

مروری بر تأثیر بیوجار در جذب و آبشویی علف‌کش‌ها

The Effects of Biocahr on Sorption and Leaching of Herbicides: A review

امید الستی^{۱*}، جاوید قرخلو^۲

چکیده:

افزایش تقاضا و نیاز جهانی برای تأمین انرژی، با توجه به کاهش منابع تجدید ناپذیر، در شرایط حاضر امری ضروری به نظر می‌رسد. زیست‌توده‌ها طی فرآیند پیرولیز توانایی تبدیل شدن به انرژی‌های زیستی (بیوجار)، به‌عنوان منابع تجدید پذیر انرژی را دارا می‌باشند. بیوجار به‌عنوان ابزاری در جهت ترسیب کربن، کاهش گازهای گلخانه‌ای، انرژی تجدید پذیر، بهبود ساختار و حاصلخیزی خاک شناخته می‌شود. مطالعات کمتری بر روی مزایای زراعی و کیفی آن صورت پذیرفته است. میزان جذب مواد شیمیایی کاربردی در کشاورزی و خطر آلودگی منابع آب زیرزمینی به‌وسیله آن‌ها، از موارد مهم در تمام سطوح زیستی به‌حساب می‌آید. علف‌کش‌ها از موارد پرکاربرد در زراعت به‌حساب می‌آیند که می‌توانند با نفوذ به لایه‌های زیرین خاک و نشت به منابع آب زیرزمینی، خطرات جبران‌ناپذیری را بر روی زندگی موجودات زنده ایجاد نمایند. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که کاربرد بیوجار در خاک‌های زراعی تا حدودی می‌تواند باعث افزایش جذب و نیز کاهش آبشویی علف‌کش‌ها شود. لذا مطالعات بیشتر بر روی تأثیر بیوجارهای گوناگون، می‌تواند راهکارهای مناسبی را به‌منظور کاهش آلودگی این مواد شیمیایی ارائه نماید.

واژه‌های کلیدی: زغال زیستی، پسماند، پیرولیز، مواد شیمیایی

مقدمه

در کشاورزی، مستلزم اجرای برنامه‌های منطقه‌ای و در پی آن تهیه الگوهای جهانی برای این منظور می‌باشند. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود شرایط پایدار و مدیریت محیط‌زیست، استفاده از انرژی‌های تجدیدشونده به‌منظور بهره‌وری و ثبات بیشتر از محیط‌زیست می‌باشد، در این میان تولید

خطرهای متعددی نظیر تغییر اقلیم، فقر غذایی به دلیل کاهش تولیدات کشاورزی، فقدان آب، کمبود کودها و نیز وجود تلاطم در شرایط اجتماعی و سیاسی، شرایط زندگی در مناطق مختلف دنیا را تحت تأثیر خود قرار داده‌اند. راه‌حل‌های کاربردی جهت کاهش آسیب‌های فوق

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۲/۲۹

۱- دانشجوی دکتری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- عضو هیات علمی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

*- نویسنده مسئول E-mail: o.alasti@gmail.com

کشاورزی نیمه فشرده در این مناطق طی قرن‌ها صورت پذیرفته است.

کاربرد بیوجار در مدیریت محیط‌زیست در جهت بهبود ساختمان خاک (Steiner *et al.*, 2007)، مدیریت پسماندها (Borchard *et al.*, 2011; Kumar *et al.*, 2014)، کاهش خطر تغییر اقلیم (Lal, 2011; Macdonald *et al.*, 2014) و تولید انرژی می‌باشد که هر کدام از این عوامل به صورت مجزا و یا ترکیبی از یکدیگر، باعث سود بری اجتماعی - اقتصادی در هر منطقه می‌گردند (Spokas *et al.*, 2012).

مطالعات نشان داده است که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوجار به نوع ماده خام کاربردی و نیز شرایط شیمیایی - حرارتی (شکل ۱) تشکیل بیوجار بستگی دارد (Lehman, 2007).

بیوجار به عنوان ماده الحاقی به خاک، توانایی تحریک میکروارگانیسم‌های مفید خاک (Warnock *et al.*, 2007; Lehmann *et al.*, 2009)، تأثیر مثبت بر کارایی مصرف منابع و نهاده‌های کشاورزی و عملکرد گیاهان زراعی (به دلیل چگالی سطحی بالا و میزان سطح ظاهری بیشتر در بهبود راندمان تولیدات زراعی) (Smith *et al.*, 2010; Chan *et al.*, 2008)، کاهش هدر رفت نیتروژن (دنیتریفیکاسیون) و در نتیجه جذب بیشتر نیتروژن (Van Zwieten *et al.*, 2010) را دارا بوده و نیز در القای مکانیسم‌های دفاعی به وسیله افزایش فعالیت میکروارگانیسم‌ها و یا جذب بیشتر آفت‌کش‌ها برای مبارزه با بیماری‌های گیاهی می‌تواند مفید واقع شود (Graber *et al.*, 2012; Atkinson *et al.*, 2010).

بیوجار (زغال زیستی) از زیست‌توده‌های موجود در طبیعت و نیز کاربرد آن در زیست‌بوم‌های کشاورزی، می‌تواند به عنوان راهکاری مناسب برای به حداقل رساندن فشار به محیط پیرامون ما به کار گرفته شود (Lehmann *et al.*, 2009).

در اکثر منابع علمی، بیوجار محصول فرآیند تجزیه گرمایی مواد آلی، تحت شرایط محدودیت و یا عدم حضور اکسیژن و در معرض دماهای نسبی بالا (اغلب کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) در نظر گرفته می‌شود (Lorenz and Lal, 2014). اغلب مواد آلی و پسماندهایی مثل فاضلاب زراعی، فاضلاب کارخانه‌های کشاورزی، فاضلاب شهری، کود حیوانی، جلبک‌های آبی، گیاهان آبی و غیره می‌توانند به صورت بالقوه، جزء مواد خام مورد نیاز به منظور تولید بیوجار مورد استفاده قرار گیرند (Woolf *et al.*, 2010).

استفاده از بیوجار در علوم کشاورزی به عنوان اصلاح‌کننده خاک پیشینه زیادی داشته و مفهومی جدید به حساب نمی‌آید. برای مثال کاربرد هدفمند جمعیت سرخپوست در حوزه آمازون از زغال و بقایای سوزانده شده در زمین‌های تحت استفاده آن‌ها، طی قرن‌های گذشته باعث پدیدار شدن زمین‌های حاصلخیزی تحت عنوان زمین‌های سیاه (*Terra preta*) گردیده است، میانگین حضور کربن از بیوجار مدفون‌شده در خاک این منطقه، به احتمال فراوان حداقل به ۱۰۰۰ سال یا حتی زمان بیشتری می‌رسد (Sohi *et al.*, 2010). این بررسی‌ها نشان داده است که با وجود خاک‌های غیر حاصلخیز، اما به دلیل غنی بودن خاک سیاه،

جذب و آبشویی مواد شیمیایی کشاورزی

سرنوشت (از لحاظ آبشویی و نرخ جذب این مواد) و میزان اثربخشی آفت‌کش‌ها یا علف‌کش‌ها، به شدت تحت تأثیر واکنش و میزان توانایی در نگهداری آن‌ها، توسط اجزای خاک و مواد آلی آن می‌باشند. مولکول‌های نهاده‌های شیمیایی توانایی اتصال و جدا شدن از محلول خاک را از طریق جذب و یا اتصال به سطوح مواد آلی و اجزای خاک (رونشینی¹) یا حرکت به سمت ماتریک خاک (جذب داخلی²) را دارا هستند. به دلیل عدم تفکیک در بیشتر آزمایش‌ها بین دو نوع جذب فوق، به هر دو نوع آن فرآیند جذب اطلاق می‌گردد (Kookana et al., 2011). جذب، نفوذ و تأثیرگذاری مواد شیمیایی در کشاورزی، از فرآیندهای کنترل‌کننده اصلی در تأثیر و نیز میزان آبشویی آلودگی‌ها به سطوح پایینی خاک محسوب می‌شوند. فرآیندهای شیمیایی، فتوشیمیایی و یا زیستی، مسئول تجزیه مولکول‌های آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها به شمار می‌آیند (Thorstensen and Lode, 2001).

تعیین میزان جذب، به وسیله خصوصیات ماده شیمیایی مورد نظر شامل: حلالیت در آب، pH، ضریب انتشار، ضریب تقسیم اوکتانول/آب و عوامل دیگر صورت می‌گیرد که بررسی این عوامل می‌تواند به توصیف واکنش این مواد شیمیایی مصرفی در محیط، کمک شایانی کند. میزان جذب مواد شیمیایی همچنین به خصوصیات خاک مانند میزان آب، مواد آلی، رس، شن و میزان اکسیژن آن بستگی دارد (Wauchope et al., 2002). فعالیت‌های کشاورزی که در جهت بهبود محتوای مواد آلی خاک صورت می‌پذیرند، اغلب باعث نگهداری مواد شیمیایی و جذب بیشتر می‌شوند (Lehmann et al., 2009).

زغال از زمان‌های قدیم به منظور دفع ناخالصی‌ها از سیستم‌های آبی کاربرد داشته است (Ippolito et al., 2012b). لذا در شرایط حاضر، بررسی‌ها بر روی پتانسیل عمل بیوجار به عنوان ابزاری برای جذب فلزات سنگین و آلاینده‌های شیمیایی در کشاورزی کاربرد دارند.

توانایی بیوجارها در جذب آلاینده‌ها و مواد شیمیایی در کشاورزی از ابعاد زراعی و زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. ساختمان دارای منافذ ریز و سطح مقطع بالا در اغلب بیوجارها، نقش اساسی در فرآیندهای موجود در خاک ایفا می‌کنند. با توجه به نوع بیوجار کاربردی، تغییرات در خصوصیات خاک با توجه به کاربرد آن، می‌تواند بر روی نرخ، راندمان و سرنوشت نهاده‌های شیمیایی در خاک، برای مدیریت زراعی تأثیرگذار باشد.

بیوجار با جذب سیالات و نیز مواد ریز، آب عبور کرده از خود را تصفیه نموده و باعث کاهش آبشویی و در نتیجه باعث افزایش راندمان استفاده از نهاده‌های شیمیایی به کاربرده شده در خاک می‌شود. با بهبود زهکشی و هواگیری، بیوجار می‌تواند باعث افت خطرهای حاصل از غرقاب، مثل اسیدی شدن خاک شود (Kasozi et al., 2010).

بیوجار به وسیله توانایی در جذب و خنثی‌سازی بالای خود در مواجهه با ترکیبات آسیب‌زا مثل آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، هیدروکربن‌های حلقوی، عناصر بالقوه سمی، کاهش میزان آلودگی و خطر غنی شدن آب‌ها³، می‌تواند در بسیاری از موارد مسائل زیست‌محیطی مفید و مؤثر واقع شود (Beesley et al., 2011; Spokas et al., 2009; Ahmad et al., 2014; Yang et al., 2010; Lu et al., 2012).

جذب آلاینده‌های حلقوی به بیوجارها به وسیله برهم‌کنش، الکترون‌دهنده‌ها و گیرنده‌های $\pi-\pi$

¹ Adsorption

² Absorption

³ Eutrophication

ایزوترم جذب ترکیبات آلی در خاک یا خاک تیمار شده، معمولاً به وسیله برازش آن به وسیله مدل فروندلیش (۱۹۲۶) مشخص می‌شود (Calvet, 1989):

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C_e$$

یا

$$Q_e = K_f C_e^n$$

در این معادله Q_e غلظت علف‌کش جذب‌شده، C_e غلظت تعادلی فاز مایع، K_f ضریب کارایی فروندلیش و n توان فروندلیش (تعیین میزان غیرخطی بودن ایزوترم) در نظر گرفته می‌شوند. هنگامی که میزان n به عدد ۱ برسد، مدل فروندلیش به سمت معادله خطی میل می‌کند. میزان K_f بالا (بالتر از ۱۰۰) به این موضوع اشاره می‌کند که میزان بالای ماده شیمیایی در محلول به وسیله فاز جامد جذب‌شده و مقدار کمی از ماده شیمیایی باقیمانده در محلول خاک را دارا می‌باشد همچنین می‌توان ایزوترم جذب را به وسیله مدل لانگمویر (۱۹۱۶) برازش داد، اما در تعریف این مدل، سطح جاذب دارای مکان‌های محدودی برای جذب بوده و انرژی جذب‌کنندگی در تمام سطوح، یکسان در نظر گرفته می‌شود:

$$q = K_l C_e / 1 + b C_e$$

در این معادله q میزان آفت‌کش جذب‌شده در واحد وزن خاک، C_e غلظت تعادلی علف‌کش در محلول خاک، K_l ظرفیت جذب لانگمویر و b ضریب کشش لانگمویر می‌باشند.

لذا به منظور بررسی میزان جذب و ماندگاری علف‌کش‌ها در خاک و تعیین نرخ آبتیوی آن‌ها، در مطالعات اغلب از معادله جذب فروندلیش استفاده می‌شود (Yu et al., 2009; Cao et al., 2009).

مکانیسم پر شدن خلل و فرج و نیز فعل‌وانفعالات آبت‌گریزی صورت می‌پذیرند (Wang et al., 2007; Sohi et al., 2010).

در کشور ما بسیاری از نقاط با آبتیوی علف‌کش‌ها در مزارع مختلف خسارت غیرقابل جبرانی را بر روی سلامت محیط‌زیست می‌گذارند. آلودگی منابع آب زیرزمینی می‌تواند بستری را برای پدیدار شدن بیماری‌های گوناگون در موجودات زنده پدیدار نماید. لذا این بخش از مطالعه به بررسی جذب و آبتیوی علف‌کش‌های کاربردی در مزارع و تأثیر بیوچار بر روی این فرآیندها در خاک، تخصیص داده شده است. مطالعات نشان داده است که اختلاط بیوچار با خاک، باعث جذب بیشتر علف‌کش‌ها شده است (Yu et al., 2009). کنترل علف‌های هرز در خاک‌های اصلاح‌شده با بیوچار، می‌تواند با سختی صورت پذیرد، زیرا احتمال می‌رود تأثیر علف‌کش‌های خاک مصرف، به دلیل جذب توسط بیوچار کاهش یابد، اما این موضوع با توجه به کاهش در نفوذ و آلودگی شیمیایی منابع زیرزمینی می‌تواند نقشی تعدیل‌کننده داشته باشد (De Melo Carvalho et al., 2014).

بررسی تأثیر کاربرد بیوچار در جذب و آبتیوی علف‌کش‌ها

معادلات جذب علف‌کش‌ها

جذب هر علف‌کش و به‌طور کلی آفت‌کش مهم‌ترین فرآیند در تعیین سرنوشت کاربردی آن در خاک به شمار می‌رود. مکانیسم جذب در خاک به وسیله ثابت تفکیک K_f (نسبت غلظت آفت‌کش در فاز جامد به غلظت آن در فاز مایع (تحت شرایط تعادلی)) تعیین می‌گردد (Wauchope et al., 2002).

تجزیه MCPA صورت پذیرفته است (Muter et al., 2014).

۴- کلرو ۲-متیل فنوکسی استیک اسید (MCPA) از گروه فنوکسی ها، علف کشی هورمونی، سیستمیک و انتخابی است که توسط برگ ها و ریشه های گیاهی جذب و برای کنترل علف های هرز یک ساله و دوساله در غلات و باریک برگ ها کاربرد دارد. این علف کش بیش از ۲۰۰۰ تن از این علف کش در اروپای غربی هر ساله استفاده می شود (Bojanowska-Czajka et al., 2007).

به دلیل متحرک بودن در خاک، پتانسیل زیادی در آلوده کردن آب های زیرزمینی دارد (Hiller et al., 2010). آزمایش ها بر روی شناسایی وجود این علف کش در برکه ها، رودخانه ها و نیز آب های زیرزمینی صورت گرفته است و تأیید بر وجود آن در این آب ها داشته اند (Comoretto et al., 2007). اضافه کردن بیوچار به خاک، تأثیر چشمگیری بر تجزیه، دفع، آبتشویی و جذب MCPA در گیاهان می گذارد که این موضوع می تواند در کاهش اثرات نامطلوب زیست محیطی باقیمانده این نوع علف کش ها و آفت کش ها نقش فوری ایفا کند (Tatarková et al., 2013). آبتشویی MCPA به درون آب های زیرزمینی، همبستگی مثبتی با میزان کل کربن آلی خاک و نیز همبستگی منفی با pH خاک دارا می باشد (Yu et al., 2011). جذب MCPA در حضور یون های فسفات و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم کاهش می یابد (Hiller et al., 2012).

خصوصیات جذبی بیوچار برای ترکیبات آلی آب گریز همانند آلاینده های حلقوی بستگی به نسبت کربنی و غیر کربنی شده میزان سطح و حجم آن ها دارد (Chen et al., 2008a).

تأثیر دمای پیرولیز بر میزان ماندگاری علف کش ها در بیوچار

با توجه به دمای پیرولیز در تولید بیوچارهای گوناگون، می توان آن ها را نسبت به درجه کربنی شدن، سطح ظاهری، میزان حلقوی بودن و مکانیسم های جذب و دفع خود، بر اساس اجزای کربنی و غیر کربنی آن طبقه بندی نمود (Atkinson et al., 2010).

نتایج آزمایش ها نشان داده است که با توجه به دماهای بالاتر در تولید بیوچار، محصول تولیدی به دلیل دارا بودن منافذ ریزتر و سطح مخصوص ظاهری بالاتر، جذب علف کش ها در آن ها بهتر صورت می پذیرد (Hao et al., 2013).

سطح مخصوص ظاهری^۱ (SSA)، ساختار حلقوی و دارا بودن منافذ ریز، یکی از دلایل مهم در توانایی جذب بالای بیوچارها می باشد (شکل ۲). میزان توانایی در جذب علف کش ها و آفت کش ها در خاک، با افزایش میزان حلقوی بودن مواد آلی خاک بهبود پیدا می کند. یانگ و همکاران (Yang et al., 2010) تأثیر دما بر روی تولید بیوچارها از مواد خام آن ها، به منظور افزایش کارایی را با اهمیت تر معرفی کردند.

گزارش های دیگر نیز نشان داد که ماندگاری و میزان جذب علف کش دیورون در بیوچار تولید شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد در مقایسه با بیوچار دمای پیرولیز ۴۵۰ درجه سانتی گراد، بیشتر می باشد (Yu et al., 2006).

جذب علف کش های مختلف و کاربرد بیوچار

در آزمایشی تأثیر دو نوع بیوچار (تراشه های چوب و کاه و کلش با دماهای پیرولیز ۷۲۵ درجه سانتی گراد) بر روی دو نوع خاک لومی شنی و نیز شنی به ترتیب در غلظت های ۳/۵ گرم بر ۱۰۰ گرم خاک شنی و ۴/۱ گرم بر ۱۰۰ گرم خاک لومی شنی یا در مقیاس ۵۰ تن در هکتار در هر مزرعه برای دو نوع خاک، به منظور بررسی

¹ Specific Surface Area

بیوچارهای با سطح ظاهری بالاتر (دمای پیرولیز ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده شده است (Cabreria *et al.*, 2011). همچنین در یک بررسی، از بیوچار درخت (*Eucalyptus dunni*)، بر روی میزان جذب علف‌کش ایزوپروتیورون (با نام تجاری پستانال^۱) استفاده شد. نتایج نشان داد که خاک منطقه وارویک در انگلستان با کاربرد ۱ تا ۲ در صد بیوچار توانایی بیشتری در جذب، کاهش تجزیه و دفع علف‌کش‌ها به منابع آب زیرزمینی از خود نشان می‌دهد (Sopeña *et al.*, 2012). سیمازین (۲-کلرو-۴-بیس اتیل آمینو-تریازین) نیز علف‌کشی است که برای کنترل گراس‌های یک‌ساله و دوساله و علف‌های پهن‌برگ در زمین‌های زراعی کشت‌شده کاربرد دارد (Flores *et al.*, 2009). سیمازین یکی از علف‌کش‌های شناسایی‌شده است که تحت رواناب و آبشویی به‌عنوان آلاینده در آب‌های سطحی و زیرزمینی نمایان می‌شود (Power *et al.*, 1999). علف‌کش‌های گروه تریازین مثل سیمازین و آترازین می‌توانند همانند دهنده‌های الکترون π (π^*) مثل ترکیبات حلقوی، نقش ایفا کنند، به دلیل اینکه علف‌کش‌های گروه تریازین می‌توانند نقش مکانیسم باندهیدروژنی دهنده و پذیرنده را در جذب به خاک، رسوبات و اجزای آلی خاک ایفا کنند (Chefetz *et al.*, 2004). تحقیقات نشان می‌دهد که وجود سیمازین در آب‌ها با اختلال در ترشح پرولاکتین در غدد هیپوتالاموس جانوران باعث کاهش فعالیت در غدد درون‌ریز می‌شوند. لذا این موضوع می‌تواند در درازمدت بر روی زندگی انسان‌ها و نیز جانوران مسئله‌ساز باشد. به دلیل خطرناک بودن این نوع از علف‌کش‌ها، راهکارهایی برای به حداقل رساندن این‌گونه نگرانی‌ها موردنیاز است. تولید بیوچار در

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در خاک‌های شنی با کاربرد بیوچار کاه و کلش، میزان ماندگاری MCPA در خاک بعد از ۳۷ و سپس ۱۰۰ روز، در مقایسه با بیوچار تراشه‌های چوب بیشتر می‌باشد، همچنین میزان MCPA در خاک‌های بدون تیمار بیوچار به‌صورت معناداری ناچیز بوده است (شکل ۳).

نتایج آزمایش‌های گوناگون در خاک‌ها نشان داده است که بیشترین میزان EC و کندترین تجزیه MCPA در خاک‌های شنی حاوی علف‌کش و بیوچار (کاه و کلش) اتفاق می‌افتد. موثر و همکاران (Muter *et al.*, 2014) گزارش کردند که میزان نیمه‌عمر MCPA در خاک‌های لومی شنی و نیز شنی با کاربرد بیوچار افزایش پیدا کرده است. تغییرات در تجزیه MCPA در خاک به نوع خاک و بیوچار نسبت داده شده است که نقش کندکنندگی در فرآیند تجزیه MCPA ایفا می‌کنند.

بررسی‌های دیگر در همین مطالعه نشان داد که طی جوانه‌زنی، طول ریشه‌چه و ساقه‌چه با توجه به کاربرد علف‌کش موردنظر در خاک‌های شنی حاوی بیوچار کاه و کلش کاهش معناداری پیدا کرده است. همچنین کند شدن تجزیه MCPA در هر دو نوع خاک تحت تیمار بیوچار مشاهده گردیده است (شکل ۴).

جذب علف‌کش‌های قابل یونیزه شدن مثل MCPA معمولاً با افزایش pH کاهش می‌یابد. قابلیت حل شدن در ترکیبات قابل یونیزه شدن به pH وابسته می‌باشد. حضور بیوچار تولیدی از کاه و کلش در خاک‌های شنی افزایش معنی‌داری را در طول ماندگاری MCPA تحت شرایط مطالعه فوق از خود نشان داد (Muter *et al.*, 2014).

مطالعه دیگری بر روی تأثیر بیوچارهای تولیدی از مواد خام مختلف بر روی میزان جذب و آبشویی علف‌کش‌های MCPA و فلومتیورون نشان داده است که کمترین میزان آبشویی در خاک‌های حاوی

¹ Pestanal®

"مروری بر تأثیر بیوجار در جذب و آبتشویی علف کش ها"

آترازین می‌شود و در نتیجه خطر آبتشویی و رواناب این علف کش را در خاک نیز کاهش می‌دهد (Cao et al., 2009; Kulikova et al., 2003). در بررسی صورت گرفته بر روی ساختار مولکولی بیوجار چوب ذرت و مکانیزم جذب آترازین مشخص گردید که بخش کربنی و غیر کربنی بیوجار در دماهای مختلف، مکانیسم‌های مختلفی را در فرآیند جذب از خود نشان می‌دهند. بدین صورت که بیوجار فوق در بخش کربنی خود، دارای مکانیسم جذب غیرخطی (دمای پیرولیز بالاتر) و در بیوجاری که قسمت‌های غیر کربنی بیشتری را دارا می‌باشند (دمای پیرولیز پایین تر) از ایزوترم خطی تبعیت می‌نمایند.

ایزوترم جذب آترازین در بیوجار تولیدی با دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد شکلی خطی دارد، درحالی که ایزوترم بیوجارهای تشکیل شده در دماهای پیرولیز ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی گراد دارای منحنی برازش غیرخطی و مقدار n (ضریب غیرخطی ایزوترم) آن‌ها بر مبنای معادله فروندلیش از ۰/۷۷ به ۰/۴۴ با بالا رفتن دمای پیرولیز تنزل یافته است (شکل ۷).

ایزوترم جذب معادله فروندلیش مطالعه فوق نشان می‌دهد، همبستگی منفی بین لگاریتم ضریب توزیع وابسته به غلظت ($\log K_{oc}$) و نسبت‌های H/C و $(O+C)/C$ باعث بیان این موضوع می‌شود که حضور کربن‌های حلقوی، اتصالات پیوندی دهنده-گیرنده و ساختار آب‌گریز و پر از منافذ بیوجار، باعث جذب آترازین بیشتر و لذا آلودگی کمتر آب‌های زیرزمینی می‌شوند (شکل ۸). رابطه بین $\log K_{oc}$ و n در شکل (۸-ا) نشان‌دهنده همبستگی منفی بین آن‌ها می‌باشد. در این آزمایش K_{oc} به‌عنوان ضریب نرمال کربن آلی در نظر گرفته شده است که به‌منظور مقایسه توانایی جذب بیوجارها در ۳ غلظت تعادلی (C_e) در مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ محلول آب خاک در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

$$K_{oc} (L/Kg OC) = Q_e / C_e f_{oc}$$

دماهای مختلف و استفاده از آن می‌تواند در بحث جذب و آبتشویی این گونه آلاینده‌های آلی مهم باشد. در تحقیق دیگری از معادله ایزوترم جذب فروندلیش در مطالعه خود برای بررسی میزان جذب علف کش سیمازین در بیوجار با دماهای مختلف (از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد) استفاده کردند (Zhang et al., 2011). نتایج آزمایشات در بررسی میزان جذب علف کش سیمازین در بیوجار تولیدشده در دماهای مختلف نشان داد که در تولید بیوجار طبق معادله ایزوترم فروندلیش با افزایش دما از ۱۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی گراد جذب آلاینده‌های آلی توسط خاک افزایش پیدا کرده است (شکل ۵).

نتایج این بررسی نیز حاکی از آن است که بیوجار تولیدی از کاه و کلش ذرت در دماهای بالاتر، توانایی جذب سیمازین بیشتری را در خود داشته و باعث کم شدن خطر آبتشویی و هدر رفتن علف کش‌ها در خاک می‌شود (شکل ۶) (Zhang et al., 2011).

آترازین (۶-کلرو -N-اتیل -N'-اتیل متیل) -۱، ۳ و ۵ تریازین -۲ و ۴-دی آمین) نیز علف کشی از خانواده تریازین‌ها می‌باشد که وظیفه کنترل گراس‌های یک‌ساله و علف‌های پهن‌برگ را در مزارع ذرت بر عهده دارد (Kulikova et al., 2003). این علف کش نیز از ترکیبات مخرب در فعالیت غدد برون‌ریز انسان‌ها و جانوران به حساب می‌آید (Lasserre et al., 2009). به دلیل ایجاد رواناب و آبتشویی در زمین‌های زراعی، غلظت بالایی از بقایای این علف کش در منابع آب زیرزمینی، رودخانه‌ها و برکه‌ها مشاهده شده است (Gerecke et al., 2003).

مطالعه بر روی جذب آترازین به‌وسیله برخی ترکیبات آلی (اسید هیومیک، کربن سیاه و بیوجار تولیدی از چوب و فضولات حیوانی) کاربرد شده در خاک مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که بیوجار چوب و بقایای حیوانی باعث جذب بیشتر

می‌دهد که خاک‌های دارای بیوجار از توانایی جذب بیشتری در مقایسه با دیگر خاک‌ها بهره می‌برند (شکل ۱۰). همچنین جذب علف‌کش استوکولر (علف‌کش گروه کلرو استانیلید) در شرایطی که در خاک از بیوجار استفاده شده بود، طبق معادله فروندلیش مقدار K_f از ۴/۱ به ۶/۶ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافته است (Spokas et al., 2009).

در مطالعه‌ای تأثیر بقایای زیتون و نیز بیوجار حاصل از بقایای مواد آلی بر روی جذب و آبشویی علف‌کش بنتازون و قارچ‌کش تری سیکلازول در خاک مزارع آندولوس اسپانیا مورد ارزیابی قرار گرفت (García-Jaramillo et al., 2014).

بنتازون علف‌کشی است از گروه بنزوتیادیازینون که دارای خاصیت تماسی و انتخابی بوده و جهت کنترل علف‌های هرز پهن‌برگ یک‌ساله و چندساله و خانواده اویارسلام اغلب در مزارع برنج و به‌صورت پس از رویش (Post-emergence) بر روی علف‌های هرز سبز شده مصرف می‌گردد. همچنین قارچ‌کش تری سیکلازول نیز در این مزارع به‌منظور بیماری بلاست مورد استفاده قرار می‌گیرد (Padovani et al., 2006; Romero et al., 1996). نتایج این آزمایش نشان داد که بیوجار تولیدی به دلیل سطح مخصوص ظاهری بالاتر در مقایسه با بقایای زیتون از میزان جذب بالاتری برای این دو آفت‌کش برخوردار است و لذا میزان آلودگی آب‌های زیرزمینی با توجه به آبشویی کمتر کاهش می‌یابد.

در تحقیق دیگری نیز افزایش ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ برابری جذب علف‌کش دیورون را در خاک لومی رس تیمار شده با خاکستر کاه و کلش گندم و برنج در مقایسه با خاک‌های شاهد مشاهده گردید (Yang and Sheng, 2003).

بررسی‌ها نشان داده‌اند که میزان جذب علف‌کش‌های آمترین و بروموکسینیل در pH پایین‌تر نسبت به pH

در معادله فوق Q_e غلظت جذب علف‌کش در بیوجار، C_e غلظت تعادلی علف‌کش در محلول آب خاک، f_{oc} میزان مواد آلی موجود در بیوجار می‌باشند. در شکل (۸-b) میزان n همبستگی مثبتی با نسبت H/C دارد. مقدار کم n ارتباط با خصوصیات غیرخطی و بخش غیر کربنی در بیوجار تولیدی دارد. بدین گونه که با افزایش دمای پیرولیز، تجزیه حرارتی و خالص شدن کربن سیاه در کاه و کلش ذرت (تبدیل کربن نرم به نوع سخت آن) پدیدار می‌شود. در نتیجه شکل (۸-c) رابطه منفی بین $\log K_{oc}$ و نسبت H/C را نشان می‌دهد.

پیرولیز باعث ایجاد خاصیت آب‌گریزی بیشتر و تشکیل گروه‌های قطبی کمتر می‌شود. نسبت پیوندهای قطبی (O+C/C) در بیوجار تولیدی با دمای پیرولیز ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۲۰۴ و ۰/۲ و در دماهای ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۱۱۱ و ۰/۱ می‌باشند. با وجود این نسبت‌های مشابه، اما تغییرات در میزان K_{oc} این بیوجارها زیاد است و لذا همبستگی منفی بین مقدار $\log K_{oc}$ و نسبت O+C/C وجود دارد (شکل ۸-d).

در آزمایش مزرعه‌ای و آزمایشگاهی، به‌منظور بررسی میزان آبشویی علف‌کش آترازین در خاک مرکز بازیافت دانشگاه کرنل (آمریکا) از ترکیبات آلی پیت و بیوجار (دمای پیرولیز ۳۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) و نیز ترکیبی از آن‌ها استفاده گردیده شده است (Delwiche et al., 2014).

نتایج نشان داد که خاک‌های حاوی دو نوع بیوجار (به ترتیب با pH پایین‌تر و نیز با pH در حدود ۸) از میزان غلظت کمتر آترازین و در نتیجه آبشویی کمتر (۵۲ در صد) به آب‌های زیرزمینی در مقایسه با خاک‌های فاقد تیمار بیوجار برخوردارند (شکل ۹).

همچنین میزان جذب آترازین در محلول خاک حاوی بیوجار در مقایسه با خاک شاهد بیشتر است و نتایج نشان

" مروری بر تأثیر بیوچار در جذب و آبتیابی علف کش ها "

گلایفوسیت پس از اسپری کردن به گیاه سریعاً غیرفعال می‌شود؛ اما مطالعات نشان داده است که احتمال این موضوع وجود دارد که پس از کاربرد این علف کش در گیاهان، با توجه به انتقال آن از ساقه به ریشه‌ها، پس از مدتی در محیط ریزوسفر، به دلیل پوسیدگی ریشه‌ها و فعالیت میکروب‌ها در خاک، آبتیابی این ماده شیمیایی از لایه‌های بالاتر به لایه‌های زیرین خاک و در نهایت آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی صورت پذیرد (Gimsing *et al.*, 2004).

نتایج آزمایش‌ها در فنلاند نشان داده است که آبتیابی گلایفوسیت از گلدان‌های حاوی تیمار بیوچار، ۲۴ درصد کمتر از گلدان‌های شاهد (فاقد بیوچار) می‌باشد. با توجه به کاربرد بیوچار در این آزمایش، میزان آبتیابی گلایفوسیت و در نتیجه خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله این علف کش کاهش می‌یابد (Hagner *et al.*, 2013).

با توجه به این موضوع که کاربرد علف کش‌ها در مناطق مختلف و بسته به گیاه با توجه به علف هرز مهاجم متفاوت می‌باشد، لذا بررسی بر روی علف کش‌های مختلف در مزارع و میزان آبتیابی آن‌ها می‌تواند در واکنش به اثرات مخرب آن‌ها مفید باشد. لذا بررسی‌های بیشتری در رابطه با مطالعه میزان جذب و آبتیابی علف کش‌ها تحت تیمار بیوچار در شرایط مختلف مورد نیاز است.

نتیجه گیری

بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهند، تولید بیوچار از بقایا و فضولات گیاهی و جانوری و نیز کارخانجات می‌تواند راهکار مناسبی در جهت کاهش تقاضا برای کودها، انرژی زیستی، ترسیب کربن و بهبود پایداری در کشاورزی و نیز توسعه زمین‌های غیر حاصلخیز به شمار بیاید. دمای پیرولیز و نوع ماده خام برای تهیه بیوچار، به دلیل تأثیر بر روی خصوصیات آن، از عوامل مهم و تأثیرگذار در نوع کاربر آن‌ها به حساب می‌آیند. لذا

بالاتر افزایش می‌یابد (Sheng *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2004). با توجه به ماهیت بیوچار (با دماهای پیرولیز بالای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) و کربن سیاه در دارا بودن pH بالا و خاصیت جذب شونده بیشتر این علف کش‌ها در $pH < 4/06$ (به دلیل ساختار مولکولی) و لذا کاهش خاصیت آب‌گریزی آن‌ها، میزان جذب این دو علف کش در شرایط فوق کاهش می‌یابد.

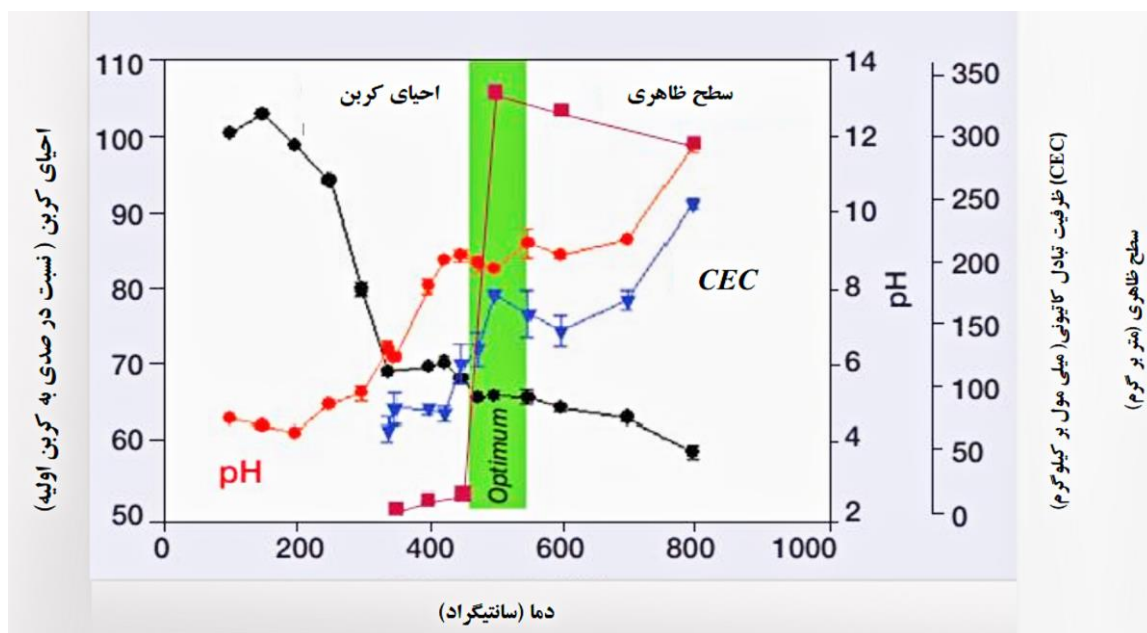
بررسی‌های انجام شده، دفع پروتون در گروه هیدروکسی فنول، افزایش فعل و انفعالات الکترواستاتیک و ایجاد نیروی دافعه بین آنیون و کاتیون و بارهای الکتریکی موجود در خاک یا خاک تیمار شده با کربن آلی را عامل کاهش جذب بروکسینیل و آمترین با توجه به افزایش pH بیان کردند (Sheng *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2004). البته این موضوع می‌تواند به وسیله تهیه بیوچار در دماهای پایین‌تر و طی فرآیند کندتر، این اثر افزایش pH را در خاک‌های کاربرد شده با بیوچار را کاهش و لذا میزان جذب علف کش‌ها را افزایش دهد.

در مطالعه دیگری از بقایای گیاهی، فضولات حیوانی و فاضلاب شهری به عنوان ماده خام بیوچار استفاده شده است، نتایج این بررسی نشان می‌دهد که کاربرد ۰/۵ تا ۲ تن در هکتار از بیوچار در سطح مزرعه باعث افزایش جذب علف کش آلاکلور (۱۴-۵) K_f در مقایسه با خاک‌های فاقد بیوچار گردیده است (Guo *et al.*, 1993).

در آزمایشی گلدانی، پتانسیل تأثیر بیوچار، زغال لیمو و بقایای گیاهی را بر روی ماندگاری گلایفوسیت در خاک منطقه تاملا (فنلاند) صورت پذیرفته است (Hagner *et al.*, 2013). گلایفوسیت (N-فسفونو متیل) گلایسین، علف کشی غیرانتخابی و پس از کاشت در سیستم زمین‌های زراعی و یا غیر زراعی (آیش) مورد استفاده قرار می‌گیرند (Giesy *et al.*, 2000). به دلیل جذب سریع در خاک و تجزیه میکروبی در خاک تصور می‌شود که

فراهم سازند. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار در خاک‌های زراعی باعث افزایش جذب و نیز کاهش آبسویی علف‌کش‌ها شده‌اند. با توجه به جدید بودن کاربرد این ماده آلی در خاک‌ها، می‌توان از مزایای آن در سطح ایران و توسعه پایداری در کشاورزی کشور بهره جست. درک بهتر مزایای کاربرد بیوچار نیازمند بررسی‌های درازمدت و مستمر در مباحث زراعی و زیست‌محیطی می‌باشد. لذا مطالعه بر روی توانایی ماندگاری در بحث مواد شیمیایی کشاورزی و علی‌الخصوص علف‌کش‌ها اجتناب‌ناپذیر است.

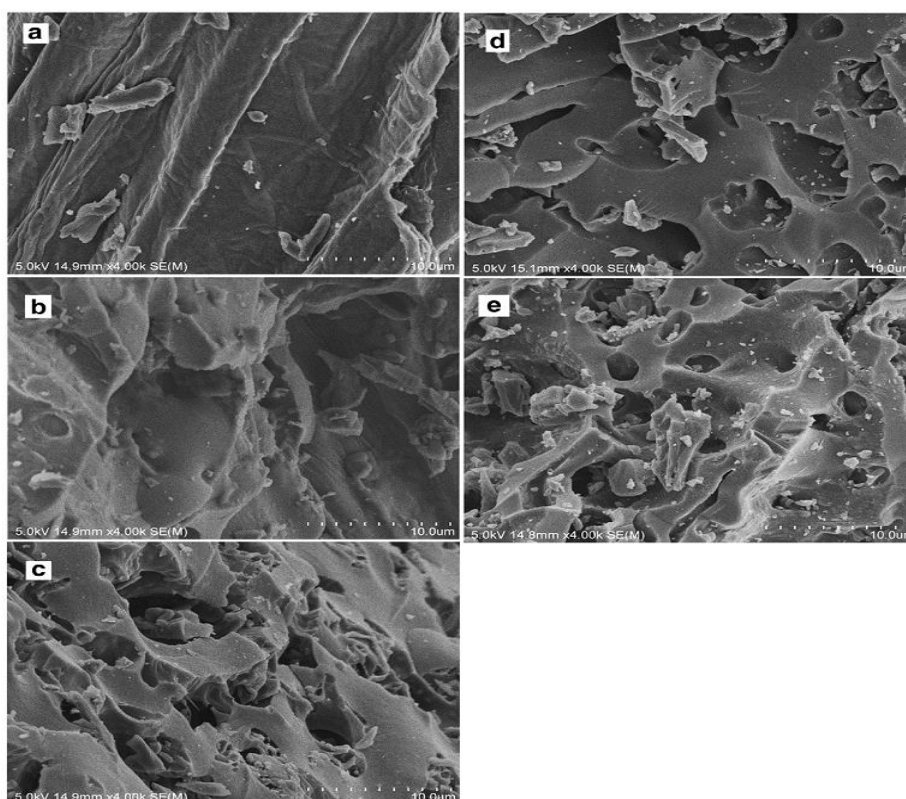
بررسی بیوچارهای مختلف با شرایط تولید مختلف در آزمایش‌ها زراعی می‌تواند به بررسی بیشتر این ماده آلی در خاک کمک نماید. توانایی بیوچارها در جذب ترکیبات شیمیایی، یکی از موارد کاربردی آنها می‌باشد که علاوه بر قابلیت‌های دیگر آنها، در مطالعات جدید مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از موارد مهم در سلامت محیط‌زیست بقایای این مواد شیمیایی و آبسویی آنها به منابع آب‌های زیرزمینی می‌باشند. علف‌کش‌ها که به منظور حصول عملکرد پتانسیل محصولات زراعی به حساب می‌آید، می‌تواند با آبسویی به سطوح پایین‌تر موجبات آلودگی محیط‌زیست را



شکل ۱- واکنش تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی بیوچار نسبت به دماهای پیرولیز (Lehmann et al., 2007).

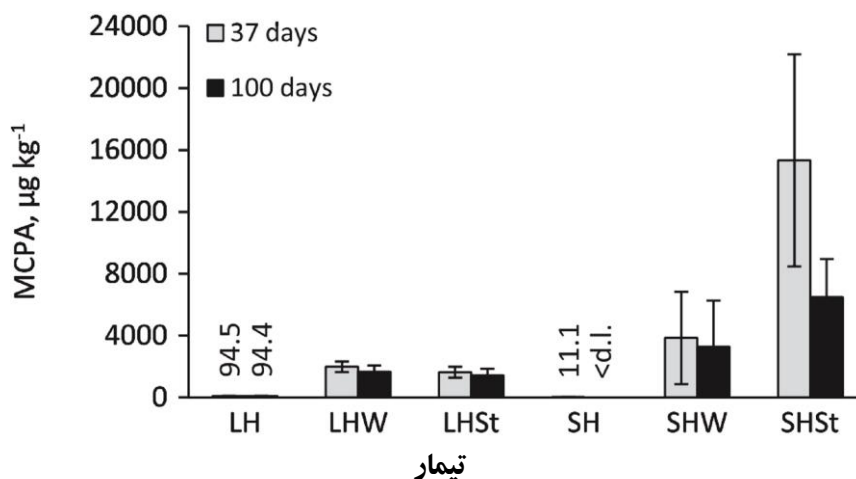
Fig 1- The response of the physical and chemical properties of Biochar to the pyrolysis temperatures (Adaptation from Lehmann et al., 2007).

"مروری بر تأثیر بیوچار در جذب و آیشویی علف کش ها"



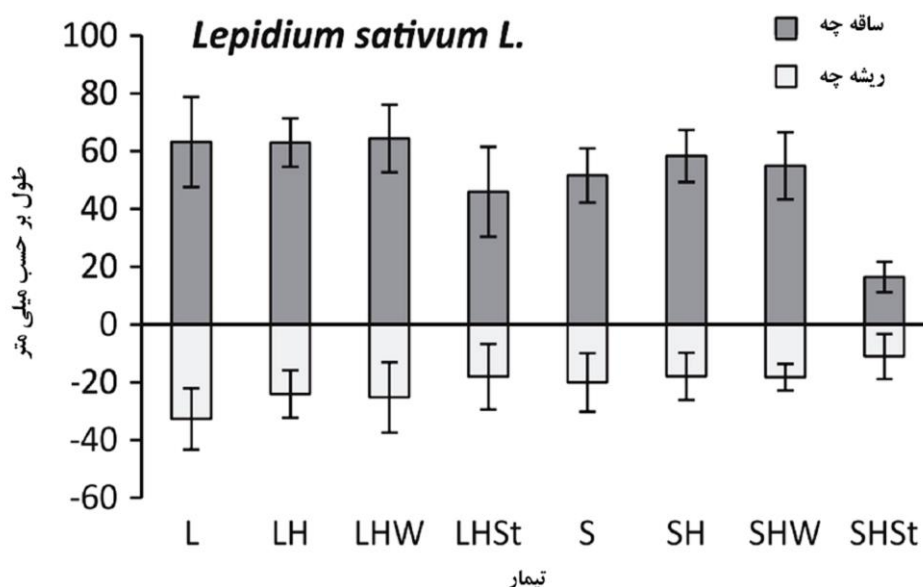
شکل ۲- مقایسه سطح مخصوص ظاهری چوب ذرت و بیوچارهای تولیدی از آن در دماهای پیرولیز متفاوت (a, b, c, d, e و به ترتیب ۰، ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی گراد) به کمک میکروسکوپ الکترونی (Hao *et al.*, 2013)

Fig 2- Scanning electron microscope images of the corncob and biochars: (a) CC0, (b) CC350, (c) CC450, (d) CC550, and (e) CC650. (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).



شکل ۳- میزان غلظت علف کش MCPA بعد از ۳۷ و ۱۰۰ روز در نمونه های خاک (L=خاک لومی، S=شنی، H=علف کش MCPA، W=بیوچار تراشه های چوب و St=بیوچار کاه و کلش <d.l.=دارای میزان بسیار کم) (Muter *et al.*, 2014)

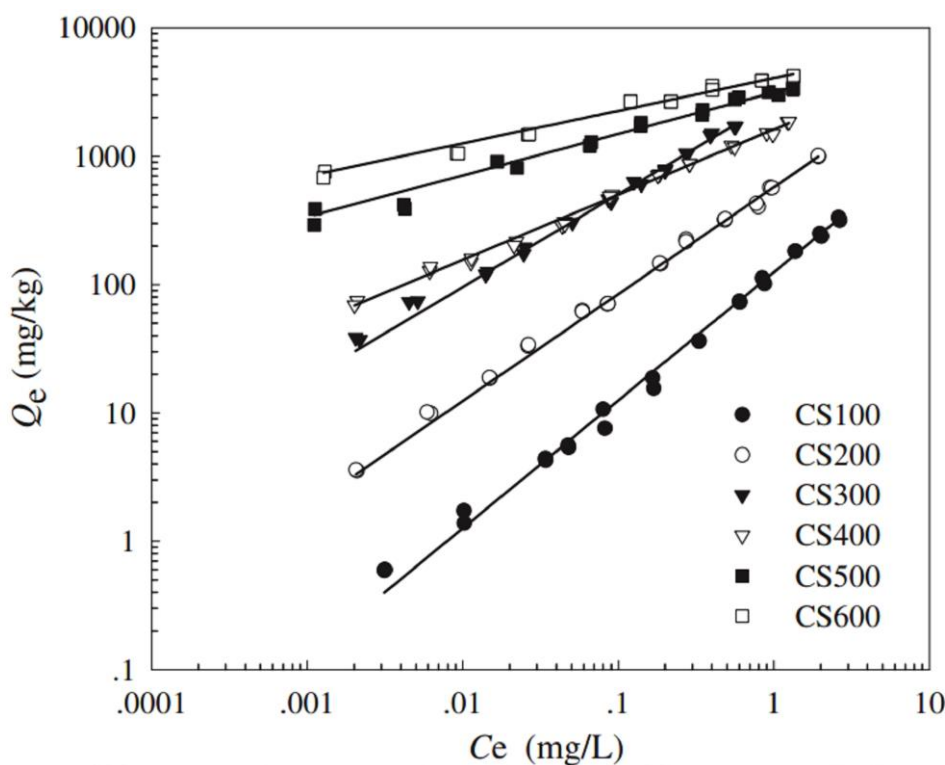
Fig 3- The concentration of MCPA at the day of 37 and 100 days in soil samples (L= loamy sand soil; S=sandy soil; H= herbicide MCPA; W= woodchip-derived biochar; St=straw-derived biochar; <d.l.=below detection limit. The error bars represent standard deviations. (Adaptation from Muter *et al.*, 2014)



شکل ۴- میزان طول ریشه‌چه و ساقه‌چه چاودار در تیمارهای مختلف خاک (L=خاک لومی، S=شنی، H=علف‌کش

، MCPA، W=بیوجار تراشه‌های چوب و St=بیوجار کاه و کلش) (Muter *et al.*, 2014).

Fig 4- Primary root/shoot growth test for *Lepidium sativum* in different soil treatments (L=loamy sand soil; S= sandy soil; H=herbicide MCPA; W=woodchip-derived biochar; St=straw-derived biochar) (Adaptation from Muter *et al.*, 2014).

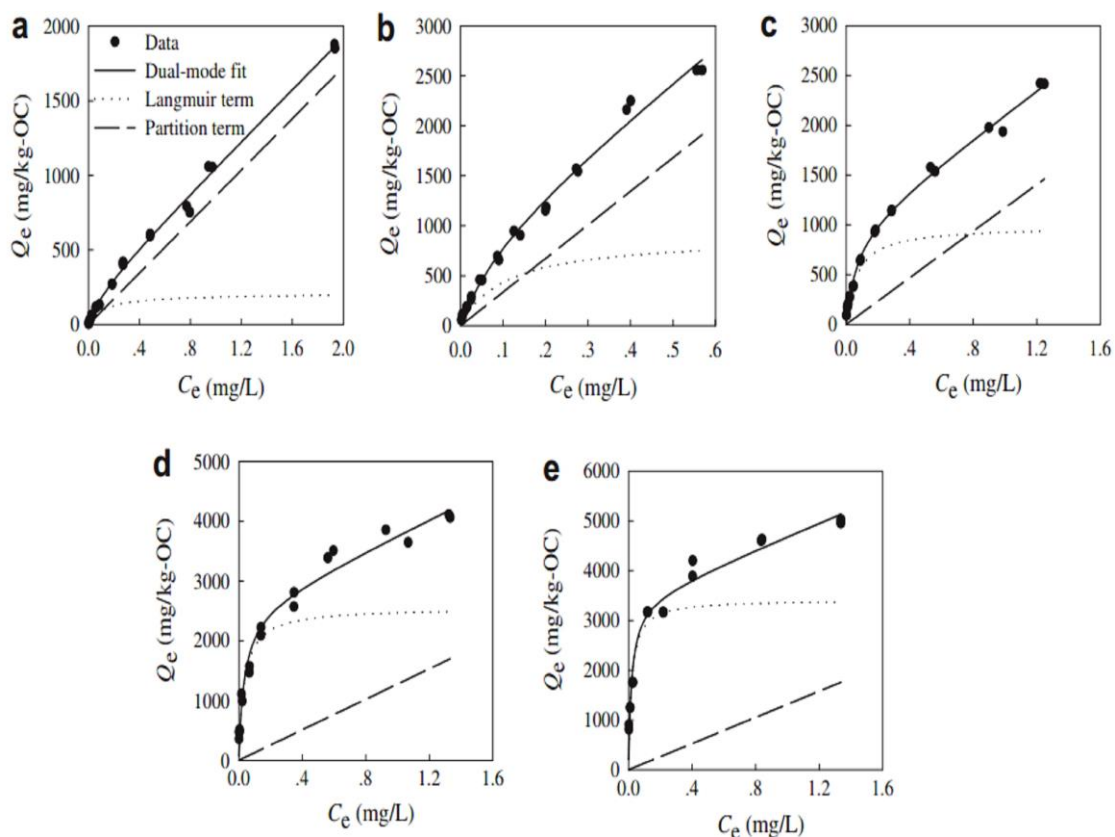


شکل ۵- معادله ایزوترم فروندلیش علف‌کش سیمازین در بیوجارهای کاه و کلش ذرت در دماهای پیرولیز مختلف

(CS=دمای پیرولیز از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد). (Zhang *et al.*, 2011).

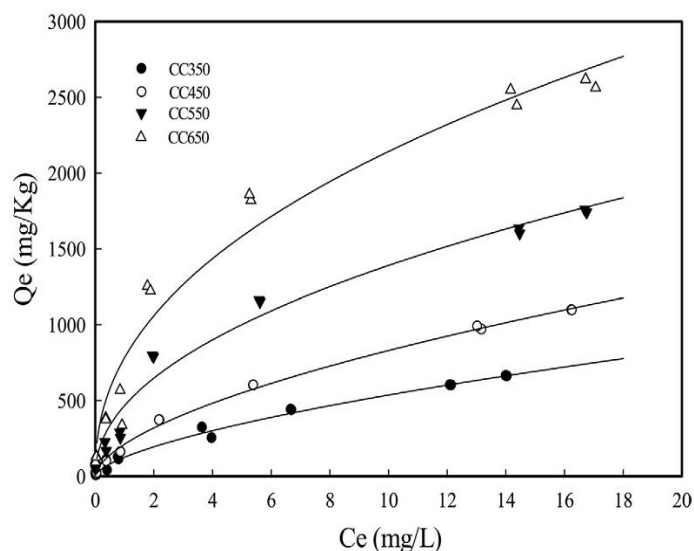
Fig 5- Freundlich isotherms of simazine on corn straw biochars prepared at various temperatures. (Adaptation from Zhang *et al.*, 2011).

" مروری بر تأثیر بیوجار در جذب و آشفویی علف کش ها "



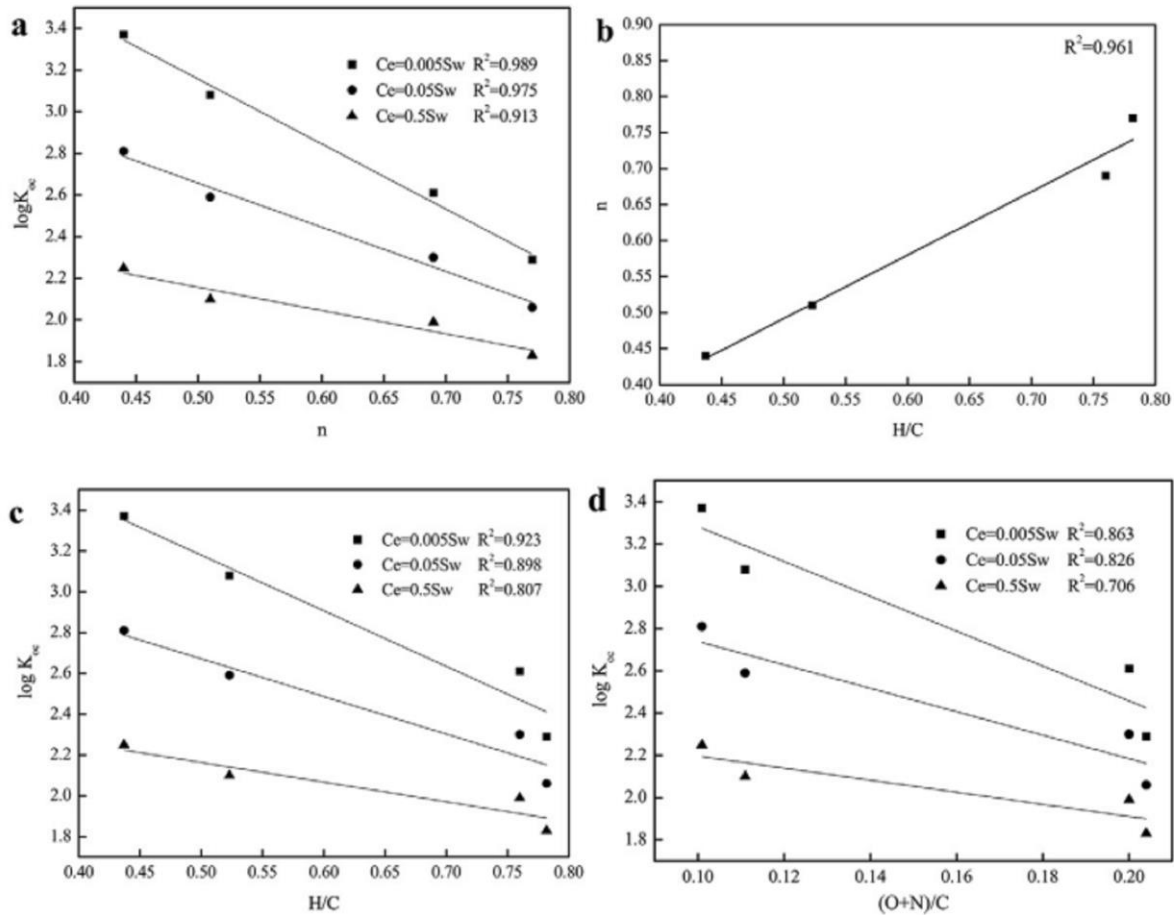
شکل ۶- برآزش مدل جذب به ایزوترم سیمازین در بیوجارهای گاه و کلش ذرت در دماهای پیرولیز مختلف (از a تا e): دمای پیرولیز از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد (تغییر حرف با افزایش ۱۰۰ درجه سانتی گراد دمای پیرولیز حادث می شود). (Zhang *et al.*, 2011)

Fig 6- Correlations among sorption isotherm parameters for simazine and corn straw biochars at various temperatures (100(a) to 600(e)). (Adaptation from Zhang *et al.*, 2011).



شکل ۷- ایزوترم جذب آترازین در بیوجار چوب ذرت دماهای پیرولیز مختلف (۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۵۰ درجه سانتی گراد) (Hao *et al.*, 2013)

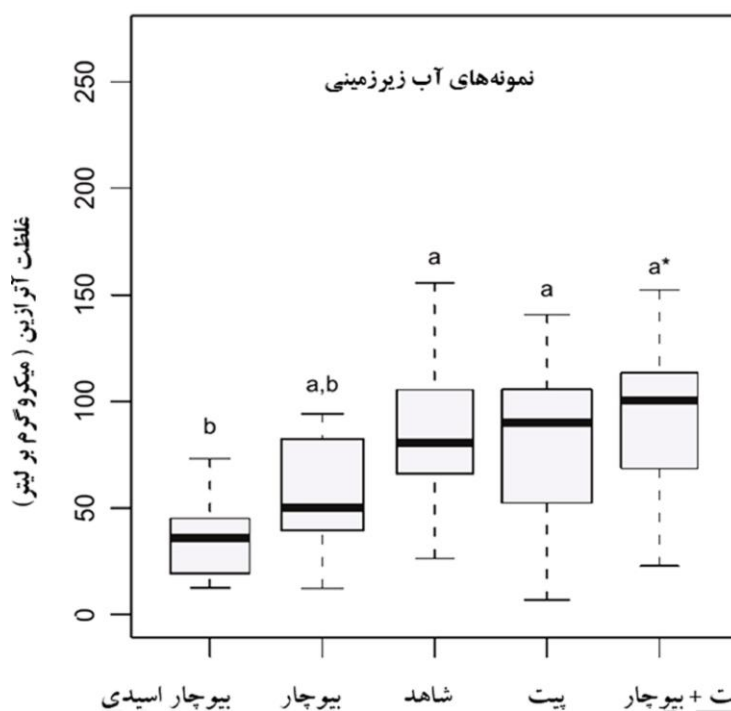
Fig 7- Sorption isotherms of atrazine in the corncob biochars (CC350–CC650). (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).



شکل ۸- روابط همبستگی بین پارامترهای ایزوترم جذب آترازین (لگاریتم ضریب توزیع وابسته به غلظت K_{oc} و ضرایب غیرخطی n) و خصوصیات بیوچار (نسبت‌های اتمی H/C و $(O+N)/C$)، C_e غلظت تعادلی علف کش، SW مقادیر $C_e=0.005SW$ ، $C_e=0.05SW$ ، $C_e=0.5SW$ (Hao *et al.*, 2013)

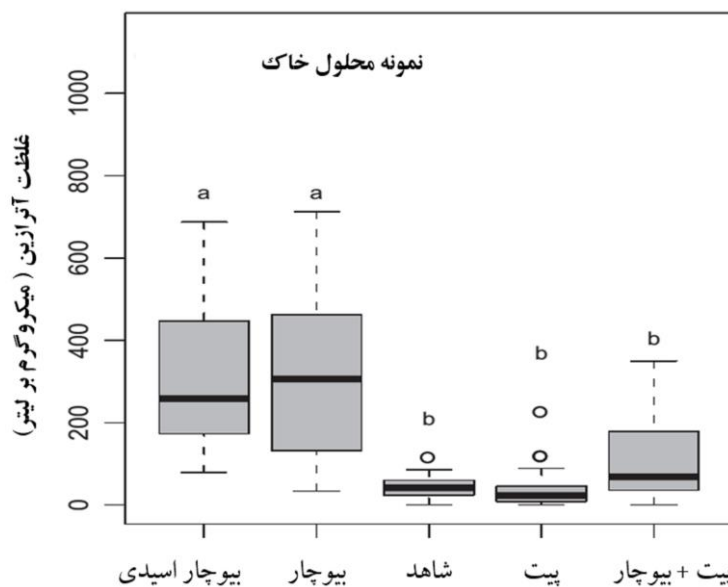
Fig 8- Correlations among atrazine sorption isotherm parameters (logarithm of the concentration-coefficients K_{oc} and nonlinear coefficient n) and characteristics of biochars [h/C dependent distribution and $(o+n)/C$ atomic ratios]; C_e is the pesticide equilibrium concentration and SW is the amount of soil-water solution. (Adaptation from Hao *et al.*, 2013).

" مروری بر تأثیر بیوچار در جذب و آشفویی علف کش ها "



شکل ۹- مقایسه غلظت آترازین برحسب میلی گرم بر لیتر در نمونه آب زیرزمینی استخراج شده از خاک تیمار شده با ترکیبات آلی مختلف (بیوچار اسیدی شده، بیوچار، بدون کاربرد تیمار، پیت، ترکیب پیت و بیوچار) (Delwiche *et al.*, 2014).

Fig 9- Comparison of atrazine concentration (micrograms per liter) in groundwater samples which were extracted from treated soil with different organic compounds (acidified biochar, biochar, controlled, peat and peat+biochar) (Adaptation from Delwiche *et al.*, 2014).



شکل ۱۰- مقایسه غلظت آترازین برحسب میلی گرم بر لیتر در نمونه محلول خاک استخراج شده از خاک تیمار شده با ترکیبات آلی مختلف (بیوچار اسیدی شده، بیوچار، بدون کاربرد تیمار، پیت، ترکیب پیت و بیوچار) (Delwiche *et al.*, 2014).

Fig 10- Comparison of atrazine concentration (micrograms per liter) in groundwater samples which were extracted from treated soil with different organic compounds (acidified biochar, biochar, controlled, peat and peat+biochar). (Adaptation from Delwiche *et al.*, 2014).

Reference

فهرست منابع

- Ahmad, M., A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, and Y.S.** 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*. 99: 19-33.
- Atkinson, C., J. Fitzgerald, and N. Higgs.** 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant. Soil*. 337: 1-18.
- Beesley, L., E. Moreno-Jiménez, and J. L. Gomez-Eyles.** 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158: 2282-2287.
- Bojanowska-Czajka, A., P. Drzewicz, Z. Zimek, H. Nichipor, G. Nałęcz-Jawecki, J. Sawicki, C. Kozyra, and M. Trojanowicz.** 2007. Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)-Experimental data and kinetic modelling. *Radiat. Phys. Chem.* 76: 1806-1814.
- Borchard, N., K. Spokas, K. Prost, and J. Siemens.** 2014. Greenhouse gas production in mixtures of soil with composted and noncomposted biochars is governed by char-associated organic compounds. *J. Environ. Qual.* 43: 971-979.
- Cabrera, A., L. Cox, K. A. Spokas, R. Celis, M. C. Hermosín, J. Cornejo, and W. C. Koskinen.** 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *J. Agric. Food Chem.* 59: 12550-12560.
- Calvet, R.** 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* 83:145.
- Cao, X., L. Ma, B. Gao, and W. Harris.** 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3285-3291.
- Chan, K., L. Van Zwieten, I. Meszaros, A. Downie, and S. Joseph.** 2008. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Aust. J. Soil Res.* 45: 629-634.
- Chefetz, B., Y. I. Bilkis, and T. Polubesova.** 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* 38: 4383-4394.
- Chen, B., D. Zhou, and L. Zhu.** 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42: 5137-5143.
- Comoretto, L., B. Arfib, and S. Chiron.** 2007. Pesticides in the Rhône river delta (France): basic data for a field-based exposure assessment. *Sci. Total. Environ.* 380: 124-132.
- de Melo Carvalho, M., A. de Holanda Nunes Maia, B. Madari, L. Bastiaans, P. van Oort, A. Heinemann, M. Soler da Silva, F. Petter, B. Marimon Jr, and H. Meinke.** 2014. Biochar increases plant-available water in a sandy loam soil under an aerobic rice crop system. *Sol Earth.* 5: 939-952.

- Delwiche, K. B., J. Lehmann, and M. T. Walter.** 2014. Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere*. 95: 346-352.
- Flores, C., V. Morgante, M. González, R. Navia, and M. Seeger.** 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. *Chemosphere*. 74: 1544-1549.
- García-Jaramillo, M., L. Cox, J. Cornejo, and M. Hermosín.** 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Sci. Total. Environ*. 466: 906-913.
- Gerecke, A. C., M. Schärer, H. P. Singer, S. R. Müller, R. P. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein, and G. Popow.** 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential. *Chemosphere*. 48: 307-315.
- Giesy, J. P., S. Dobson, and K. R. Solomon.** 2000. Ecotoxicological risk assessment for Roundup® herbicide. Chapter: *Rev. Environ. Contam. Toxicol*. 167: 35-120. Springer Verlag Pub.
- Gimsing, A. L., O. K. Borggaard, and P. Sestoft.** 2004. Modeling the Kinetics of the Competitive Adsorption and Desorption of Glyphosate and Phosphate on Goethite and Gibbsite and in Soils. *Environ. Sci. Technol*. 38:1718-1722
- Graber, E., L. Tschansky, Z. Gerstl, and B. Lew.** 2012. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. *Plant. Soil*. 353: 95-106.
- Guo, L., T. J. Bicki, A. S. Felsot, and T. D. Hinesly.** 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual*. 22: 186-194.
- Hagner, M., O. Penttinen, K. Tiilikkala, and H. Setälä.** 2013. The effects of biochar, wood vinegar and plants on glyphosate leaching and degradation. *Eur. J. Soil. Biol*. 58: 1-7.
- Hao, F., X. Zhao, W. Ouyang, C. Lin, S. Chen, Y. Shan, and X. Lai.** 2013. Molecular structure of corncob-derived biochars and the mechanism of atrazine sorption. *Agron. J*. 105: 773-782.
- Hiller, E., S. Čerňanský, and L. Zemanová.** 2010. Sorption, degradation and leaching of the phenoxyacid herbicide MCPA in two agricultural soils. *Pol. J. Environ. Stud*. 19: 315-321.
- Hiller, E., V. Tatarková, and A. Šimonovičová.** 2012. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. *Chemosphere*. 87: 437-444.
- Ippolito, J. A., D. A. Laird, and W. J. Busscher.** 2012. Environmental benefits of biochar. *J. Environ. Qual*. 41: 967-972.
- Kasozi, G. N., A. R. Zimmerman, P. Nkedi-Kizza, and B. Gao.** 2010. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environ. Sci. Technol*. 44: 6189-6195.

- Kookana, R., A. Sarmah, L. Van Zwieten, E. Krull, and B. Singh.** 2011. 3 Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. *Adv. Agron.* 112: 103-143.
- Kulikova, N., I. Perminova, and G. Lebedeva.** 2003. Binding of atrazine by humus acids from some soils. *Eurasian. Soil. Sci.* 36: 1074-1079.
- Kumar, S., V. Loganathan, R. Gupta, and M. Barnett.** 2011. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *J. Environ. Manage.* 92: 2504-2512.
- Lal, R.** 2011. Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems. *Food Policy.* 36: S33-S39.
- Lasserre, J., F. Fack, D. Revets, S. Planchon, J. Renaut, L. Hoffmann, A. Gutleb, C. Muller, and T. Bohn.** 2009. Effects of the endocrine disruptors atrazine and PCB 153 on the protein expression of MCF-7 human cells. *J. Proteome. Res.* 8: 5485-5496.
- Lehmann, J.** 2007. Bio-energy in the black. *Front. Ecol. Environ.* 5: 381-387.
- Lehmann, J. and S. Joseph.** 2009. Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan Books Ltd.
- Lorenz, K. and R. Lal.** 2014. Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177: 651-670.
- Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu.** 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water res.* 46: 854-862.
- Macdonald, L. M., M. Farrell, L. Van Zwieten, and E. S. Krull.** 2014. Plant growth responses to biochar addition: an Australian soils perspective. *Biol. Fert. Soils.* 50: 1035-1045.
- Muter, O., A. Berzins, S. Strikauska, I. Pugajeva, V. Bartkevics, G. Dobeles, J. Truu, M. Truu, and C. Steiner.** 2014. The effects of woodchip-and straw-derived biochars on the persistence of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 109: 93-100.
- Padovani, L., E. Capri, C. Padovani, E. Puglisi, and M. Trevisan.** 2006. Monitoring tricyclazole residues in rice paddy watersheds. *Chemosphere.* 62: 303-314.
- Power, M., M. Attrill, and R. Thomas.** 1999. Trends in agricultural pesticide (atrazine, lindane, simazine) concentrations in the Thames Estuary. *Environ. Pollut.* 104: 31-39.
- Romero, E., F. Sánchez-Rasero, A. Peña, C. de la Colina, and G. Dios.** 1996. Bentazone leaching in Spanish soils. *Pestic. Sci.* 47: 7-15.
- Sheng, G., Y. Yang, M. Huang, and K. Yang.** 2005. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ. Pollut.* 134: 457-463.
- Smith, J. L., H. P. Collins, and V. L. Bailey.** 2010. The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biol. Biochem.* 42: 2345-2347.

- Sohi, S., E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol.** 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Adv. Agron.* 105: 47-82.
- Sopeña, F., K. Semple, S. Sohi, and G. Bending.** 2012. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere.* 88: 77-83.
- Spokas, K., W. Koskinen, J. Baker, and D. Reicosky.** 2009. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere.* 77: 574-581.
- Spokas, K. A., K. B. Cantrell, J. M. Novak, D. W. Archer, J. A. Ippolito, H. P. Collins, A. A. Boateng, I. M. Lima, M. C. Lamb, A. J. McAloon.** 2012. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. *J. Environ. Qual.* 41: 973-989.
- Steiner, C., W. G. Teixeira, J. Lehmann, T. Nehls, J. L. V. de Macêdo, W. E. Blum, and W. Zech.** 2007. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant. Soil.* 291: 275-290.
- Tatarková, V., E. Hiller, and M. Vaculík.** 2013. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 92: 215-221.
- Thorstensen, C. W. and O. Lode.** 2001. Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils. *J. Environ. Qual.* 30: 947-953.
- Van Zwieten, L., S. Kimber, S. Morris, K. Chan, A. Downie, J. Rust, S. Joseph, and A. Cowie.** 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant. Soil.* 327: 235-246.
- Wang, X. and Xing, B.** 2007. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. *Environ. Sci. Technol.* 41: 8342-8348.
- Warnock, D. D., J. Lehmann, T. W. Kuyper, and M. C. Rillig.** 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil—concepts and mechanisms. *Plant. Soil.* 300: 9-20.
- Wauchope, R. D., S. Yeh, J. B. H. J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kördel, Z. Gerstl, and M. Lane.** 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.* 58: 419-445.
- Woolf, D., J. E. Amonette, F. A. Street-Perrott, J. Lehmann, and S. Joseph.** 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 1: 56.
- Yang, X., G. Ying, P. Peng, L. Wang, J. Zhao, L. Zhang, P. Yuan, and H. He.** 2010. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.* 58: 7915-7921.
- Yang, Y., Y. Chun, G. Sheng, and M. Huang.** 2004. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir.* 20: 6736-6741.

- Yang, Y. and G. Sheng.** 2003. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3635-3639.
- Yu, X., C. Mu, C. Gu, C. Liu, and X. Liu.** 2011. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere.* 85: 1284-1289.
- Yu, X., G. Ying, and R. Kookana.** 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *J. Agric. Food Chem.* 54: 8545-8550.
- Yu, X., G. Ying, and R. Kookana.** 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere.* 76: 665-671.
- Zhang, G., Q. Zhang, K. Sun, X. Liu, W. Zheng, and Y. Zhao.** 2011. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *Environ. Pollut.* 159: 2594-2601.