاهش غلظت نیترات ایجاد کند. این نتایج بیانگر آن است که پوشش‌دهی بیوچار با فلزات، با تغییر ویژگی‌های سطحی و ایجاد سایت‌های جذب فعال، ظرفیت بالایی برای جلوگیری از آلودگی منابع آب زیرزمینی دارد. به‌طور کلی، این فناوری می‌تواند به عنوان رویکردی کارآمد در

تشکر و سپاسگزاری

در انجام این پژوهش، حمایت مالی خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نشده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچگونه تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

References

منابع مورد استفاده

1. Algha, O., Manzar, M.A., Qureshi, A., 2020. Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar Mg Al LDH nanocomposites: coexisting anions effect and mechanistic studies. *Nano Mater*; 10(2):336.
2. Bae, B., Juang, Y., Han, W., 2002. Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange. *Water Res*; 36:3330.
3. Bian, Z., Wang, Y., Zhang, X., Li, T., 2020. A review of environment effects on nitrate accumulation in leafy vegetables grown in controlled environment. *Foods*; 9:732.
4. Blake, G.R., Hartage, K.H., 1986. Bulk density. In: Klute A, editor. *Methods of Soil Analysis, Part 1*, 2nd Edition. Madison, WI: Am. Soc. Agron. p. 363–375.
5. Bouyoucos, G.I., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.*; 54:464–465.
6. Cantrell, K., Hunt, P., Uchimya, M., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical properties of biochar. *Bioresour. Technol*; 107:419–428.
7. Chen, X., Hou, Z., Wang, B., 2020. Nano biochar reduced soil erosion and nitrate loss in sloping fields on the Loess Plateau of China. *Catena*; 187:104346.
8. Danleson, R.E., Sutherland, P.L., 1986. Porosity. In: Klute A, editor. *Methods of Soil Analysis, Part 1*, 2nd Edition. Madison, WI: Am. Soc. Agron; p. 443–460.
9. Dawer, K., Fahad, S., Jahangir, M., 2021. Biochar and urea inhibitor mitigate NH_3 and N_2O emissions and improve wheat yield in a urea fertilized alkaline soil. *Nature*; 11:17413.
10. Diatta, A., Fike, A., Battaglia, H., 2020. Effect of biochar on soil fertility and crop productivity in arid regions: a review. *Arab. J. Geosci*; 13:595.
11. Du, C., Cui, C.W., Qiu, S., Shi, S.N., Li, A., Ma, F., 2017. Nitrogen removal and microbial community shift in an aerobic denitrification reactor bioaugmented with a *Pseudomonas* strain for coal-based ethylene glycol industry wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*; 24:11435–11445.
12. Fan, C., Duan, P., Zhang, X., Shen, H., Chen, M., Xiong, Z., 2020. Mechanisms underlying the mitigation of both N_2O and NO emissions with field-aged biochar in an Anthrosol. *Geoderma*; 364:114–117.
13. Fidel, R., Larid, D., Spokas, K., 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochar is electrostatic and pH dependent. *Sci. Rep.*; 8:17627.
14. Guo, X., Peng, Y., Li, N., 2022. Effect of biochar-derived DOM on the interaction between Cu (II) and biochar prepared at different pyrolysis temperature. *J. Hazard. Mater.*; 428:126739.

15. Gurav, K.V., Geng, M.G., Shina, S.W., 2014. Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nano rods with different aspect ratio. *Sens. Actuators*; 190:439–445.
16. Haghighi Mood, S., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M., 2022. Perspectives of engineered biochar for environmental applications: A review. *Energy Fuels*; 36: 7940–7986.
17. Hasan, M., Chakma, S., Liang, X., Sutradhar, S.h., Kozinski, J., Kang, K., 2024. Engineered Biochar for Metal Recycling and Repurposed Applications. *Energies*, 17, 4674.
18. Hu, H., Goto, N., Fujie, K., 2001. Effects of pH on the reduction of nitrate in water by metallic iron. *Water Res*; 35(11):2789–2793.
19. Hu, X., Xue, Y., Long, L., Zhang, K., 2018. Characteristics and batch experiments of acid- and alkali-modified corn cob biomass for nitrate removal from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res*; 25:1–9.
20. Kang, J., Duan, X., Wang, C., Sun, H., Tan, X., Tade, M.O., Wang, S., 2018. Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes with Ni encapsulation for persulfate activation to remove emerging contaminants with excellent catalytic stability. *Chem. Eng. J.*; 332:398–408.
21. Katukurunda, K.G., Gamage, M.K.W., Buddhika, H.A.A.Y., Prabhashini, S.D., Senaratna, D., 2013. Turmeric powder (*Curcuma longa*) affected on microbial dynamics, ammonia emission rate and some chemical properties of layer litter. In: Proceedings of the Second International Symposium of Minor Fruits and Medicinal Plants for Better Lives (2nd ISMF & MP). University of Ruhuna, Sri Lanka. p. 134–138.
22. Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. *Nature*; 447:143–144.
23. Lei, Y., Zhang, Y., Yuan, L., 2022. Biochar supported Cu nano cluster as an electrochemical ultrasensitive interface for ractopamine sensing. *Food Chem*;
24. Liu, G., Zhou, Y., Liu, Z., Zhang, J., Tang, B., Yang, S., Sun, C., 2016. Efficient nitrate removal using micro-electrolysis with zero valent iron/activated carbon nanocomposite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*; 91:2942–2949.
25. Liu, Z., Yang, E., Lan, Y., 2021. Effect of biochar on urea hydrolysis rate and soil ureC gene copy numbers. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*
26. Long, L., Xu, Y., Hu, X., Zhu, Y., 2018. Study on the influence of surface potential on the nitrate adsorption capacity of metal-modified biochar. *Environ. Sci. Pollut. Res.*; 26:3065–3074.
27. McGeough, K., Watson, L.C., Müller, C., Laughlin, J.R.J., Chadwick, D.R., 2016. Evidence that the efficacy of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) is affected by soil properties in UK soils. *Soil Biology & Soil Biol. Biochem.* 94:222–232.
28. Mclean, E.O., 1988. Soil pH and lime requirement. In: Page AL, editor. *Methods of Soil Analysis, Part 2*. Madison, WI: Am. Soc. Agron. p. 199–224.
29. Molins, C., Meseguer, S., Moliner, Y., 2006. A guide for selecting the most appropriate method for ammonium determination in water analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.*; 25(3).
30. Nazmol, H., Mia, S., Hassan, M., 2022. Chemical and biological activation of biochar favors N immobilization in biochar and its release to plant. *Pedosphere*;
31. Norman, R.J., Stuck, J.W., 1981. The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry.
32. Novak, J.M., Ippolito, J.A., Watts, D.W., Sigua, G.C., Ducey, T.F., Johnson, M.G., 2019. Biochar compost blends facilitate switchgrass growth in mine soils by reducing Cd and Zn bioavailability. *Biochar*; 1:97–114.
33. Omiri, J., Snoussi, Y., Bhakta, A.K., Truong, S., Ammar, S., Khalil, A.M., Jouini, M., Chehimi, M.M., 2022. Citric-Acid-Assisted Preparation of Biochar Loaded with Copper/Nickel Bimetallic Nanoparticles for Dye Degradation. *Colloids Interfaces*. 6:18
34. Page, A.L., Miller, R., Keeney, D., 1982. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. 2nd ed. Madison, WI: Am. Soc. Agron
35. Page, M.C., Sparks, D.L., Woll, M.R., Hendricks, G.J., 1987. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy middle Atlantic coastal plain soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*; 51:1460–1465.
36. Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. *Handbook of soil analysis*. Springer; p. 778.
37. Quardi, M., Qourzal, E., Alahian, S., 2015. Effective removal of nitrate ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent. *J. Encapsulation Adsorpt*; 5:178–190.
38. Sadeghi, M., Marandi, G.B., Zohuriaan, M.J., 2020. Nitrate removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrogel–rice husk biochar composite. *Water Environ. Res.*; 92(6):934–947.
39. Shahzad, M., Akhtar, T., Mehmood, M., Shah, G.M., 2023. Nanobiochar-supported CuO improves soil nitrogen retention and wheat productivity in degraded soils. *Plants*; 12:332.
40. Sharma, R.K., Solanki, K., Dixit, R., Sharma, S., Dutta, S., 2021. Nanoengineered iron oxide-based sorbents for separation of various water pollutants: current status, opportunities and future outlook. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 7: 818
41. Schipper, L., Vojodic, A., 2001. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification

wall. *Water Res*; 35(14):3473–3477.

42. Shung, GF, Kong, Y., 2021. Effect of mineral loaded biochar on the leaching performance of phosphate and nitrate in two contrasting soils from coastal estuary area. *Sci. Total Environ.*; 779:146346.
43. Simha, P., Yadav, A., Pinjari, D., 2016. On the behavior, mechanistic modeling and interaction of biochar and crop fertilizer in aqueous solution. *Resour. Eff. Technol*; 2:133–142.
44. Solomon, R.I., 2022. Biochar amendment for reducing nitrate leaching from soils of different textural classes in the Nigerian savanna. *Turk. J. Agric*; 10:1363–1368.
45. Sumner, M., Miller, W., 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: Sparks DL, editor. *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. Madison, WI: Am. Soc. Agron; p. 1201–1229.
46. Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T., Condon, L., 2011. Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches. *J. Environ. Qual.*; 40:468–479.
47. Villegas-Guzman, P., Hofer, F., Silva-Agredo, J., Torres-Palma, R.A., 2017. Role of sulfate, chloride, and nitrate anions on the degradation of fluoroquinolone antibiotics by photoelectro-Fenton. *Environ. Sci. Pollut. Res*; 24:28175–28189.
48. Viglašová, E., Zbořil, R., Klementová, M., Tuček, J., Pucek, R., 2020. Engineered magnetic biochars for nitrate removal from water: influence of iron oxide nanostructures. *Desalin. Water Treat*; 182:260–269.
49. Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*; 37:29–37.
50. Wan, S., Wang, S., Li, Y., Gao, B., 2017. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. *J. Ind. Eng. Chem.*; 47:246–253.
51. Wang, B., 2016. Removal of nitrate from constructed wetland in winter in high latitude area with modified hydrophyte biochar. *Korean J. Chem. Eng*; 34:717–722.
52. Wang, S., Li, X., Liu, Y., 2017. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and application for removal pollutants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*; 342:177.
53. Xue, L., Gao, B., Wan, Y., Fang, J., Wang, S., Li, Y., Muñoz-Carpena, R., Yang, L., 2016. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*; 63:312–317.
54. Yang, X., Li, J., Wen, T., 2013. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. *Colloids Surf.*; 422:118–125.
55. Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R., 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*; 89(11):1467–1471.
56. Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N.B., 2015. Biochar efficiency in pesticide sorption as a function of production variable. *Environ. Sci. Pollut. Res*; 22:13824–13841.
57. You, H., Lin, H., Li, Y., 2022. Iron aluminum and aluminum single impregnated biochar composite for nitrate adsorption in rare earth wastewater: behavior and mechanism. *Biomass Convers. Biorefin.*
58. Yughi, L., Liu, S., Xiao, L., 2021. Synergetic effects of biochar and denitrifier on nitrate removal. *Bioresour. Technol*; 335.
59. Zaman, M., Sagar, S., Blennerhassett, J.D., Singh, J., 2009. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. *Soil Biol. Biochem*; 41:1270–1280.
60. Zhang, M., Song, G., Gelardi, D.L., Huang, L., Khan, E., Masek, O., Parikh, S.J., Ok, Y.S., 2020. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water research*. 186: 116303
61. Zhang, J., 2017. Biochar compound fertilizer increases nitrogen productivity and economic benefits but decreases carbon emissions of maize production. *Agric. Ecosyst. Environ.*; 241:70–78.
62. Zhao, B., Zhanxue, S., Yajie, L., 2022. An overview of in-situ remediation for nitrate in groundwater. *Sci. Total Environ*; 804:149981.
63. Zuolin, L., Brandon, D., Carolin, A., Gonnermann, H.M., 2017. Biochar particle size, shape and porosity act together to influence soil water properties. *PLoS One*.