J. Soil Plant Interact. 2025; 16(3): 87–101. https://doi.org/10.47176/jspi.16.3.20351

Journal of Soil and Plant Interactions

Journal homepage: https://jspi.iut.ac.ir/

ISSN: 2783-5014 EISSN: 2783-5286

Research Article

The Effects of Biochar With Different Surface Coatings on Nitrate Leaching From Urea Fertilizer in Three Soils With Different Textures

Sanaz Dadashi*, Mehdi Ghajar Sepanlou, Fardin Sadeghzadeh and Mohammad Ali Bahmanyar

Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
* Corresponding author, Email: sanaz.dadshy@gmail.com

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

Abstract

Background and Objective: 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.

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.

Results: 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: Dadashi, S., Ghajar, M., Sadeghzadeh, F., Bahmanyar, M.A., 2025. The effects of biochar with different surface coatings on nitrate leaching from urea fertilizer in three soils with different textures. J. Soil Plant Interact. 16(3), 87–101 (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.47176/jspi.16.3.20351

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT Press. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

روابط خاک و گیاه ۱۴۰۴؛ (۳)۱۶: ۱۰۱-۸۷ https://doi.org/10.47176/jspi.16.3.20351

روابط خاک و گیاه

صفحه خانگی فصلنامه: https://jspi.iut.ac.ir/

شاپا: ۲۷۸۳-۵۰۱۴ شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۵۲۸۶

مقاله پژوهشی

تأثیر بیوچار با پوشش‌های مختلف سطحی بر آبشویی نیترات حاصل از کود اوره، در سه خاک با بافت‌های مختلف

ساناز داداشی*، مهدی قاجار سپانلو، فردین صادق‌زاده و محمدعلی بهمنیار

گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

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

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

چکیده

پیشینه پژوهش و هدف: کمبود نیتروژن یکی از مهم‌ترین عوامل محدودکننده رشد گیاهان است. هرچند کاربرد کود اوره می‌تواند این کمبود را جبران کند، اما کاربرد بیش از حد آن پیامدهای جدی همچون آبشویی نیترات و آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی را به دنبال دارد. از این رو، در پژوهش حاضر، به‌منظور ارائه راهکاری پایدار برای کاهش خطرات زیست‌محیطی آبشویی نیترات و بهبود مدیریت خاک، کارایی بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات مختلف، در کاهش آبشویی نیترات ناشی از کود اوره در خاک‌هایی با بافت متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌ها: بیوچار مورد استفاده از کاه برنج طی فرایند پیرولیز در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس تهیه شده 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 نیترات ناشی از کود اوره، در سه نوع خاک با بافت لوم رسی شنی، لوم رسی و رسی، تحت شرایط آبیاری پیوسته، با اندازه‌گیری غلظت نیترات در زه‌آب این خاک‌ها به روش اسپکتروفتومتری بررسی شد.

نتایج: نتایج نشان داد که نوع خاک تفاوت معناداری در میزان آبشویی ایجاد نکرد، در حالی که اصلاح بیوچار با فلزات نقش چشم‌گیری در کاهش نیترات داشت. از میان تیمارها، بیوچار با پوشش مس، بیشترین اثر را نشان داد و غلظت نیترات را به ۲۱/۷۹ $mg\ L^{-1}$ کاهش داد که نسبت به تیمار شاهد با ۱۸۷ $mg\ L^{-1}$، تفاوت چشم‌گیری داشت. تحلیل‌های طیف‌سنجی نیز تغییرات ساختاری ناشی از پوشش‌دهی فلزی را تأیید کردند.

نتیجه‌گیری کلی: یافته‌ها بیانگر آن است که بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات، به‌ویژه نمونه پوشش‌دار با مس، می‌توانند رویکردی کارآمد برای کاهش آبشویی نیترات باشند. این فناوری کارایی زیادی برای به‌کارگیری در مدیریت پایدار کشاورزی و حفظ کیفیت خاک و محیط زیست دارد.

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

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۴ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:

Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

مقدمه

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

استفاده از کودهای نیتروژنه، شایع‌ترین و مؤثرترین روش تأمین نیتروژن مورد نیاز گیاه است. اوره یک کود نیتروژنه جامد است که به دلایل ویژگی‌هایی مانند درصد نیتروژن زیاد (۴۶٪)، پایداری شیمیایی و قیمت کم آن، بازار کودهای شیمیایی نیتروژن‌دار را تسخیر کرده است. اوره در خاک با استفاده از فرایندهای بیولوژیک (نیتریفیکاسیون) به نیترات (NO_3^-) تبدیل می‌شود (Zaman et al., 2009). به‌دلیل حلالیت زیاد 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 غنی‌شدن دریاچه‌ها، وجود یون نیترات می‌تواند بیماری‌های جدی را برای انسان ایجاد کند. از جمله این بیماری‌ها، بروز عارضه مت‌هموگلوبین در کودکان است که به‌عنوان سندروم [1]کبود بچه نیز شناخته می‌شود. همچنین می-توان به تشکیل ترکیبی به نام نیتروزآمین در بدن انسان اشاره کرد که می‌تواند به عنوان یک ماده سرطان‌زا عمل کند (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 ارائه‌شده، جذب ترکیبات آلاینده به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی مانند کارایی زیاد 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، ترکیبات کربن‌دار مورد توجه بیشتری واقع شده‌اند.

بیوچار به علت بار سطحی منفی، گنجایش نگهداری زیادی برای آلاینده‌های کاتیونی دارد ولی در مورد آنیون نیترات، نیاز است که بیوچار اصلاح شود تا گنجایش جذب افزایش یابد. امروزه از بیوچارهای دارای پوشش سطحی و همچنین کامپوزیت‌ها برای جذب آلاینده‌های آنیونی استفاده می‌شود ولی در مورد نیترات کاربرد کامپوزیت‌های مذکور به خوبی بررسی نشده است.

استفاده از بیوچار به عنوان یک ماده بهساز خاک، علاوه بر اینکه راهکار مناسبی برای بازیافت انواع بقایای آلی محسوب می‌شود، می‌تواند نقش مهمی در بهبود سلامت خاک، افزایش عملکرد گیاه و ترسیب کربن داشته باشد (Diatta et al., 2020). پژوهش‌های زیادی در زمینه استفاده هم‌زمان انواع بیوچار به همراه کودهای معدنی انجام شده است. این موضوع می‌تواند منجر به کندشدن رهاسازی عناصر غذایی در خاک شده و کارایی جذب آنها را در شرایط مختلف خاک افزایش دهد. همچنین بیوچار 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 بی‌خطرسازی یون نیترات به علت حلالیت زیاد آن چالش‌برانگیز است. این در حالی است که در مورد سایر آنیون‌ها، مانند فسفات، تثبیت و غیرمتحرک‌سازی آن، به‌آسانی و با واکنش با یون‌های فلزی بر روی سطح بیوچار، قابل انجام است. در مورد نیترات واکنش-های شیمیایی اندکی برای غیرمتحرک‌سازی آن قابل انجام است. در پژوهشی آثار چهار ترکیب مختلف بیوچار، بر میزان آبشویی نیترات در سه نوع خاک با بافت‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که در خاک با بافت لوم رسی، میزان آبشویی نیترات با کاربرد انواع مختلف بیوچار با منشأ کلش برنج، کود دامی، کود مرغی و بقایای ذرت تفاوت معنی‌داری را نشان نداد. در حالی که بیشترین میزان آبشویی نیترات در خاک با بافت لوم و با تیمار با بیوچار با منشا کود مرغی مشاهده شد. در خاک‌های با بافت لوم شنی نیز کاربرد ۲/۵ تا ۵ تن بر هکتار بیوچار با منشا

1. Blue baby

کلش برنج و ۷/۵ تن بر هکتار با منشا کود دامی، کمترین میزان آبشویی را نشان داد. در حالی که در خاک‌های با بافت متوسط، کاربرد ۲/۵ ، ۵ و ۷/۵ تن بر هکتار بیوچار با منشا کود دامی و ۲/۵ تن بر هکتار بیوچار با منشا کلش برنج، بیشترین میزان کاهش نیترات را نشان دادند (Solomon et al., 2022). آهن یکی از متداول‌ترین عناصر مورد استفاده برای بهبود گنجایش جذب نیترات و فرآیندهای کاهش‌دهنده بیوشیمیایی بیوچار است. بر همین اساس در پژوهش دیگری، بررسی کاربرد بیوچار بامبو اصلاح‌شده با اکسید آهن نشان داد که بیوچار غنی‌شده با آهن، دارای گنجایش جذب نیترات به‌مراتب بیشتری نسبت به بیوچار خام است. این بهبود به دلیل حضور نانوذرات Fe_2O_3 بر سطح بیوچار و افزایش نقاط تبادل یونی فعال بود. همچنین، اصلاح با آهن باعث مغناطیسی‌شدن بیوچار شده که بازیابی آن در سیستم‌های آبی را تسهیل می‌کند (Viglašová et al., 2020). بیوچار اصلاح‌شده با مس، به طور معمول با هدف تقویت دنیتریفیکاسیون و برهمکنش‌های میکروبی به‌کار می‌رود. در پژوهشی بیوچار تولیدشده از کود دامی غنی‌شده با نانوذرات اکسید مس (CuO) به خاک‌های تخریب‌شده‌ی زیر کشت گندم، افزوده شد. ترکیب CuO بیوچار، باعث کاهش نشت نیترات به میزان ۶۰ درصد شد. همچنین زیست‌توده 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 دشواری‌های زیست‌محیطی از جمله گازهای گلخانه‌ای و گرمایش زمین، سطح بالای عناصر غذایی از جمله نیتروژن در آب‌های سطحی و زیرسطحی و پدیده غنی‌شدن دریاچه‌ها، لزوم توجه به ارائه راهکارهای موثر برای حل این مسائل را مطرح می‌کند. ضرورت حذف نیترات به عنوان یک عامل آلاینده آب‌های زیرزمینی که منجر به بروز دشواری‌های متعدد زیست‌محیطی شده و تهدیدهای زیادی را برای سلامت انسان‌ها در پی دارد، انجام پژوهش در این زمینه را ایجاب می‌کند. افزودن بیوچار به خاک به عنوان یکی از راهکارهای موثر برای کاهش آزادشدن گازهای گلخانه‌ای، کمک به فرایند ترسیب کربن و کاهش آبشویی مواد غذایی از خاک مطرح شده است. در همین رابطه استفاده از اصلاح‌کننده‌های مبتنی بر بیوچار، به ویژه انواع پوشش‌دار با فلزات (آهن، روی و مس)، می‌تواند به طور معنی‌داری میزان آبشویی نیترات ناشی از مصرف کود اوره را در خاک‌های با بافت‌های مختلف و تحت شرایط آبشویی پیوسته، کاهش دهد. درحالی که اکثر پژوهش‌های پیشین بر کاربرد بیوچار خام و یا اصلاح‌شده با مواد معدنی تمرکز داشته‌اند، در این پژوهش با استفاده از بیوچارهای با پوشش فلزی و نیز کامپوزیت‌های کربن و فلز، رویکردی تازه برای کاهش آبشویی ناشی از کود اوره ارائه می‌دهد. همچنین ارزیابی این اصلاح‌کننده‌ها در خاک‌های با بافت‌های متفاوت و تحت شرایط آبیاری پیوسته، نوآوری دیگری است که در این پژوهش ارائه شده است. بنابراین در این پژوهش آثار 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 بیوچار با پوشش فلز شامل بیوچار با پوشش آهن، بیوچار با پوشش مس و بیوچار با پوشش روی بر میزان حذف نیترات از خاک بررسی شد.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوچار

برای تولید بیوچار، از کلش برنج به عنوان ماده اولیه استفاده شد. فرآیند پیرولیز با استفاده از کوره ویژه طراحی‌شده برای این امر در آزمایشگاه پژوهشی گروه علوم خاک دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شد. به این صورت که کلش برنج پس از شستشوی اولیه با آب مقطر، هوا–خشک شده و سپس درون محفظه ویژه دستگاه قرار گرفت. به منظور به حداقل رساندن حضور اکسیژن، این محفظه با چندلایه محافظ مقاوم به گرما پوشیده شده و سپس به صورت تدریجی دما به ۳۵۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. نمونه‌های مواد خام درون

کوره قرار داده شده و تا رسیدن به دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس گرمادهی شد 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 بیوچار از نظر گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده با استفاده از دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ انجام شد.

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

بیوچار حاصل از کاه برنج به منظور شستشوی املاح اضافی چندین بار با آب مقطر به نسبت ۱:۲۰ (۱ گرم بیوچار در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر) شسته شد و سپس در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. بیوچارهای شسته‌شده با نسبت ۱:۵۰ (۱ گرم بیوچار در ۵۰ میلی‌لیتر محلول فلز) با محلول‌های سولفات آهن، سولفات روی و سولفات مس با غلظت $mg\ L^{-1}$ ۱۰۰۰۰، ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شدند (Omiri et al., 2022). پس از فیلتراسیون، بیوچارها در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شده و برای انجام آزمایش‌های بعدی ذخیره شدند.

تهیه کامپوزیت کربن-فلز

ابتدا کاه برنج خردشده از الک با اندازه چشمه ۲ میلی‌متر عبور داده شد و سپس در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. 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 $mg\ L^{-1}$ ۱۰۰۰۰ ترکیب شده و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. پس از فیلتراسیون، نمونه‌ها در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس نمونه‌ها در کوره با دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار گرفتند تا به کامپوزیت تبدیل شوند (Hasan et al., 2024; Haghighi et al., 2022).

انکوباسیون

برای فعال‌سازی ریزجانداران خاک، رطوبت هر یک از نمونه‌های خاک و مواد بهساز را به ۴۰ درصد از میزان رطوبت گنجایش زراعی رسانده 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 گنجایش زراعی 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 درشت (لوم رسی شنی، SCL)، متوسط (لوم رسی، CL) و ریز (رسی، C) با تیمارهای مختلف شامل کاه برنج، بیوچار کاه برنج، بیوچار غنی‌شده با آهن، بیوچار با پوشش مس، بیوچار 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 و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر ریخته شدند. سپس میزان آبشویی نیترات در حالت پیوسته اندازه‌گیری شد (اعمال بار آبی ثابت ۳ سانتی‌متر با آب مقطر بر روی هر ستون خاک در طول آزمایش). برای به دست آوردن مقدار حجم زه‌آب مورد نظر برای اندازه‌گیری غلظت نیترات، در ابتدا برای تمام خاک‌های تیمارشده با نمونه‌های بیوچار، میزان تخلخل محاسبه شد که به‌ترتیب برابر ۴۹/۵، ۵۴/۳ و ۵۸/۳ درصد برای خاک‌های لوم رسی شنی، لوم رسی و رسی بود. سپس زه‌آب ستون‌ها در حجم مشخص (با فواصل یک حجم منفذی، PV) جمع‌آوری شده و غلظت نیترات در آن‌ها به طور جداگانه اندازه‌گیری شد.

آزمایش ستونی 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

جدول ۱. ویژگی‌های اولیه خاک‌های مورد آزمایش

Table 1. Initial properties of the studied soils

بافت خاک Soil texture	شن (درصد) Sand (%)	سیلت (درصد) Silt (%)	رس (درصد) Clay (%)	ماده آلی (درصد) Organic matter (%)	واکنش خاک 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

استفاده از آزمون تعقیبی توکی (Tukey's HSD Test) در سطح احتمال ۱ درصد صورت گرفت.

اندازه‌گیری نیترات در زه‌آب

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

نتایج

ویژگی‌های اولیه خاک‌های مورد آزمایش

در جدول ۱، ویژگی‌های اولیه خاک‌های مورد آزمایش ارائه شده است.

ویژگی‌های بیوچار پیش و پس از پوشش سطحی

تجزیه عنصری بر روی هر دو نوع بیوچار بدون پوشش و بیوچارهای 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 تجزیه 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 بیوچارها شده است. بیشترین مقدار کربن (۴۵/۳٪) در بیوچار بدون پوشش مشاهده شد که نشان‌دهنده حضور ساختارهای آروماتیک پایدار تشکیل‌شده در طی فرآیند پیرولیز است. در مقابل، بیوچارهای پوشش‌داده‌شده با آهن، روی و مس کاهش محتوای کربن (به حدود ۳۹ تا ۴۰٪) را نشان دادند که گمان می‌رود به دلیل جایگزینی اتم‌های کربن با فلزات و تشکیل پیوندهای فلز–اکسیژن (M-O) است. به همین ترتیب بیوچار بدون پوشش، کمترین مقدار هیدروژن (۱/۹۷٪) را نشان داد که نشان‌دهنده کاهش گروه‌های آلیفاتیک در طی پیرولیز است. با این حال، بیوچارهای پوشش‌دار افزایش محتوای هیدروژن (تا حدود ۴ درصد) را نشان دادند که به احتمال زیاد به دلیل جذب رطوبت توسط فلزات یا تشکیل گروه‌های هیدروکسیل جدید (O-H) به وسیله برهمکنش‌های فلز– اکسیژن است. در مورد عناصر نیتروژن و گوگرد نیز کاهش محتوای نیتروژن و گوگرد در بیوچارهای پوشش‌دار مشاهده شد. این کاهش ممکن است ناشی از تجزیه ترکیبات دارای نیتروژن (مانند پروتئین‌ها) و ترکیبات آلی گوگرددار 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، بیوچار بدون پوشش مقدار زیادی از(M-O) اکسیژن (۲۳/۳٪) را نشان داد که نشان‌دهنده حضور

جدول ۲. تجزیه عنصری بیوچار و بیوچارهای با پوشش سطحی مورد بررسی

Table 2. Elemental analysis of the studied biochar and surface-coated biochars

نمونه Sample	کربن Carbon (٪)	هیدروژن Hydrogen (٪)	نیتروژن Nitrogen (٪)	گوگرد Sulfur (٪)	اکسیژن Oxygen (٪)
بیوچار (Biochar)	45.3	1.96	1.2	4.0	23.3
بیوچار با پوشش آهن (Fe-coated biochar)	42.4	3.3	1.4	2.2	21.1
بیوچار با پوشش روی (Zn-coated biochar)	40.8	3.8	1.1	3.2	20.8
بیوچار با پوشش مس (Cu-coated biochar)	39.5	4.0	1.4	2.57	16.8

گروه‌های عاملی دارای اکسیژن (مانند O-H، C=O، C-O) است. در مقابل، بیوچارهای پوشش‌دار کاهش محتوای اکسیژن (۲۱-۱۶٪) را نشان دادند که به احتمال زیاد به دلیل تشکیل پیوندهای فلز- اکسیژن و اکسیداسیون انتخابی گروه‌های عاملی است. در پژوهش‌های دیگری نیز نتایج مشابهی گزارش شده است (Alagha et al., 2020).

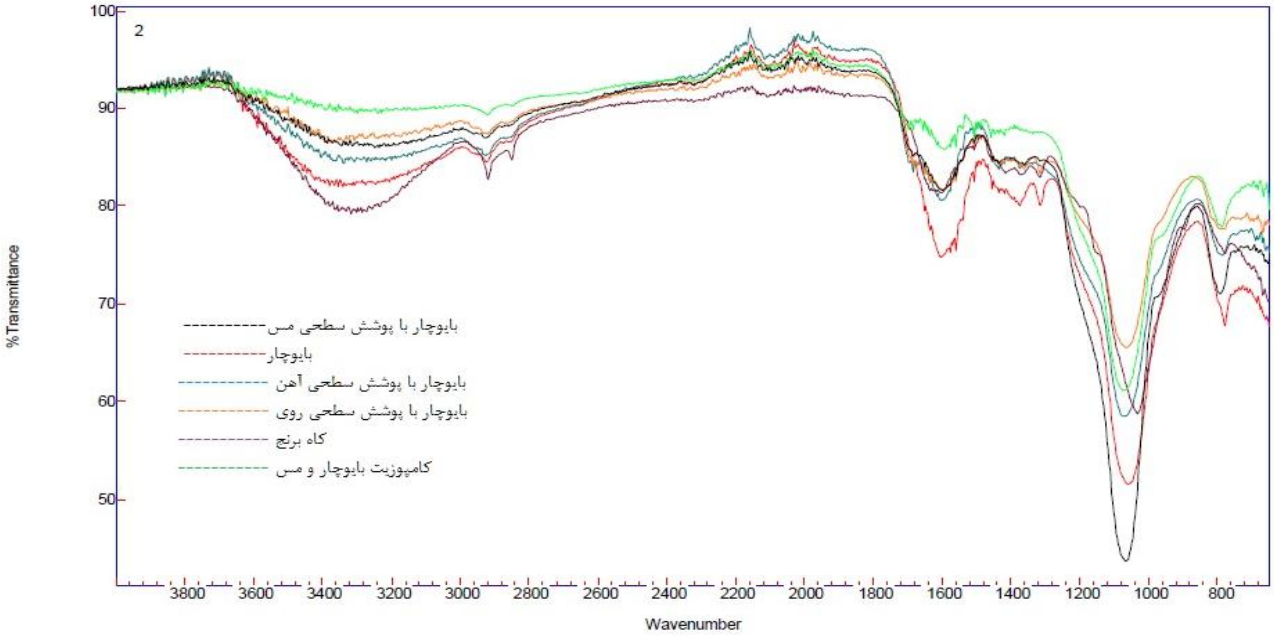
نتایج بررسی نمونه‌ها با FTIR نشان داد که بیوچار بدون پوشش دارای پیک‌های مشخصی از گروه‌های هیدروکسیل (O-H) در محدوده ۳۲۰۰ تا ۳۶۰۰ cm^{-1} هیدروکربن‌های آلیفاتیک (C-H) در محدوده ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ cm^{-1}، گروه‌های کربونیل (C=O) در محدوده ۱۷۰۰ تا ۱۷۵۰ cm^{-1}، حلقه‌های آروماتیک یا آلکن‌ها (C=C) در محدوده ۱۶۰۰ تا ۱۶۵۰ cm^{-1} و استرها، اترها یا الکل‌ها (C-O) در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ cm^{-1} هست. (شکل ۱) همچنین نتایج بررسی‌ها نشان داد که پوشش سطحی بیوچار و کاه برنج با آهن، روی و مس، به‌دلیل فرایند پیرولیز و برهمکنش با فلزات، منجر به کاهش شدید پیک‌های هیدروکسیل (O-H) و تغییرات قابل توجه در پیک‌های کربونیل (C=O) شده است.همچنین، تشکیل پیوندهای فلز- اکسیژن (Cu-O)، (Fe-O) و (Zn-O) در محدوده زیر cm^{-1} ۸۰۰ به‌وضوح مشاهده شد.

نتایج (شکل ۱) نشان می‌دهد که به‌طور کلی پیرولیز باعث کاهش شدت پیک‌های O-H، C-H و C-O و تقویت پیک‌های C=C در نمونه‌های کاه برنج و بیوچار شده است. این تغییرات نشان‌دهنده‌ی کربونیزه‌شدن مواد و تشکیل ساختارهای آروماتیک قوی‌تر در طی فرایند پیرولیز است. همچنین پوشش‌دهی با فلزات آهن، روی و مس علاوه بر ایجاد پیوندهای فلز-اکسیژن، باعث تغییرات ساختاری در گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها شده است. این تغییرات شامل جابجایی یا کاهش شدت پیک‌های O-H و C=O و تقویت پیک‌های C=C به دلیل افزایش کربونیزاسیون است (شکل ۱).

در مجموع، نتایج بررسی‌ها نشان داد که فرایند پیرولیز و پوشش‌دهی با فلزات اثر قابل توجهی بر ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نمونه‌های بیوچار و کاه برنج داشته و منجر به تشکیل پیوندهای جدید و تغییر در پیک‌های مشخصه‌ی FTIR شده است.

نتایج بررسی‌های آماری

بررسی آماری نتایج به‌دست‌آمده از مقایسه غلظت نیترات در



شکل ۱. طیف مادون قرمز بیوچار و بیوچارهای با پوشش سطحی فلزی مورد بررسی

Fig. 1. Infrared spectrum of the studied biochar and metal surface-coated biochars.

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

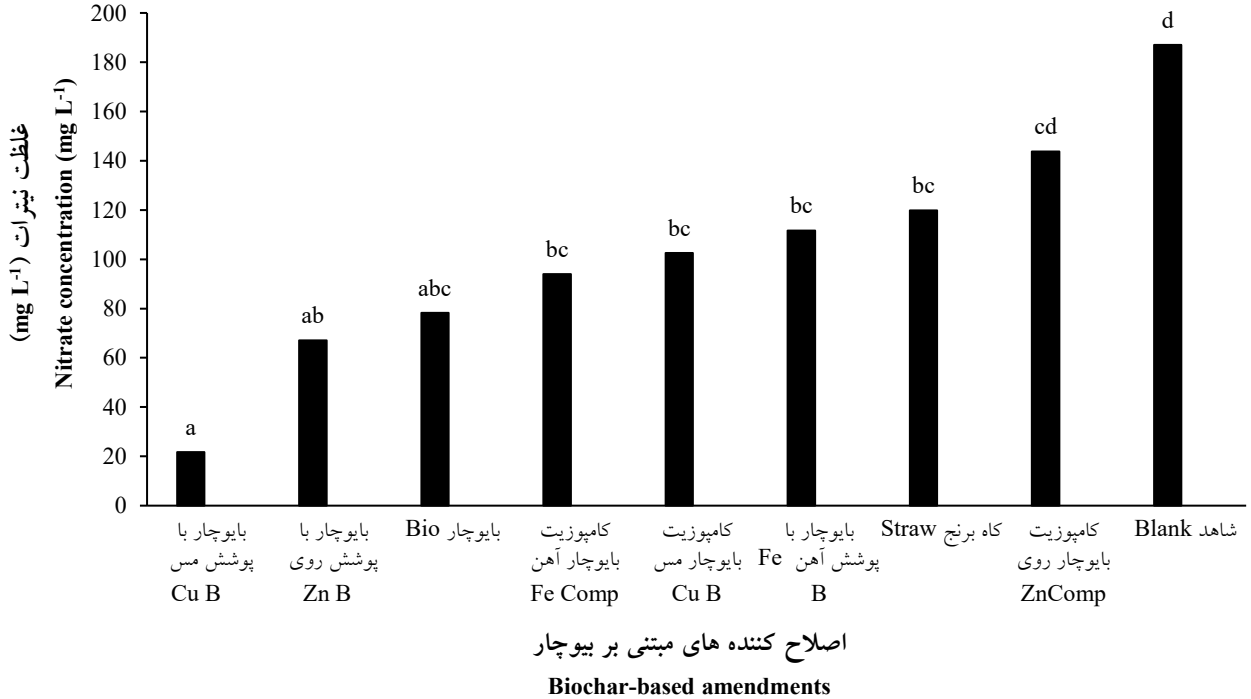
Table 2. The results of the analysis of variance of nitrate concentration in the leachate after continuous leaching.

میانگین مربعات Mean of squares	درجه آزادی df	منابع تغییر Sources of variation
19867.452**	8	اصلاح‌کننده Amendment
3502.923ns	2	خاک Soil
957.359ns	16	اصلاح‌کننده × خاک (Soil × Amendment)
1523.013	54	خطا (Error)

** و ns به‌ترتیب به مفهوم اثر معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد و اثر غیرمعنی‌دار است.

** and ns indicate significant effect at 1% probability level and non-significant effect, respectively.

زه‌آب حاصل از آبشویی پیوسته ستون‌های خاک نشان داد که بافت خاک اثر معنی‌داری بر غلظت نیترات زه‌آب در سطح احتمال یک درصد داشت (جدول ۳). در حالی که نتایج مقایسه میانگین‌های اثر اصلاح‌کننده‌های بیوچار بر غلظت نیترات در زه‌آب حاصل از آبشویی پیوسته، نشان داد که غلظت نیترات در زه‌آب ستون خاک تیمار شده با بیوچار با پوشش سطحی مس به طور معنی‌داری در مقایسه با سایر تیمارها کمتر بود. به این ترتیب که در این تیمار، غلظت نیترات ۲۱/۷۹ میلی‌گرم بر لیتر بود که در مقایسه با تیمار شاهد(۱۸۷ میلی‌گرم بر لیتر) به طور معنی‌داری کمتر است. همچنین تیمارهای بیوچار با پوشش



شکل ۲. مقایسه تاثیر اصلاح‌کننده‌های مبتنی بر بیوچار بر غلظت نیترات در زه‌آب حاصل از آبشویی پیوسته

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

سطحی روی و بیوچار نیز با غلظت‌های ۶۷/۰۵ و ۷۸/۲۶ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب در جایگاه دوم و سوم قرار گرفتند (شکل ۲).

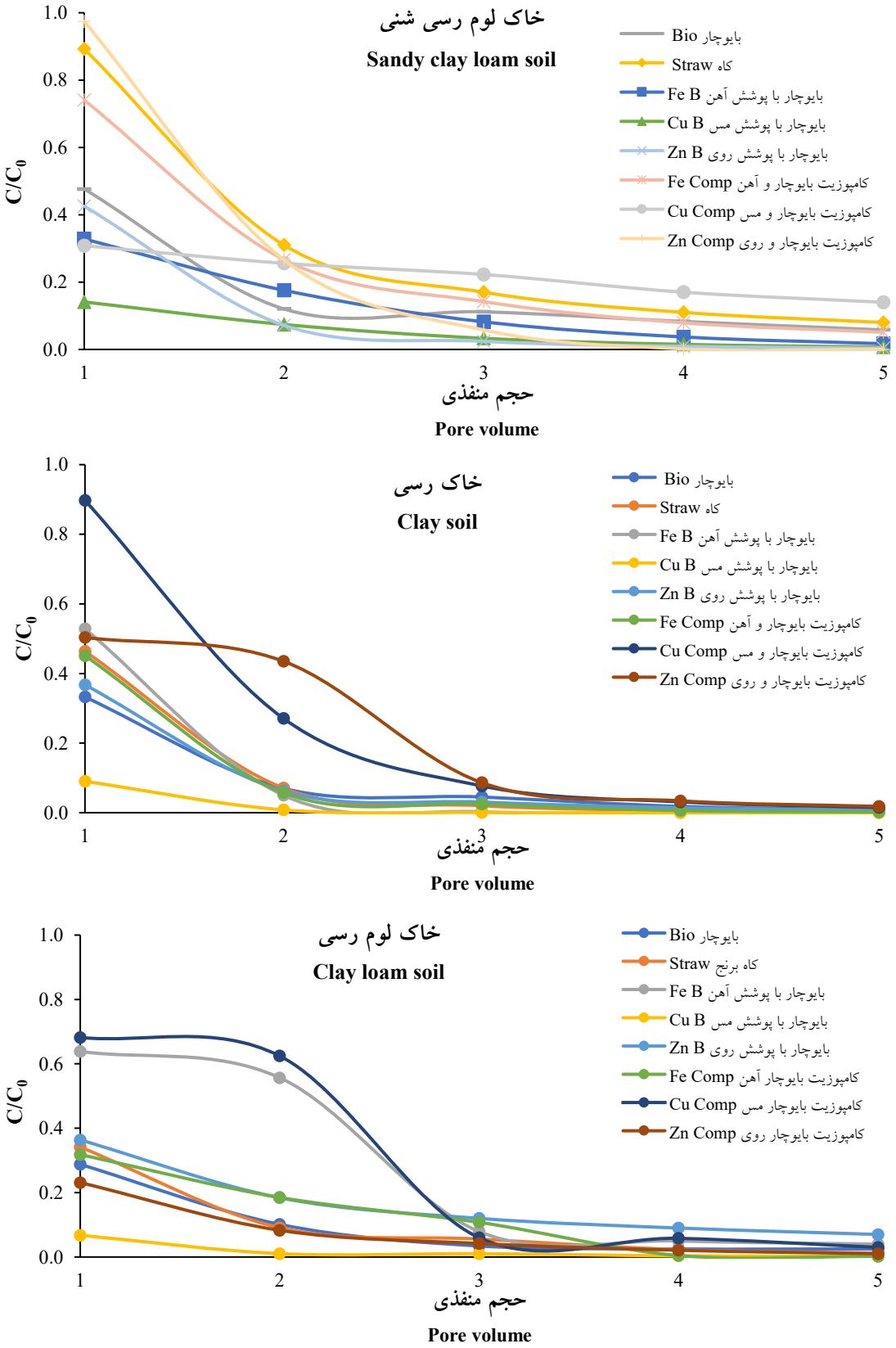
منحنی‌های رخنه

نتایج حاصل از تحلیل منحنی‌های رخنه در این پژوهش نشان‌دهنده تفاوت‌های معنادار بین تیمارهای مختلف در عملکرد جذب نیترات از محیط خاک است. در تیمار شاهد (بدون اصلاح) در هر سه خاک با بافت‌های مختلف، نسبت غلظت نیترات در زه‌آب به غلظت ورودی (C/C_0) (غلظت نیترات در تیمار شاهد) در تمامی حجم‌های منفذی در محدوده ۱ باقی ماند که حاکی از توانایی اندک خاک طبیعی در جذب نیترات و انتقال کامل آن به محیط زهکشی است. این یافته اهمیت استفاده از مواد اصلاح‌کننده خاک را در جلوگیری از آلودگی منابع آبی زیرزمینی به نیترات برجسته می‌سازد (شکل ۳).

در مقابل، تیمارهای دارای بیوچار اصلاح‌شده با فلزات، عملکرد به مراتب بهتری را از خود نشان دادند. به طور مشخص، تیمار بیوچار با پوشش مس در هر سه نوع خاک، سبب کاهش سریع غلظت نیترات در زه‌آب پس از گذشت یک حجم منفذی و رسیدن به صفر پس از دو حجم منفذی شد. این نتایج بیانگر توانایی زیاد این تیمار، در حذف کامل و سریع نیترات از سیستم خاک است.

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 نشان‌دهنده توانایی جذب قابل توجه این تیمار به‌وسیله مکانیسم‌های یونی و شیمیایی است. در مقایسه، تیمارهای بیوچار با پوشش روی و کامپوزیت بیوچار مس، عملکرد متوسطی داشتند که به‌ترتیب پس از سه حجم منفذی به مقادیر ۰/۱ و ۰/۲ رسیدند. این تفاوت‌ها به‌احتمال زیاد ناشی از تفاوت در ویژگی‌های جذب سطحی و سازوکارهای واکنش فلزات مختلف با یون نیترات است.

نتایج مربوط به تیمارهای کاه برنج و بیوچار خالص حاکی



شکل ۳. منحنی‌های رخنه نیترات در تیمارهای مختلف در سه خاک با بافت‌های متفاوت

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

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 به‌ترتیب به ۰/۷ و ۰/۵ کاهش یافت (در دو خاک یک و سه). این نتایج مؤید آن است که مواد آلی به تنهایی توانایی محدودی در جلوگیری از آبشویی نیترات از خاک دارند.

بحث

در پژوهش حاضر، مشاهده شد که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچارها (مانند گروه‌های عاملی سطحی و توزیع عناصر معدنی) نقش مهمی در عملکرد جذب نیترات ایفا می‌کنند. این یافته‌ها با نتایج پژوهش‌های پیشین همخوانی دارد. به عنوان مثال Zhang et al. (2020) نشان دادند که بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات و اکسیدهای فلزی (مانند MgO)، گنجایش جذب نیترات را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهند. این افزایش به‌دلیل ایجاد مکان‌های جذب مثبت و کاهش دافعه الکترواستاتیک بین بیوچار و یون‌های منفی است. با این حال، He et al. (2023) نشان دادند که ویژگی‌های پایه بیوچار (مانند مقدار 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 پژوهش همخوانی دارد، زیرا در پژوهش 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 پژوهش حاضر، بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات آهن و روی عملکرد بهتری نسبت به بیوچار خالص نشان دادند، که با نتایج He et al. (2023) 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 نقش 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 مشخصه‌ی Cu–O و Fe–O در محدوده‌ی پایین‌تر از $800\ cm^{-1}$ بیانگر برهم‌کنش گروه‌های عاملی بیوچار با فلزات پوششی است. این یافته‌ها با نتایج سایر پژوهشگران (Rahman et al., 2024; Choi et al., 2019) هم‌خوانی دارد که گزارش کردند اصلاح فلزی منجر به تغییر در گروه‌های سطحی و افزایش مکان‌های جذب می‌شود.

از نظر کارایی در حذف نیترات، بیوچار پوشش‌دار با مس بهترین عملکرد را نشان داد و سبب کاهش چشم‌گیر نیترات در شرایط آبشویی پیوسته شد. این نتیجه مشابه یافته‌های Shahzad et al. (2023) است که در آن بیوچار غنی‌شده با CuO منجر به کاهش حدود ۶۰ درصد آبشویی نیترات و بهبود جذب نیتروژن گیاه شد. آن‌ها این امر را به افزایش فعالیت میکروبی خاک و تحریک فرآیند دنیتریفیکاسیون نسبت دادند.

در مورد بیوچار پوشش‌دار با آهن، نتایج نشان دادند که این تیمارها عملکرد مطلوبی در کاهش نسبت C/C_0 دارند. این یافته با نتایج Sharma et al. (2021) هم‌راستا است که تأکید کردند نانوذرات اکسید آهن به‌دلیل افزایش بار مثبت سطحی، جذب آنیون‌هایی مانند 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 پژوهش و مقایسه آن با پژوهش‌های پیشین، می‌توان گفت بیوچارهای اصلاح‌شده با مواد معدنی به‌دلیل بهبود ویژگی‌های سطحی و افزایش مکان‌های جذب مثبت، عملکرد بهتری در حذف نیترات نسبت به بیوچار خالص دارند. با این حال، عملکرد این بیوچارها به شدت تحت تأثیر ویژگی‌های 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 درازمدت آثار بیوچار بر تبدیل ترکیبات آلی به معدنی و آبشویی عناصر غذایی نیازمند بررسی‌های بیشتری است. در نهایت، این پژوهش دانسته‌های 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.

نتیجه‌گیری کلی

یافته‌های این پژوهش نشان داد که استفاده از بیوچارهای اصلاح‌شده با فلزات، به‌ویژه نمونه پوشش‌دار با مس، می‌تواند به‌طور مؤثری آبشویی نیترات 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 مکان‌های جذب فعال، توانایی زیادی برای جلوگیری از آلودگی منابع آب زیرزمینی دارد. به‌طور کلی، این فناوری می‌تواند به عنوان رویکردی کارآمد در مدیریت پایدار خاک و کاهش تهدیدهای زیست‌محیطی ناشی از مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی مطرح شود. همچنین، انجام پژوهش‌های تکمیلی در مقیاس‌های مزرعه‌ای و در دوره‌های زمانی درازمدت می‌تواند به درک بهتر اثر این اصلاح‌کننده‌ها و بهینه‌سازی کاربرد آن‌ها در نظام‌های کشاورزی کمک کند.

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 منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

منابع مورد استفاده

References

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. https://doi.org/10.3390/nano10020336.
2. Bae, B., Juang, Y., Han, W., 2002. Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange. Water Res. 36, 3330. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00012-X.
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(6), 732. https://doi.org/10.3390/foods9060732.
4. Blake, G.R., Hartage, K.H., 1986. Bulk density. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical Methods, 2nd Edition, Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, pp. 363–375.
5. Bouyoucos, G.J., 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron. J. 54, 464–465. https://doi.org/10.2134/agronj1962.00021962005400050028x.
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. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084.
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. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104346.
8. Danleson, R.E., Sutherland, P.L., 1986. Porosity. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical Methods, 2nd Edition, Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, pp. 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. Sci. Rep. 11, 17413. https://doi.org/10.1038/s41598-021-96771-0.
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. https://doi.org/10.1007/s12517-020-05586-2.
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. https://doi.org/10.1007/s11356-017-8824-9.
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. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114178.
13. Fidel, R., Larid, D., Spokas, K., 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochar is electrostatic and pH dependent. Sci. Rep. 8, 17627. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35534-w.
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 temperatures. J. Hazard. Mater. 428, 126739. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126739.
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, B Chem. 190, 439–445. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.069.
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. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01201.
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(18), 4674. https://doi.org/10.3390/en17184674.
18. He, Z., Wang, C., Cao, H., Liang, J., Pei, S., Li, Z., 2023. Nitrate absorption and desorption by biochar. Agron. 13, 2440. https://doi.org/10.3390/agronomy13092440
19. 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. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00570-4.
20. Hu, X., Xue, Y., Long, L., Zhang, K., 2018. Characteristics and batch experiments of acid- and alkali-modified corncob biomass for nitrate removal from aqueous solution. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 1–9. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2198-5.
21. 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. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.102.
22. 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, pp. 134–138.
23. Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. Nature 447, 143–144. https://doi.org/10.1038/447143a.
24. Lei, Y., Zhang, Y., Yuan, L., 2022. Biochar supported Cu nano cluster as an electrochemical ultrasensitive interface for ractopamine sensing. Food Chem. 15, 100404. https://doi.org/10.1016/j.fohx.2022.100404.
25. 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. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3815-z.
26. 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 Biol. Biochem. 94, 222–232. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.11.017.
27. Mclean, E.O., 1988. Soil pH and lime requirement. In: Page, A.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical Methods. Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, pp. 199–224.
28. 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), 282–290. https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.12.002.
29. Norman, R.J., Stuck, J.W., 1981. The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry. Soil Sci. Soc. Am. J. 45(2), 347–353. https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500020024x.
30. 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. https://doi.org/10.1007/s42773-019-00004-7.
31. 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. https://doi.org/10.3390/colloids6020018.
32. Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. Handbook of Soil Analysis. Springer Berlin, Heidelberg, p. 778.
33. 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. Sci. 5, 178–190. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24060.
34. 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. https://doi.org/10.1002/wer.1288.
35. 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. https://doi.org/10.3390/plants12061312.
36. 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. https://doi.org/10.1039/D1EW00108F.
37. Schipper, L., Vojodic, A., 2001. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. Water Res. 35(14), 3473–3477. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00052-5.
38. Shung, G.F., 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. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146346.
39. 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. https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.07.006.
40. 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. https://doi.org/10.24925/turjaf.v10i8.1363-1368.4855.
41. Sumner, M., Miller, W., 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. (Eds.), Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods. Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, pp. 1201–1229.
42. Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T., Condron, L., 2011. Biochar incorporation into pasture soil suppresses in situ nitrous oxide emissions from ruminant urine patches. J. Environ. Qual. 40, 468–479. https://doi.org/10.2134/jeq2010.0419.
43. 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. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0404-5.
44. Viglašová, E., Zbořil, R., Klementová, M., Tuček, J., Prucek, R., 2020. Engineered magnetic biochars for nitrate removal from water: Influence of iron oxide nanostructures. Desalin. Water Treat. 182, 260–269.
45. 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 Sci. 37, 29–37.
46. 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. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.039.
47. 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. https://doi.org/10.1007/s11814-016-0308-y.
48. Wang, S., Li, X., Liu, Y., 2017. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and application for removal pollutants from wastewater. J. Hazard. Mater. 342, 177. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.071.
49. 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. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.021.
50. Yang, X., Li, J., Wen, T., 2013. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 422, 118–125. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.063.
51. 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. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.002.
52. 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. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5114-2.
53. 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 Conv. Bioref. 13, 12705–12716 https://doi.org/10.1007/s13399-021-02148-8.
54. Zaman, M., Saggar, 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. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.011.
55. 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 Res. 186, 116303. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116303.
56. Zheng, J., Han, J., Liu, Z., Xia, W., Zhang, X., Li, L., Liu, X., Bian, R., Cheng, K., Zheng, J., Pan, G., 2017. Biochar compound fertilizer increases nitrogen productivity and economic benefits but decreases carbon emissions of maize production. Agric. Ecosyst. Environ. 241, 70–78. https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.02.034.
57. Zhao, B., Sun, Z., Liu, Y., 2022. An overview of in-situ remediation for nitrate in groundwater. Sci. Total Environ. 804, 149981. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149981.
58. 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. 12(6), e0179079. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179079.