

Kinetics of Petroleum Hydrocarbon Degradation over Time in Soil Amended with Wheat Straw and Spent Mushroom Substrate Biochars

Hajar Merrikhpour^{1,2*}, Nafiseh Noormohammadi³

(Received: November, 2025

Accepted: May, 2025)

Abstract

Biochars, compared to other soil amendments, possess inherent properties such as high porosity, large specific surface area, abundant functional groups, and environmental safety, making them highly effective for remediating contaminated soils. This study aimed to investigate the kinetics of total petroleum hydrocarbons (TPH) degradation in contaminated soil under the influence of two types of biochar, namely wheat straw biochar (WSB) and spent mushroom substrate biochar (SMSB), applied at different rates. The experiment was conducted in a completely randomized factorial design with three factors: biochar type (two levels), biochar application rate (five levels: 0, 10, 20, 30, and 50 g kg⁻¹), and incubation time (six levels: 6, 12, 18, 24, 42, and 60 days), each in triplicate. Total petroleum hydrocarbons and microbial respiration were measured at defined intervals, and data were analyzed using R software (version 4.5). Two-way ANOVA results showed that biochar treatment, incubation time, and their interaction had significant effects on both TPH concentration and microbial respiration ($p < 0.001$). The degradation potential and reduction in TPH were evaluated using first-order and second-order kinetic models. For wheat straw biochar treatments, both models provided good fits with NRMSE $< 5\%$ and $R^2 > 0.94$, indicating reliable performance. In contrast, for SMS biochar, the models fitted well at lower application rates, whereas higher doses showed less accurate fitting, likely due to complex sorption–degradation interactions. Overall, the results demonstrated that biochars, particularly SMS biochar, significantly enhanced the biodegradation rate of TPH and reduced its half-life in contaminated soils. Therefore, biochar application can be considered an effective, sustainable, and eco-friendly strategy for improving soil quality and mitigating petroleum hydrocarbon pollution.

Keywords: Petroleum hydrocarbons; Biochar; Wheat straw; Spent mushroom substrate; kinetic models

Merrikhpour H., Noormohammadi N. 2025. Kinetics of Petroleum Hydrocarbon Degradation over Time in Soil Amended with Wheat Straw and Spent Mushroom Substrate Biochars. *Applied Soil Research*. 14(1): 31-50.

1- Associate Professor, Civil, Water and Environmental Engineering Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Agriculture, Sayyed Jamaledin Asadabadi University, Asadabad, Iran

3- Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran - Isfahan Branch, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Isfahan, Iran

*Corresponding author: h_merrikhpour@sbu.ac.ir

سینتیک کاهش هیدروکربن های نفتی با زمان در خاک تیمار شده با بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ

هاجر مریخ پور^{۱،۲*}، نفیسه نورمحمدی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۴)

چکیده

بیوچارها در مقایسه با سایر اصلاح کننده های خاک، به دلیل ویژگی های ذاتی مانند تخلخل بالا، سطح ویژه زیاد، حجم منافذ بزرگ، وجود گروه های عاملی فعال و سازگاری زیست محیطی، پتانسیل قابل توجهی در بهبود خاک های آلوده دارند. این پژوهش با هدف بررسی سینتیک کاهش آلودگی هیدروکربن های نفتی کل (TPH) در خاک آلوده، تحت تأثیر دو نوع بیوچار شامل بیوچار کاه و کلش گندم و بیوچار بقایای بستر قارچ، در سطوح مختلف کاربرد انجام شد. آزمایش در قالب طرح فاکتوریل کاملاً تصادفی با سه فاکتور نوع بیوچار (دو سطح)، سطح کاربرد بیوچار (پنج سطح؛ صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ گرم بر کیلوگرم) و زمان انکوباسیون (شش سطح؛ ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۴۲ و ۶۰ روز) در سه تکرار اجرا گردید. غلظت هیدروکربن های نفتی کل و میزان تنفس میکروبی در فواصل زمانی مشخص اندازه گیری و داده ها با نرم افزار R (نسخه ۴/۵) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آنالیز واریانس دوطرفه نشان داد که هر سه عامل نوع بیوچار، زمان انکوباسیون و اثر متقابل آنها تأثیر معنی داری بر غلظت هیدروکربن های نفتی کل و تنفس میکروبی داشتند ($p < 0.001$). مقادیر پتانسیل تجزیه و کاهش TPH با استفاده از مدل های سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم محاسبه شد. بر اساس نتایج، برای تیمارهای بیوچار کاه و کلش گندم، هر دو مدل دارای برازش قابل قبولی بودند ($R^2 > 0.94$, $NRMSE < 5\%$) و در تیمارهای بیوچار بقایای بستر قارچ، مدل های مرتبه اول و دوم در سطوح پایین تر برازش مناسبی نشان دادند، اما در سطوح بالاتر، دقت برازش کاهش یافت که احتمالاً ناشی از اثرات پیچیده تر در جذب و تجزیه آلاینده ها است. به طور کلی، نتایج این مطالعه نشان داد که بیوچارها، به ویژه بیوچار بقایای بستر قارچ، موجب افزایش معنی دار نرخ تجزیه زیستی TPH و کاهش نیمه عمر آلاینده ها در خاک آلوده می شوند. بنابراین، استفاده از بیوچار به عنوان یک اصلاح کننده زیست محیطی مؤثر، پایدار و سازگار با محیط زیست برای کاهش آلودگی های نفتی و بهبود کیفیت خاک های آلوده توصیه می شود.

کلمات کلیدی: هیدروکربن های نفتی؛ بیوچار؛ کاه و کلش گندم؛ بقایای بستر قارچ؛ تابع سینتیکی

مریخ پور ه.، نورمحمدی ن. ۱۴۰۴. سینتیک کاهش هیدروکربن های نفتی با زمان در خاک تیمار شده با بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۴، شماره ۱. صفحه: ۵۰-۳۱.

۱- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران،

۲- دانشیار گروه کشاورزی، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران

۳- پژوهشگر بیوتکنولوژی متابولیت های ثانویه اصفهان، سازمان آموزش و تحقیقات کشاورزی ایران

* نویسنده مسئول: h_merikhpour@sbu.ac.ir

مقدمه

آلودگی محیط‌زیست از جمله خاک از مشکلات امروز جهان در مواجهه با صنعتی شدن است (Anyakora *et al.*, 2013). آلودگی خاک از طریق تماس مستقیم با خاک آلوده، مصرف آبهای زیرزمینی، تجمع در رسوبات و آلودگی آبزیان در طول زنجیره غذایی، به انسان منتقل می‌شود (Krishna & Govil, 2007; Wang *et al.*, 2007). در سالهای اخیر، آلودگی هیدروکربن‌های نفتی (TPHs¹) به دلیل سمیت آن برای میکروارگانیسم‌ها و همچنین انسان به یکی از جدی‌ترین نگرانی‌های جهانی تبدیل شده است (Mohsenzadeh *et al.*, 2023). این دسته از آلاینده‌های آلی دوام بالایی در خاک دارند و وجود آنها در خاک، خطر انتقال به منابع آب، مسمومیت و بیماری انسان و سایر موجودات زنده را در پی خواهد داشت (Huang *et al.*, 2005). بیش از دو میلیون تن نفت در سال در جهان تولید می‌شود و آلاینده‌های خاکها و منابع آب زیرزمینی با هیدروکربن‌های نفتی در اطراف پالایشگاه‌ها و ایستگاه‌های بهره‌برداری از نفت، جایگاه‌های سوختگیری و محل عبور لوله‌های تأسیسات انتقال سوخت صورت می‌پذیرد که از جمله معضلات مهم محیط‌زیست به‌شمار می‌آیند (SeyedAlikhani *et al.*, 2011). هیدروکربن‌های نفتی مخلوطی از مواد شیمیایی هستند که در اثر فعالیت‌های انسانی در طی فرآیندهای نفتی در صنعت و حمل و نقل ایجاد می‌شوند که تعدادی از آنها از دو یا بیش از دو حلقه بنزنی تشکیل شده‌اند (Kamath *et al.*, 2004; Besalatpour *et al.*, 2008). در مطالعات مختلف، نیمه‌عمر تجزیه TPH در خاک‌های آلوده به شرایط محیطی و ویژگی‌های خاک بستگی دارد. بر اساس مدل سینتیکی مرتبه اول، نیمه‌عمر تجزیه TPH در خاک‌های آلوده به نفت خام در محدوده ۳ تا ۴۲ روز گزارش شده است (Asgari *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019). در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۷، نیمه‌عمر تجزیه TPH در خاک‌های آلوده به نفت خام برابر با ۳ روز گزارش شد (Asgari *et al.*, 2017). همچنین، در تحقیق دیگری در سال ۲۰۱۹، نیمه‌عمر تجزیه TPH در خاک‌های آلوده به نفت خام برابر با ۴۰ روز بود (Zhang *et al.*, 2019).

(*al.*, 2019) این تفاوت‌ها نشان‌دهنده تأثیر عوامل مختلف مانند نوع آلاینده، شرایط محیطی و ویژگی‌های خاک بر سرعت تجزیه TPH هستند. امروزه اصلاح این خاک‌های آلوده یکی از اهداف مهم محیط‌زیستی می‌باشد. به طور کلی اصلاح منابع آب و خاک شامل بهبود منابع آب و خاک برای به حداقل رساندن فراهمی زیستی آلاینده‌ها است (Park *et al.*, 2011). پاکسازی منابع خاک و آب‌های آلوده توسط طیف گسترده‌ای از روش‌های اصلاح‌کننده انجام می‌شود که در بین این روشها میتوان به اصلاح‌کننده‌های متحرک‌کننده از قبیل عوامل کلات‌کننده، اصلاح‌کننده‌های آلی، کودها و آبهای شور اشاره کرد. اصلاح‌کننده‌های غیرمتحرک‌کننده با کاربرد ترکیباتی نظیر مواد فسفاتی، مواد آهکی، کمپوست‌های آلی، اکسیدهای فلزی و بیوجار با کاهش فراهمی زیستی آلاینده‌ها اثرات سمی آنها را کاهش می‌دهند (Bolan *et al.*, 2014). به نظر می‌رسد روش‌های غیرمتحرک‌کردن مقرون به‌صرفه بوده و بر محیط‌زیست اثر تخریبی کمتری داشته است؛ بنابراین برای پاکسازی خاکهای آلوده مناسب‌تر هستند (Tsang *et al.*, 2016). بیوجارها در مقایسه با سایر اصلاح‌کننده‌ها به دلیل ویژگی‌های ذاتی نظیر ساختمان متخلخل، سطح ویژه بالا، حجم منفذی بزرگ، گروه‌های عاملی فراوان و بی‌خطر بودن برای محیط زیست، پتانسیل بالایی در اصلاح خاکهای آلوده نشان داده‌اند. بیوجار یک ماده غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی زیست‌توده‌های مختلف در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن کم تهیه می‌شود (Yu *et al.*, 2019). بیوجار، محصولی کربنی حاصل از فرآیند پیرولیز زیست‌توده، به‌عنوان یک ماده اصلاح‌کننده مؤثر برای افزایش کارایی پالایش زیستی خاک‌های آلوده به نفت شناخته شده است. این ماده از طریق مکانیسم‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی، موجب بهبود شرایط خاک و تسریع تجزیه ترکیبات نفتی می‌شود (Lehmann *et al.*, 2011). از نظر فیزیکی، بیوجار با دارا بودن شبکه‌ای از تخلخل‌ها و سطوح فعال، بستری مناسب برای رشد و تجمع میکروارگانیسم‌ها ایجاد می‌کند و از آنها

زیستگاه بیوتای خاک و نگهداری رطوبت و عناصر خاک داشته باشد (Nguyen *et al.*, 2009). همچنین گزارشات متعدد تاثیر بیوچار بر افزایش فعالیت میکروبی و کاهش آلاینده های خاک، را تایید می کنند (Joseph & Lehmann, 2009; Chintala *et al.*, 2014; Lehmann *et al.*, 2020).

در همین راستا، هدف از انجام این پژوهش، امکان سنجی کاربرد بیوچار در کاهش آلودگی هیدروکربنی خاک اطراف پالایشگاه نفت تهران است. در این مطالعه سینتیک کاهش آلودگی با زمان را تحت تاثیر دو نوع بیوچار شامل کاه و کلش گندم (WS^1) و بقایای بستر قارچ (SMS^2) در سطوح مختلف کاربرد بررسی کرده و مشخص می کند که نوع و میزان بیوچار می تواند به طور متفاوت بر فعالیت میکروبی و تجزیه هیدروکربن ها تأثیر بگذارد.

مواد و روش ها

نمونه برداری خاک

خاک مورد آزمایش از اطراف پالایشگاه نفت تهران ($20^{\circ} 51'$ N) $38^{\circ} 35'$ E، جمع آوری شد. پالایشگاه نفت تهران در حدود ۱۵٪ از ظرفیت پالایشگاهی کشور ایران را تشکیل می - دهد و محصولات تولیدی آن شامل بنزین، گازوئیل، نفت گاز، نفت کوره و دیگر فرآورده های نفتی می باشد (Karimzadegan & Kianous, 2021). نمونه برداری از خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی متر) به صورت مرکب صورت پذیرفت (Rowell, 1994). نمونه خاک پس از برداشت به آزمایشگاه منتقل شد و پس از هواخشک شدن از الک ۲ میلیمتری عبور داده شد و جهت انجام آزمایشات فیزیکی و شیمیایی و ایجاد تیمارها مورد استفاده قرار گرفت.

ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی خاک

در آزمایشگاه بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1986)، کربن آلی خاک (OC) به روش اکسایش تر (Nelson & Sommers, 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک با EC متر (Rhoades, 1996)، pH در گل اشباع با pH متر (Thomas, 1996)، کربنات

در برابر تنش های محیطی مانند خشکی یا تغییرات دمایی محافظت می نماید (Verheijen *et al.*, 2010). این ساختار متخلخل همچنین با افزایش نگهداشت رطوبت و تهویه خاک، موجب ارتقای فعالیت زیستی و پایداری میکروبی می شود. از نظر شیمیایی، بیوچار حاوی گروه های عاملی فعالی نظیر هیدروکسیل (-OH)، کربونیل (C=O) و کربوکسیل (-COOH) است که از طریق برهم کنش های هیدروژنی و پیوند $\pi-\pi$ با هیدروکربن ها واکنش داده و موجب جذب و تثبیت آن ها می شود (Zhang *et al.*, 2019; Yuan *et al.*, 2011). این گروه های عاملی علاوه بر کاهش زیست دسترس بودن ترکیبات سمی، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را افزایش داده و در تنظیم pH و خاصیت بافری خاک مؤثرند (Kasouzi *et al.*, 2016; Tag *et al.*, 2016). همچنین بیوچار می تواند اثرات بازدارنده ناشی از اسیدی بودن یا سمیت بالای خاک را کاهش دهد و محیطی پایدارتر برای فعالیت میکروبی فراهم کند (Chan & Xu, 2009). از نظر زیستی، بیوچار نقش یک زیست حامل را ایفا کرده و زیستگاهی پایدار برای میکروارگانیسم های تجزیه کننده فراهم می کند. بیوچار علاوه بر حمایت فیزیکی از این میکروارگانیسم ها، بیان ژن های مرتبط با تجزیه هیدروکربن ها را نیز تحریک می نماید (Zhang *et al.*, 2019). از سوی دیگر، توانایی جذب ترکیبات سمی و بازدارنده رشد، موجب افزایش تنوع و پایداری جامعه میکروبی در خاک می شود (Kasouzi *et al.*, 2010).

واکاری و همکاران (Vaccari *et al.*, 2011)، نشان دادند که بیوچار افزوده شده به خاک باعث افزایش دمای خاک تا ۲ درجه سانتی گراد شد و بیان کردند که بیوچار وقتی با خاک مخلوط می شود، ضریب آلودگی خاک را به طور معنادار کاهش داده و باعث گرم شدن خاک می شود. گرم شدن خاک ممکن است باعث افزایش تنفس میکروبی و ریشه و فراهمی عناصر غذایی شده و روابط آب، خاک و رشد گیاه و جوانه زنی بذرها را تحت تاثیر قرار دهد. بیوچار دارای سطوح داخلی و منافذ ریز فراوانی می باشد که آن را قادر می سازد تا در فرآیندهای زیستی خاک موثر باشد. ذرات بیوچار ممکن است عملکردهایی مشابه با خاکدانه ها نظیر حفاظت مواد آلی،

نمونه های خاک در مقادیر یک کیلوگرمی توزین و به گلدانهای پلاستیکی منتقل شدند. سپس بیوچارها در دو نوع کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ در مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ گرم بر کیلوگرم به خاکها اضافه شدند (Jin, 2010; Lehmann *et al.*, 2011). یک گلدان بدون بیوچار به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. تعداد گلدانها در مجموع ۲۷ عدد بود که در دمای 1 ± 25 درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ روز انکوبه شدند. آزمایش در قالب طرح فاکتوریل کاملاً تصادفی با سه فاکتور شامل نوع بیوچار (دو سطح)، سطح کاربرد بیوچار (در پنج سطح؛ صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ گرم بر کیلوگرم) و زمان انکوباسیون (در شش سطح؛ ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۶۰ روز) در سه تکرار انجام شد. با توجه به اینکه نمونه برداریها در زمانهای مختلف از گلدانهای مشابه انجام شد، دادهها ماهیت اندازه گیری تکراری داشتند. با این حال، به منظور ساده سازی تحلیل و با توجه به ثبات شرایط آزمایش، دادهها به صورت مستقل فرض شدند. این رویکرد در مطالعات مشابه نیز به کار رفته است (Jin, 2010; Hashemi-Tazangi *et al.*, 2021).

آزمایشها در انکوباتور با دمای کنترل شده (25 ± 1 °C) انجام شد و تغییرات دمایی به صورت روزانه پایش گردید تا شرایط پایدار برای فعالیت میکروبی حفظ شود. برای جلوگیری از اثرات موضعی نور، تهویه یا حرارتی گلدانها، گلدانها به صورت کاملاً تصادفی در داخل انکوباتور جانمایی شدند. علاوه بر تصادفی سازی اولیه، موقعیت گلدانها هر هفته به صورت چرخشی جابه جا شد تا اثرات مکانی ثابت (مانند اختلافات جزئی در تهویه یا روشنایی) خنثی گردد. دما، رطوبت نسبی و شرایط تهویه انکوباتور به صورت روزانه پایش شدند و ثبت گردیدند تا از یکنواختی شرایط اطمینان حاصل شود (Lehmann & Joseph, 2015).

میزان رطوبت در حد ظرفیت زراعی تنظیم شد و در طول مدت آزمایش روزانه به وسیله توزین گلدانها، در حد ۷۰ درصد ظرفیت زراعی حفظ گردید و دو دور هوادهی در هفته در نظر گرفته شد (HashemiTazangi *et al.*, 2021). سطح رطوبت خاک بر مبنای ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه (FC) در نظر گرفته شد تا ضمن تأمین نیاز رطوبتی میکروارگانیسمها، از بروز شرایط بی هوایی جلوگیری شود. این وضعیت می تواند

کلسیم معادل (آهک) به روش تیتراسیون برگشتی (Page, 1982)، نیتروژن کل به روش کجندل (Bremner & Olsen, 1982)، فسفر فراهم به روش اولسن (Mulvanwy, 1982) و پتاسیم فراهم به روش استات آمونیوم (Helmke & Sparks, 1996) اندازه گیری شدند. برای تعیین رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) از دستگاه صفحات فشاری در فشار ۰/۳۳ بار (Cassel & Nielsen, 1986) استفاده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم و استات آمونیوم و با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر تعیین گردید (Rowell, 1994).

تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار از ضایعات آلی شامل کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ استفاده شد. ابتدا ضایعات آلی در آون در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برای انجام فرآیند گرماکافت، نمونه های خشک و خرد شده در ظروف فلزی درب دار ریخته و درون کوره الکتریکی قرار داده شدند. به منظور حذف اکسیژن موجود در محفظه، چند عدد شمع پارافینی روشن در داخل کوره قرار داده شد تا اکسیژن محیط واکنش مصرف شود و شرایط کم اکسیژن برقرار گردد (Beheshti & Alikhani, 2016). پس از اطمینان از حذف اکسیژن، درب کوره با گریس نسوز درزگیری شد. نمونه ها به مدت ۳ ساعت در داخل کوره با نرخ افزایش دما ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند. از آنجا که در دماهای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتی-گراد، تبدیل کامل ماده آلی به بیوچار انجام نمی شود و در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه عملکرد تبدیل، کاهش قابل توجهی دارد؛ دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شده است. دمای انتخابی بر اساس مطالعات پیشین بوده که نشان داده اند دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه موجب کاهش بازده و از بین رفتن بخشی از گروه های عاملی اکسیژنی بیوچار می شوند. بیوچار تولید شده پس از خنک شدن در دمای محیط آسیاب، از الک ۲ میلی متری عبور داده شد و در ظروف دربسته برای مراحل بعدی آزمایش نگهداری گردید (Kim *et al.*, 2012; Beheshti & Alikhani, 2016; Zhang *et al.*, 2019).

طرح آزمایش

که در آن W_0 غلظت اولیه TPH (گرم در کیلوگرم) در خاک، W_t مقدار TPH (گرم در کیلوگرم) باقیمانده در خاک در زمان t و t زمان (روز) اصلاح خاک می باشد.

اندازه گیری تنفس میکروبی

تنفس میکروبی (MR^1)، با استفاده از روش اندرسون (Anderson *et al.*, 1982) بررسی شد. ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه خاک وزن و در یک ظرف پلی اتیلنی به عنوان ظرف اصلی ریخته شد. مقدار ۲۰ میلی لیتر سود ۱ نرمال در یک ظرف پلی اتیلنی دیگر (در باز) برای جذب و جمع آوری دی-اکسید کربن ناشی از تنفس میکروبی، ریخته و در داخل ظرف اصلی حاوی نمونه قرار داده شد. به مدت یک هفته نمونه ها دست نخورده و بدون باز شدن درب در دمای آزمایشگاه نگهداری شدند. بعد از یک هفته ظرف های حاوی سود برداشته شد و ۲ میلی لیتر کلرید باریم یک نرمال به آن اضافه گردید. به هر ظرف نمونه ۲ تا ۳ قطره فنل فتالین اضافه شد تا رنگ آن به رنگ صورتی تغییر یابد. سپس با اسید کلریدریک یک نرمال تیتراسیون انجام شد تا رنگ محلول از صورتی به بی رنگ تبدیل شود و مقدار اسید مصرفی ثبت و از طریق رابطه (۲) محاسبه شد (Margesin *et al.*, 2000).

$$C = \frac{(V_c - V_s)NE \times 1000}{W} \quad (2)$$

که در آن C (میلی گرم در کیلوگرم) میزان کربن متصاعد شده ناشی از تنفس، V_c (میلی لیتر) و V_s (میلی لیتر) به ترتیب حجم اسید مصرفی در تیتراسیون نمونه شاهد و نمونه خاک، N نرمالیت اسید مصرفی، E وزن اکی والان اسید مصرفی و W (گرم) وزن خاک خشک می باشد.

سینتیک کاهش غلظت هیدروکربن های نفتی کل خاک

پس از اندازه گیری مقدار کاهش غلظت هیدروکربن های نفتی کل در هر مرحله از نمونه برداری، مقادیر پتانسیل تجزیه و کاهش غلظت هیدروکربن های نفتی کل با استفاده از برآزش

فعالیت میکروبی تجزیه کننده هیدروکربن ها را مختل کرده و باعث کاهش کارایی تجزیه TPH شود (Skopp *et al.*, 1990). چندین مطالعه پیشین نیز نشان داده اند که رطوبت بهینه برای تجزیه بیولوژیکی ترکیبات نفتی در محدوده ۶۰ تا ۸۰٪ FC قرار دارد، زیرا در این شرایط توازن مناسبی بین دسترسی به آب و اکسیژن برقرار است (Bahmani *et al.*, 2018). بنابراین، انتخاب ۷۰٪ FC در این پژوهش با هدف حفظ شرایط هوازی پایدار و فراهم کردن رطوبت کافی برای رشد میکروبی انجام شده است. نمونه برداری در بازه های زمانی ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۴۲ و ۶۰ روز برای اندازه گیری میزان کل هیدروکربن های نفتی و تنفس میکروبی، از خاک میانی گلدان ها صورت گرفت.

تعیین هیدروکربن های نفتی کل خاک

تعیین مقدار هیدروکربن های نفتی با روش استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA 431.1) صورت پذیرفت. به این صورت که یک گرم خاک با ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان مخلوط گردید و به مدت ۵ دقیقه روی شیکر قرار گرفت. سپس به مدت ۵ دقیقه با دور ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ گردید. از محلول رویی یک میلی لیتر برداشت گردید و به ویال منتقل گشت و به مدت ۴۸ ساعت رها شد. پس از ۴۸ ساعت وزن آنچه در ویال باقی مانده بود به عنوان هیدروکربن های کل خاک (میلی گرم بر کیلوگرم) برآورد گردید (EPA 431.1). از آنجا که وجود بیوچار ممکن است موجب جذب سطحی بخشی از ترکیبات نفتی شود، تیمار شاهد بدون بیوچار در هر مرحله استخراج و سنجش به عنوان مرجع استفاده شد تا اثر ماتریکس ناشی از حضور بیوچار بر نتایج تصحیح گردد (Hutchinson *et al.*, 2001). درصد حذف هیدروکربن های نفتی کل خاک از رابطه (۱) محاسبه گردید (Hutchinson *et al.*, 2001):

$$\%TPH \text{ removal} = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

ANOVA way بمنظور بررسی اثرات متقابل نوع و سطح بیوچار و زمان بر کاهش آلودگی نفتی و فعالیت میکروبی انجام گرفت. در مواردی که تفاوت معنی‌داری بین تیمارها مشاهده شد، از آزمون مقایسه میانگین دانکن در سطح احتمال ۵ درصد برای تعیین تفاوت بین تیمارها استفاده شد. همچنین، برای تحلیل روند کاهش هیدروکربن‌های نفتی در طول زمان، از مدل‌های سینتیکی بهره گرفته شد و برازش مدل‌ها بر اساس ضریب تعیین (R^2) و میانگین مربعات خطای نرمال شده (NRMSE) ارزیابی گردید (Hodson, 2022).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{obs} - C_{pre})^2}{N}} \quad (7)$$

که در آن، C_{obs} و C_{pre} ، به ترتیب غلظت اندازه‌گیری شده و محاسبه شده هیدروکربن‌های نفتی کل خاک در زمان t و N تعداد مقادیر مشاهداتی می‌باشند.

$$NRMSE = \frac{RMSE}{C_{obs}} \times 100 \quad (8)$$

نتایج و بحث

خصوصیات خاک و بیوچار مورد مطالعه

خصوصیات خاک (جدول ۱) نشان می‌دهد که غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی برابر با ۲۴۱۱۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. مقدار pH خاک تقریباً خنثی (۷/۵) بوده و مواد آلی، نیتروژن کل و فسفر قابل جذب به ترتیب ۵ درصد، ۰/۳۱ درصد و ۲۹/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. اگرچه مقدار کربن آلی خاک بالا است، اما این افزایش از وجود آلاینده‌های نفتی ناشی می‌شود و ارتباطی با مواد آلی حاصل از بقایای گیاهی و جانوری ندارد. در واقع، مشابه بسیاری از خاک‌های مناطق خشک کشور، میزان واقعی مواد آلی طبیعی پایین است. بنابراین، بخش عمده‌ی کربن آلی اندازه‌گیری شده به ترکیبات هیدروکربنی موجود در خاک مربوط می‌شود و نه به مواد آلی طبیعی. از این رو، میزان جذب عناصر توسط خاک تحت تأثیر مقدار محدود مواد آلی طبیعی قرار نمی‌گیرد (Alipour, 2016).

خطی توابع سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم محاسبه شد (Zhang *et al.*, 2019; Taraba & Bulavova, 2022):

مدل سینتیکی مرتبه اول

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (3)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه هیدروکربن‌های نفتی کل خاک (گرم بر کیلوگرم)، C_t مقدار باقیمانده هیدروکربن‌های نفتی کل خاک (گرم بر کیلوگرم) در زمان t ، t زمان (روز) و k_1 (day^{-1}) ثابت سینتیکی مرتبه اول می‌باشد.

نیمه عمر، زمان مصرف یک ماده برای از دست دادن نصف مقدار آن است. نیمه عمر ($t_{1/2}$) آلاینده‌ها در مدل سینتیکی مرتبه اول با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شده است (HashemiTazangi *et al.*, 2021).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4)$$

مدل سینتیکی مرتبه دوم

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (5)$$

که در آن k_2 ($\text{kg.g}^{-1}.\text{day}^{-1}$) ثابت سینتیکی مرتبه دوم می‌باشد.

نیمه عمر ($t_{1/2}$) آلاینده‌ها در مدل سینتیکی مرتبه دوم با استفاده از رابطه (۵) محاسبه شده است (ChemLibreTexts, 2023).

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} \quad (6)$$

برخلاف مدل مرتبه اول که نیمه‌عمر مستقل از غلظت اولیه (C_0) است در مدل مرتبه دوم مقدار نیمه‌عمر با تغییر C_0 تغییر می‌کند.

تجزیه و تحلیل داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل داده‌ها، از نرم‌افزار R نسخه ۴/۵ استفاده شد. داده‌ها ابتدا از نظر نرمال بودن با آزمون شاپیرو-ویلک بررسی شدند. سپس تجزیه و تحلیل واریانس دوطرفه (Two-

$$1. \%OM = \%OC \times 1.72$$

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه
Table 1. Some physical and chemical properties of studied soil

Parameters	Unit	Soil sample
Soil Texture	-	Loam
Sand	%	51
Silt	%	35
Clay	%	14
F.C	%	28
CEC	Cmol _c .kg ⁻¹	7.4
pH	-	7.5
EC	dS.m ⁻¹	3.4
OC	%	2.93
Total N	%	0.31
Available P	mg.kg ⁻¹	29.7
Available K	mg.kg ⁻¹	213
TPH	mg.kg ⁻¹	24111.7
Microbial respiration	mg CO ₂ .g ⁻¹ day ⁻¹	0.14

ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار WS و SMS به ترتیب ۶۱/۲ و ۲۸/۵ سانتی مول بار بر کیلوگرم است که ۸/۲ و ۳/۸ برابر بیشتر از خاک مورد مطالعه بوده است.

جدول (۲)، برخی خصوصیات بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ تهیه شده را نشان می دهد. مطابق با جدول (۲) مقدار مواد آلی و نیتروژن در هر دو نوع بیوچار بیشتر از خاک بود.

جدول ۲- برخی خصوصیات بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ تهیه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد
Table 2. Some chemical properties of WS and SMS biochar produced under 300 °C

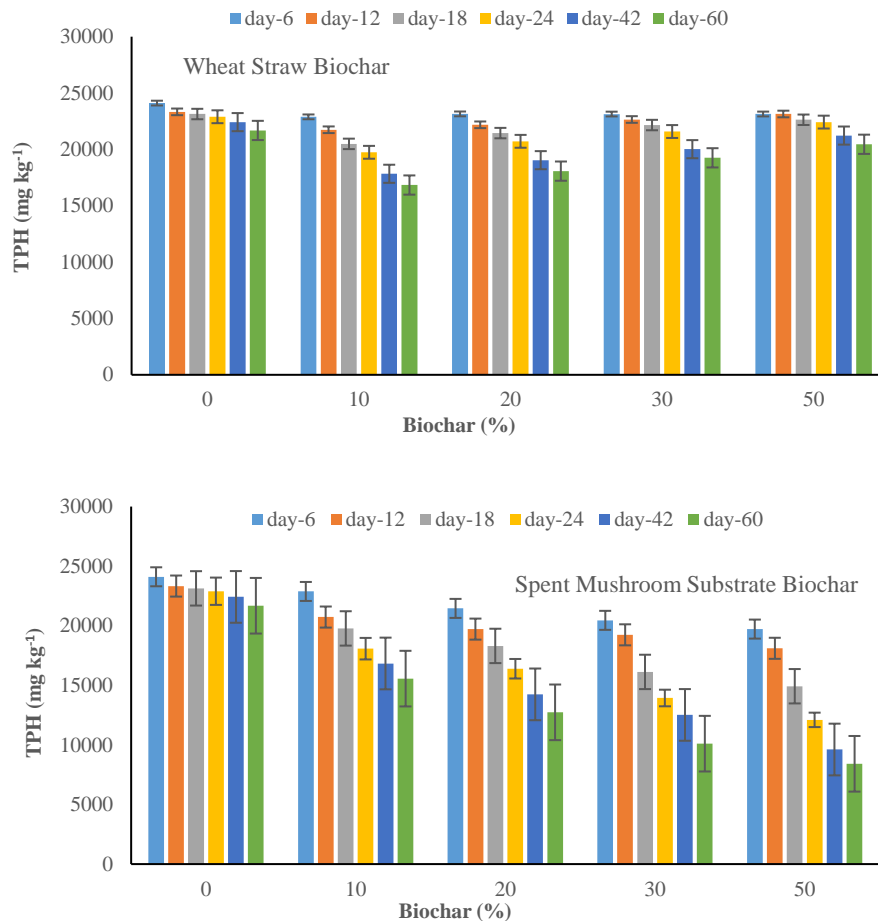
Parameters	Unit	Wheat Straw biochar	Spent Mushroom Substrate biochar
CEC	Cmol _c .kg ⁻¹	61.2	28.5
pH	-	8.5	7.4
EC	dS.m ⁻¹	5.32	7.21
C	%	48.9	23.5
N	%	0.42	1.8

الکتریکی خاک (۳/۴ دسی زیمنس بر متر) نیز می تواند به این دلیل باشد، هر چند منبع اصلی شوری می تواند شوری زمینه باشد.

هیدروکربن های نفتی کل (TPH)

مطابق با داده های ارائه شده در شکل (۱)، روند کاهش غلظت TPH طی دوره ۶۰ روزه انکوباسیون در تمامی تیمارها مشاهده گردید.

ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می تواند جذب بالاتر آلاینده ها و باکتری های خاک را به دنبال داشته باشد. گروه های عاملی قلیایی فراوان روی سطح بیوچار می توانند برهمکنش آبگریز با سلول ها را تضعیف کنند و یک مفصل قوی بین باکتری و ناقل ایجاد کنند (Zhang *et al.*, 2019). با توجه به اینکه نفت خام دارای املاح زیادی است که قبل از فرایند پالایش فرایند شوری زدایی بر روی آن انجام می شود، در صورت نشت نفت خام به خاک احتمال افزایش شوری خاک نیز وجود دارد (AlipourAsadabadi *et al.*, 2016). هدایت

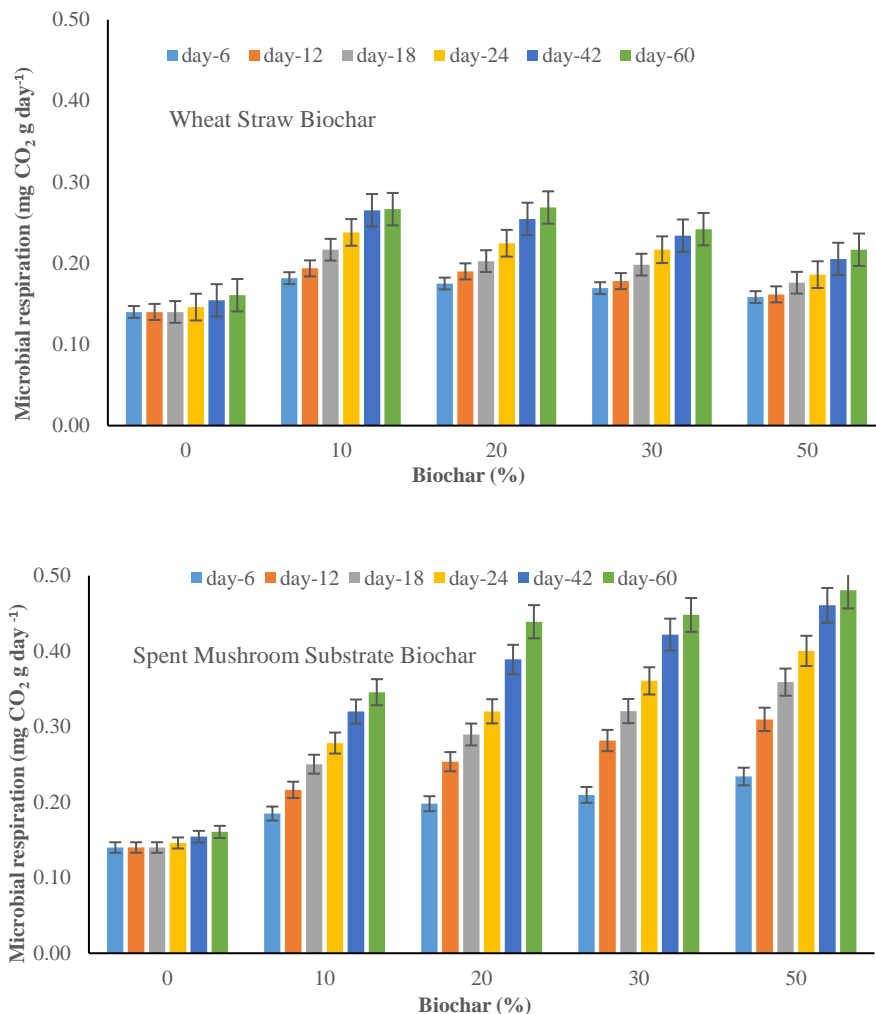


شکل ۱- مقدار هیدروکربن های نفتی کل (میلی گرم در کیلوگرم) طی دوره ۶۰ روز انکوباسیون در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ در خاک آلوده

Figure 1. Amount of total petroleum hydrocarbons (TPH) (mg/kg) during a 60-day incubation period at different levels of WS and SMS biochar application in contaminated soil

بالاتر (۳۰ و ۵۰ درصد) روند کاهش TPH کند شد. این پدیده می‌تواند به دلیل ظرفیت جذب بالای بیوچار WS و تثبیت آلاینده‌ها در منافذ آن باشد، که منجر به کاهش دسترسی زیستی هیدروکربن‌ها برای تجزیه میکروبی می‌شود (Ding *et al.*, 2022). کمترین میزان تجزیه هیدروکربن‌ها در خاک شاهد مشاهده شد.

بیشترین میزان کاهش TPH در تیمارهای حاوی بیوچار SMS، به‌ویژه در سطوح ۳۰ و ۵۰ درصد مشاهده شد. این کاهش قابل توجه احتمالاً ناشی از فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده و آنزیم‌های اکسیداتیو مانند لاکتاز و پراکسیداز موجود در بستر قارچ است (Aiduang *et al.*, 2025). در مقابل، در تیمارهای حاوی بیوچار WS، کاهش TPH در سطوح پایین (۱۰ و ۲۰ درصد) قابل قبول بود، اما در سطوح



شکل ۲- مقدار تنفس میکروبی (میلی گرم CO_2 در گرم خاک در روز) طی دوره ۶۰ روز انکوباسیون در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ در خاک آلوده

Figure 2. Amount of microbial respiration ($mg\ CO_2/g\ day$) during a 60-day incubation period at different levels of WS and SMS biochar application in contaminated soil

بالا کاهش محسوسی داشت، که می‌تواند به دلیل محدودیت دسترسی زیستی کربن و تأثیر منفی بیوچار در مقادیر بالا بر جامعه میکروبی باشد. دینگ و همکاران (Ding *et al.*, 2022)، در مطالعات خود بیان کردند که استفاده از بیوچار WS باعث افزایش معنی دار جمعیت میکروبی و میزان تنفس میکروبی در خاک آلوده به هیدروکربن های نفتی آروماتیک گردید.

نتایج حاکی از افزایش معنی دار جمعیت میکروبی در مقادیر متوسط بیوچار بود و در مقادیر بالاتر استفاده از بیوچار WS افزایش معنی دار مشاهده نشد. همچنین نتایج مطالعات استفاده از بیوچار SWS در حذف TPH از خاکهای آلوده،

در شکل (۲)، روند تغییرات تنفس میکروبی (CO_2) تولید شده (به‌عنوان شاخصی از فعالیت زیستی خاک را نشان می‌دهد. مطابق با نتایج در تیمارهای بیوچار SMS، تنفس میکروبی با افزایش سطوح کاربرد بیوچار، به‌طور معنی‌داری افزایش یافته و در سطح ۵۰ درصد بیشترین مقدار را نشان داد. این افزایش نشان‌دهنده فعالیت شدید میکروبی در حضور بقایای قارچ است که منبع کربن و نیتروژن قابل‌دسترس برای میکروارگانیسم‌ها فراهم می‌کند (Aiduang *et al.*, 2025). در مقابل، تنفس میکروبی در تیمارهای حاوی بیوچار WS در سطوح کاربرد پایین بیوچار، نسبتاً افزایش یافت اما در سطوح

دوره ۶۰ روز انکوباسیون کاهش دادند، که در مقایسه با خاک شاهد به ترتیب ۴۸ و ۵۵ درصد عملکرد بیشتری در کاهش میزان آلاینده‌های نفتی در خاک داشته‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود فعالیت میکروبی از روز صفر تا ۲۴ روز، روند افزایشی سریع-تری داشته است.

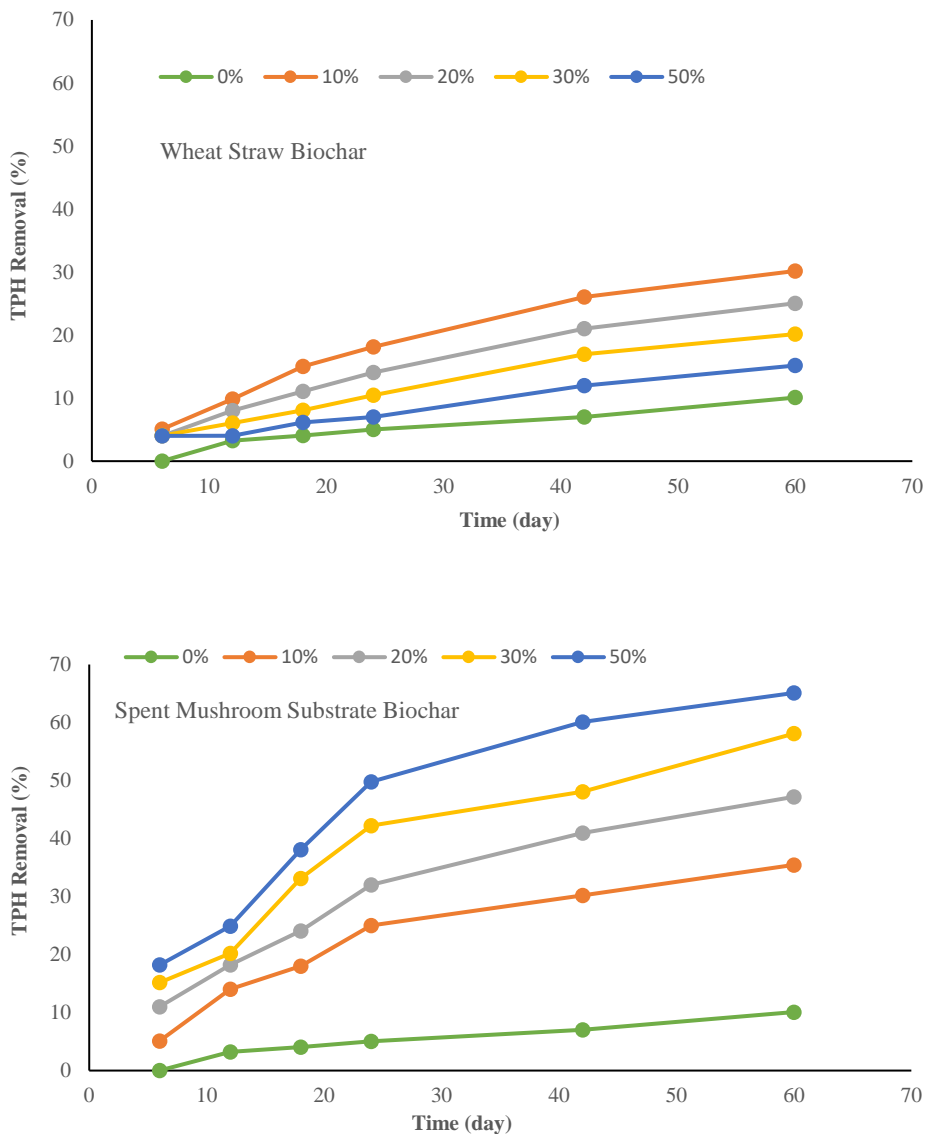
از آنجا که تجزیه هیدروکربن‌ها در شرایط هوایی صورت می‌گیرد، با تامین اکسیژن مورد نیاز از طریق هوادهی می‌توان شرایط تجزیه برای فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک را فراهم کرد. افزایش فعالیت میکروبی خاک با تغییر مقدار بیوپچار ممکن است به دلیل شرایط مطلوب ارائه شده در خاک باشد که باعث افزایش جمعیت و در پی آن فعالیت‌های میکروبی شده است. بنابراین منجر به افزایش تقاضای انرژی (کربن) توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه-گر و در نهایت کاهش TPH در خاک آلوده می‌شود (Chen *et al.*, 2017; HashemiTazangi *et al.*, 2021).

توانایی بالای SMS در فراهم‌سازی محیط‌زیستی مناسب برای تجزیه‌کنندگان آلی به دلیل وجود آنزیم‌های فعال و بقایای آلی قابل دسترس است. کربن ناپایدار آزاد شده از بیوپچار می‌تواند بستر مناسبی برای افزایش متابولیسم میکروبی باشد (Liang *et al.*, 2022).

(2025). افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی مانند بیوپچار، به خاک احتمالاً می‌تواند راهکار مناسبی برای بهبود فعالیت میکروبی و آنزیمی خاک باشد (Sirifi *et al.*, 2021). در تیمارهای حاوی بیوپچار WS در مقادیر ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب ۳۰ و ۲۵ درصد از میزان TPH خاک کاسته شده است، که نسبت

کاهش ۴۵ تا ۷۰ درصد مقدار TPH خاک را بیان می‌کند (Anton-Herrero *et al.*, 2022). SMS به دلیل وجود آنزیم‌های تجزیه‌کننده و دسترسی زیستی بیشتر مواد آلی، تاثیر بیشتری در افزایش تنفس میکروبی و حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک داشته است، تا جایی که تنفس میکروبی نسبت به نمونه شاهد ۲۵۰ درصد افزایش داشته است (Aiduang *et al.*, 2025). مقایسه میزان تجزیه TPH در خاک و تنفس میکروبی در طول ۶۰ روز دوره انکوباسیون نشان داد که بین افزایش تنفس میکروبی و کاهش غلظت TPH در تیمارهای بیوپچار SMS یک رابطه مستقیم وجود دارد؛ به‌طوری‌که تیمارهایی که بیشترین فعالیت زیستی را نشان دادند، بالاترین نرخ تجزیه TPH را نیز داشتند. در مقابل، در تیمارهای بیوپچار WS این همبستگی در سطوح بالا کاهش یافته است. افزایش تنفس میکروبی خاک در اثر کاربرد تیمارهای بیوپچار می‌تواند به دلیل مواد فرار و ترکیبات جذب سطحی شده بر روی سطح بیوپچار باشد، به دلیل این که این ترکیبات می‌توانند به عنوان سوسترای قابل دسترس برای ریزجانداران خاک عمل نموده و سبب افزایش رشد و فعالیت میکروبی در خاک‌های تیمار شده با بیوپچار شوند (Rutigliano *et al.*, 2014).

نتایج ارائه شده در شکل (۳) نشان می‌دهد که کارایی تیمارهای مختلف در حذف TPH بطور معناداری به نوع ماده اصلاح‌کننده و میزان مصرف آن بستگی دارد. تیمارهای حاوی بیوپچار SMS در مقادیر ۳۰ و ۵۰ درصد با بالاترین میزان حذف TPH، به ترتیب ۵۸ و ۶۵ درصد مقدار TPH را در پایان



شکل ۳- درصد حذف هیدروکربن های نفتی کل طی دوره ۶۰ روز انکوباسیون در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ در خاک آلوده

Figure 3. TPH removal (%) during a 60-day incubation period at different levels of WS and SMS biochar application in contaminated soil

برای میکروارگانیزم‌ها را محدود کرده است (Ding *et al.*, 2022). در تحلیل آماری، از آزمون دوعاملی ANOVA برای بررسی اثر نوع و سطح بیوچار بر کاهش آلودگی TPH استفاده شد. سپس برای مقایسه میانگین‌ها، آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ۵ درصد اجرا گردید. نتایج نشان دادند که تیمارها از نظر میانگین TPH تفاوت معنی‌داری دارند.

به نمونه شاهد به ترتیب ۲۰ و ۱۵ درصد عملکرد بالاتری داشته‌اند. در سطح ۵۰ درصد کاربرد بیوچار، کاهش معنی‌داری در حذف هیدروکربن‌های نفتی در خاک نسبت به نمونه شاهد مشاهده نشد. به نظر می‌رسد در این شرایط، ظرفیت بالای جذب سطحی بیوچار (جدول ۲) باعث انباشت آلاینده‌ها در منافذ ساختار آن شده و دسترسی زیستی آن‌ها

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس دوطرفه برای بررسی اثر تیمار بیوپچار، زمان انکوباسیون و اثر متقابل آن‌ها بر غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی و تنفس میکروبی

Table 3. Results of two-way ANOVA for the effects of biochar treatment, incubation time, and their interaction on total petroleum hydrocarbons (TPH) and microbial respiration (MR)

	df	SS (Sum sq)	Ms (Mean Sq)	F	p-value
TPH					
Treatment	8	1.8 E+9	235040697	136265	< 2 E-16***
Time	5	1 E+9	211541439	122641	< 2 E-16***
Treatment × Time (Interaction)	40	2.7 E+8	6899560	4000	< 2 E-16***
Residuals (Error)	126	2.1 E+5	1725	-	-
MR					
Treatment	8	1.07	0.133	3914.6	< 2 E-16***
Time	5	0.46	0.092	2713.9	< 2 E-16***
Treatment × Time (Interaction)	40	0.15	0.003	110.8	< 2 E-16***
Residuals (Error)	126	0.004	0.00003	-	-

***indicates highly significant difference at $p < 0.001$

در مورد تنفس میکروبی (MR)، نتایج نیز الگوی مشابهی را نشان دادند. تیمار بیوپچار اثر بسیار معنی‌داری بر نرخ تنفس میکروبی داشت ($F = 3914.6, p < 0.001$) که حاکی از تأثیر قابل توجه ویژگی‌های بیوشیمیایی بیوپچار بر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک است. اثر زمان نیز ($F = 2713.9, p < 0.001$) نشان داد که فعالیت میکروبی در طول دوره انکوباسیون به طور معنی‌داری تغییر یافته و اغلب با پیشرفت زمان افزایش یافته است، به‌ویژه در تیمارهایی که بیوپچار در سطح مناسب‌تری به کار رفته است. وجود برهم‌کنش قوی بین تیمار و زمان ($F = 110.8, p < 0.001$) نشان می‌دهد که تغییرات زمانی در فعالیت میکروبی وابسته به نوع بیوپچار مورد استفاده بوده است؛ به طوری که برخی از تیمارها موجب تحریک بیشتر فعالیت زیستی در مراحل میانی یا پایانی آزمایش شده‌اند.

در مجموع، این یافته‌ها بیانگر آن است که بیوپچار نه تنها به بهبود فرآیند حذف آلودگی نفتی کمک کرده، بلکه سبب افزایش فعالیت میکروبی در خاک نیز شده است. این امر مؤید نقش دوگانه بیوپچار در بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و تحریک زیست‌فعالیت میکروبی در فرآیند زیست‌پالایی است. به طور کلی، اثرات معنی‌دار مشاهده‌شده در تمامی سطوح آماری ($p < 0.001$) حاکی از پایداری و قدرت بالای

نتایج آنالیز واریانس دوطرفه (جدول ۳)، نشان داد که هر سه عامل مورد بررسی شامل تیمار بیوپچار، زمان انکوباسیون و برهم‌کنش آن‌ها اثر معنی‌داری بر هر دو متغیر غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) و تنفس میکروبی (MR) داشتند. $p < 0.001$ این نتایج بیانگر آن است که نوع و میزان بیوپچار به کار رفته، و همچنین مدت زمان سپری‌شده از آغاز فرآیند اصلاح خاک، به طور چشمگیری بر رفتار و پویایی هر دو شاخص اصلی زیست‌پالایی اثرگذار بوده‌اند. در مورد TPH، اثر بسیار معنی‌دار تیمار ($F = 136265, p < 0.001$) نشان‌دهنده آن است که افزودن بیوپچار در سطوح مختلف توانسته است به شکل قابل توجهی غلظت هیدروکربن‌های نفتی را کاهش دهد. همچنین عامل زمان نیز با مقدار F بالا ($F = 122641, p < 0.001$) نشان داد که کاهش آلودگی در طول دوره انکوباسیون روندی پیوسته و معنی‌دار داشته است. برهم‌کنش معنی‌دار بین تیمار و زمان ($F = 4000, p < 0.001$) نیز بیانگر آن است که کارایی تیمارهای مختلف در حذف TPH در گذر زمان متفاوت بوده است؛ به عبارت دیگر، برخی تیمارهای بیوپچار در مراحل اولیه عملکرد بهتری داشته‌اند، در حالی که برخی دیگر در دوره‌های طولانی‌تر اثربخش‌تر بوده‌اند.

زمان لازم به منظور کاهش و تجزیه آلاینده‌ها در خاک و رسیدن به حد مطلوب آن ضروری است. به همین منظور توابع سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم برای داده‌های تجزیه زیستی TPH مورد استفاده قرار گرفت. جدول (۴) مقادیر ثابت تابع سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم و نیمه عمر آلاینده در خاک در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ را نشان می‌دهد.

اثرات تیمارهای بیوچار در طول زمان است و نشان می‌دهد که استفاده از بیوچار می‌تواند رویکردی مؤثر و پایدار برای پالایش زیستی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی محسوب شود.

سینتیک کاهش آلودگی و نیمه عمر آلاینده‌ها با توجه به زمان بر بودن فرآیند پاکسازی خاک، استفاده از مدل‌های مناسب برای شبیه‌سازی فرآیند و همچنین محاسبه

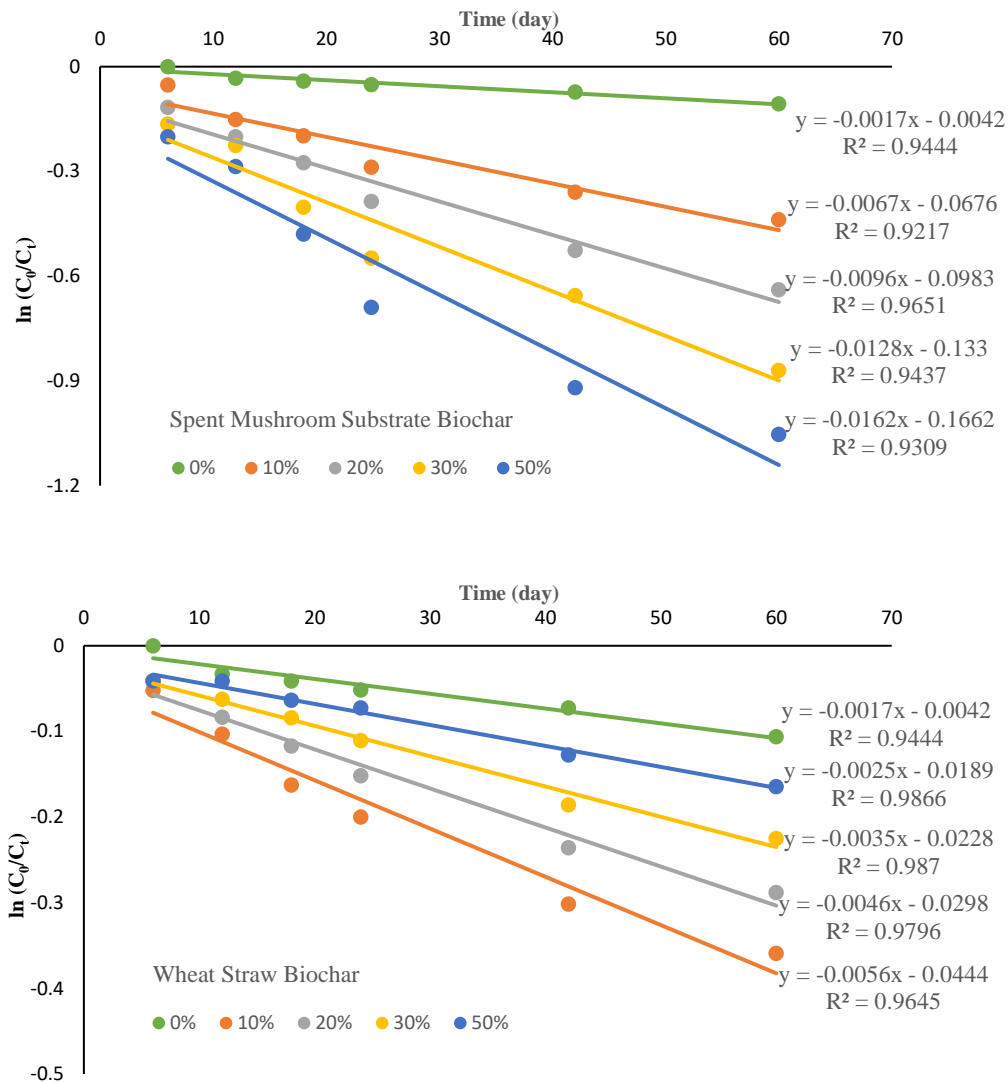
جدول ۴- مقادیر ثابت تابع سینتیک مرتبه اول (k_1) و مرتبه دوم (k_2)، و نیمه عمر زیستی آلاینده ($t_{1/2}$) در خاک در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ

Table 4. First-order (k_1) and second-order (k_2) kinetic function constants and contaminant half-life ($t_{1/2}$) in soil at different levels of WS and SMS biochar application in contaminated soil

	Biochar application levels (g kg ⁻¹)	Wheat Straw Biochar				Spent Mushroom Substrate Biochar			
		R ²	NRMSE	k	t _{1/2} (day)	R ²	NRMSE	k	t _{1/2} (day)
First order kinetic model	0	0.94	0.9	17 E-4	408	0.94	0.9	17 E-4	408
	10	0.96	5	56 E-4	124	0.92	7.8	67 E-4	103
	20	0.97	3.1	46 E-4	151	0.96	10.8	96 E-4	72
	30	0.98	2.5	35 E-4	198	0.94	15.2	128 E-4	54
	50	0.98	1.9	25 E-4	277	0.93	19.3	162 E-4	43
Second order kinetic model	0	0.97	0.8	8 E-8	518	0.95	0.8	8 E-8	518
	10	0.97	2.9	3 E-7	138	0.97	4.2	4 E-7	103
	20	0.98	3.5	2 E-7	207	0.98	5.2	6 E-7	69
	30	0.98	1.2	2 E-7	207	0.97	6.5	9 E-7	46
	50	0.98	2.4	1 E-7	414	0.97	68.5	1 E-6	414

مدل‌های مرتبه اول و مرتبه دوم در سطوح کاربرد پایین بیوچار NRMSE قابل قبولی نشان می‌دهند. اما مدل‌های انتخاب شده قادر به توصیف کمی و معتبر روند کاهش TPH در سطوح بالای کاربرد بیوچار SMS نیستند. با توجه به اینکه مدل مرتبه اول علاوه بر برازش خوب، ساده‌تر بوده و امکان محاسبه مستقیم نیمه عمر را بدون وابستگی به غلظت اولیه فراهم می‌کند، نمودارهای مدل مرتبه اول در مقاله ارائه شده-اند (شکل ۴).

برای ارزیابی کیفیت برازش مدل‌های سینتیک، شاخص NRMSE محاسبه شد. تفسیر NRMSE باید نسبت به مقیاس و واحد داده‌ها انجام شود، نه به صورت عدد مطلق (Hodson, 2022)، چنانچه NRMSE کمتر از حدود ۱۰٪ باشد، برازش مدل خوب و قابل قبول در نظر گرفته می‌شود (Taheri et al., 2025). در مطالعه حاضر مطابق با جدول (۴)، برای تیمارهای WS، هر دو مدل مرتبه اول و مرتبه دوم NRMSE کمتر از ۵٪ و R² بالاتر از ۰/۹۴ داشتند، که نشان‌دهنده برازش قابل قبول است. برای تیمارهای SMS،



شکل ۴- مدل سینتیک درجه اول کاهش هیدروکربن های نفتی کل طی دوره ۶۰ روز آنکوباسیون در سطوح مختلف کاربرد بیوچار کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ در خاک آلوده

Figure 4. First-order kinetic model TPH reduction during a 60-day incubation period at different levels of WS and SMS biochar application in contaminated soil

بر اساس تابع مرتبه اول تایید می کند. همچنین عابدی کوپایی و همکاران (Ghaheri *et al.*, 2014) در بررسی حذف بیولوژیکی نفتی خاک آلوده توسط ری گراس بیان نمودند که سینتیک حذف با مدل مرتبه اول همبستگی بیشتری نسبت به سایر مدل های سینتیکی داشته است.

در تیمارهای حاوی بیوچار SMS، ثابت سرعت تجزیه (k_i) نسبت به سایر تیمارها بیشتر بود. مقادیر k و نیمه عمر تجزیه ($t_{1/2}$) در جدول ۴ ارائه شده است؛ که نشان می دهد که

شکل (۴) روند تغییرات کاهش TPH را طی ۶۰ روز آنکوباسیون در قالب تابع سینتیک مرتبه اول بررسی می کند. ضریب همبستگی (R^2) بالا (۰/۹۲ تا ۰/۹۸) نشان دهنده انطباق مطلوب مدل با داده ها و نرخ تجزیه بالاست. مطابق با شکل (۴) و نتایج بدست آمده برازش مدل در همه تیمارها از نظر آماری معنی دار بوده است. نتایج مدینسکی و ولنتاین (Medinsky & Valentine, 2003)، و ونوسا و همکاران (Venosa *et al.*, 1997) نیز سینتیک تجزیه ترکیبات نفتی را

فراهم‌سازی شرایط مناسب برای رشد و فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده، تجزیه‌ی مؤثرتری از آلاینده‌های نفتی را نسبت به بیوچار کاه و کلش گندم موجب شد. اما نتایج مدل‌سازی سینتیکی کاهش TPH نشان داد که اما مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم، هیچ‌یک قادر به توصیف کمی و معتبر روند کاهش TPH در سطوح بالای کاربرد بیوچار بقایای بستر قارچ نیستند.

نتایج محاسبات ثابت تابع سینتیک نشان داد؛ در ۲۴ روز نخست، نرخ تجزیه به‌ویژه در تیمارهای حاوی بیوچار بستر قارچ بیشینه بود و در ادامه احتمالاً به دلیل کاهش قابلیت دسترسی زیستی آلاینده‌ها و تجمع ترکیبات مقاوم‌تر، سرعت واکنش کاهش یافت. در مجموع، زمان نیمه‌عمر تجزیه زیستی آلاینده‌ها در تیمارهای حاوی بیوچار نسبت به خاک شاهد کاهش یافت که بیانگر کارایی قابل توجه بیوچار در ارتقای پالایش زیستی خاک است.

از آنجا که آزمایش حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و تحت شرایط کنترل شده دما، رطوبت و تهویه انجام شد، تعمیم نتایج به مقیاس مزرعه‌ای نیازمند بررسی‌های تکمیلی است. در شرایط واقعی، عواملی چون شوری، نوسانات دمایی، ساختار خاک، تهویه، نوع گیاه پوششی و هزینه تولید بیوچار می‌توانند بر عملکرد و صرفه اقتصادی این روش اثرگذار باشند. توصیه می‌شود در مطالعات آتی، کارایی این بیوچارها در شرایط مزرعه‌ای و در دوزهای بهینه‌تر (کمتر از ۱۰ تن در هکتار) با لحاظ عوامل اقتصادی و زیست‌محیطی مورد بررسی قرار گیرد تا امکان کاربرد عملی آن در پالایش خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی ارزیابی شود.

بیوچار SMS در سطح ۵۰ درصد بالاترین میزان ثابت سرعت تجزیه زیستی (۰/۰۱۶۲) و کمترین نیمه عمر ۴۳ روز را داشته است. در مورد بیوچار WS بالاترین میزان ثابت سرعت تجزیه زیستی (۰/۰۰۵۶) در سطح ۱۰ درصد با نیمه عمر ۱۲۴ روز بدست آمد.

برای تفکیک کاهش زمینه‌ای از اثرات مرتبط با کاربرد بیوچار، کاهش TPH در خاک شاهد و تیمارها مقایسه شد. در خاک شاهد ثابت سرعت مرتبه اول 0.017 day^{-1} برآورد شد که معادل حذف تقریباً ۹/۷٪ از TPH طی ۶۰ روز است، در حالی که تیمار SMS در ۵۰ گرم بر کیلوگرم دارای 0.162 day^{-1} و حذف تقریبی ۶۲٪ بود. هم‌زمان، تنفس میکروبی در تیمار SMS50 تقریباً ۱۵۵٪ بالاتر از شاهد بود. این اختلاف کمی نشان می‌دهد که گرچه بخشی از کاهش TPH در طول زمان ناشی از فرایندهای طبیعی است، بخش قابل توجه و معناداری از حذف اضافی در تیمارهای دارای بیوچار بهبود یافته و احتمالاً ناشی از تحریک فعالیت میکروبی و افزایش قابلیت دسترسی زیستی آلاینده‌ها توسط بیوچار است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، تأثیر دو نوع بیوچار حاصل از کاه و کلش گندم و بقایای بستر قارچ بر پالایش زیستی خاک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی بررسی شد. نتایج نشان داد که در طی دوره ۶۰ روزه انکوباسیون، کاربرد بیوچارها منجر به افزایش قابل توجه فعالیت میکروبی و کاهش غلظت TPH در مقایسه با خاک شاهد گردید. بیوچار حاصل از بقایای بستر قارچ با

References

- Aiduang, W., Jatuwong, K., Kiatsiroat, T., Kamopas, W., Tiayon, P., Jawana, R., Xayyavong, O., & Lumyong, S. (2025). Spent mushroom substrate-derived biochar and its applications in modern agricultural systems: An extensive overview. *Life*, 15, 317.
- AlipourAsadabadi, Z., Malekian, M., & Soleimani, M. (2016). Contamination by petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils of five oil refineries. *Soil and Water Conservation Research*, 23(1), 273–284. (in Persian)
- Anderson, J. P. E., Page, A. L., Miller, R. H., & Keeney, D. R. (1982). Soil respiration. In A. L. Page (Ed.), *Methods of soil analysis, part 2* (2nd ed., pp. 831–871). ASA and SSSA.
- Anton-Herrero, R., Garcia-Delgado, C., Baena, N., Mayans, B., Delgado-Moreno, L., & Eymar, E. (2022). Assessment of different spent mushroom substrates to bioremediate soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Applied Sciences*, 12, 7720.

- Anyakora, C., Ehianeta, T., & Umukoro, O. (2013). Heavy metal levels in soil samples from highly industrialized of Lagos environment. *Environmental Science Technology Journal*, 7, 917–924.
- Asgari, A., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasser, S., Dehghani, M. H., Nazmara, S., & Yaghmaeian, K. (2017). Biodegradation of total petroleum hydrocarbons from acidic sludge produced by re-refinery industries of waste oil using in-vessel composting. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 15(3).
- Bahmani, F., Ataei, S. A., & Mikaili, M. A. (2018). The effect of moisture content variation on the bioremediation of hydrocarbon contaminated soils: Modeling and experimental investigation. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 5, 236.
- Beheshti, M., & Alikhani, H. (2016). Quality variations of biochar generated from wheat straw during slow pyrolysis process at different temperatures. *Agricultural Science and Sustainable Production*, 26(2), 190–201. (in Persian)
- Besaltpour, A. A., Hajabbasi, M. A., Khoshgoftarmanesh, A. M., & Atyuni, M. (2008). Remediation of petroleum contaminated soils around the Tehran oil refinery phytostimulation method. *Journal of Agriculture Resources*, 15(4), 22–35. (in Persian)
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266(1), 141–166.
- Bremner, J. M., & Mulvaney, C. (1982). Nitrogen—total. In A. L. Page (Ed.), *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties* (pp. 595–624). ASA and SSSA.
- Cassel, D., & Nielsen, D. (1986). Field capacity and available water capacity. In *Methods of soil analysis: Part 1 physical and mineralogical methods* (pp. 901–926). ASA and SSSA.
- Chan, K. Y., & Xu, N. D. (2009). Biochar: Nutrient properties and their enhancement. In J. Lehmann & S. Joseph (Eds.), *Biochar for environmental management: Science and technology* (pp. 67–84). Earthscan.
- ChemLibreTexts. (2023, June 28). Half-lives—Second-order kinetics. *Chemistry LibreTexts*.
- Chen, C. H., Whang, L. M., Pan, C. L., Yang, C. L., & Liu, P. W. G. (2017). Immobilization of diesel-degrading consortia for bioremediation of diesel-contaminated groundwater and seawater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 124, 62–72.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Malo, D. D., & Julson, J. L. (2014). Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60(3), 393–404.
- Ding, C., Gan, Y., Luo, J., & Cui, Y. (2022). Wheat straw biochar and its performance in treatment of phenanthrene containing water and microbial remediation of phenanthrene contaminated soil. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 1039603.
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. In *Methods of soil analysis: Part 1 physical and mineralogical methods* (pp. 383–411). ASA and SSSA.
- Ghaheri, E., Eslamian, S. S., Hosseini, H., & AbediKoupai, J. (2014). Investigation the kinetic models of biologic removal of petroleum contaminated soil around oil pipeline using ryegrass. *Journal of Water & Wastewater*, 25(1), 62–68. (in Persian)
- HashemiTazangi, M., Ebrahimi, S., GhorbaniNasrabadi, R., & MovaheddiNaeni, S. A. (2021). Assessment of TPH attenuation during remediation of gasoil-contaminated soil using active carbon modifier in pilot study. *Soil and Water Conservation Research*, 28(1), 183–200. (in Persian)
- Helmke, P. A., & Sparks, D. L. (1996). Lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. In *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods* (pp. 551–574). ASA and SSSA.
- Hodson, T. O. (2022). Root-mean-square error (RMSE) or mean absolute error (MAE): When to use them or not. *Geoscientific Model Development*, 15, 5481–5487.
- Huang, X. D., Alawi, Y. E., Gurska, J., Glick, B. R., & Greenberg, B. M. (2005). A multiprocessor phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soil. *Microchemical Journal*, 81, 139–147.

- Hutchinson, S. L., Schwab, A. P., & Banks, M. K. (2001). Phytoremediation of aged petroleum sludge: Effect of irrigation techniques and scheduling. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1516–1522.
- Jin, H. (2010). Characterization of microbial life colonizing biochar and biochar-amended soils [Doctoral dissertation, Cornell University].
- Joseph, S., & Lehmann, J. (2009). *Biochar for environmental management: Science and technology*. Earthscan.
- Kamath, R., Rentz, J. A., Schnoor, J. L., & Alvarez, P. J. J. (2004). Phytoremediation of hydrocarbon-contaminated soils: Principles and application. In *Petroleum biotechnology: Development and perspectives* (pp. 447–478). Elsevier. (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 151)
- Karimzadegan, H., & Kianous, A. (2021). The effect of strategic management on minimizing the pollution of oil refinery (a case study on Tehran oil refinery). *Journal of Environmental Science and Technology*, 23(3). (in Persian)
- Kasozi, G. N., Zimmerman, A. R., Nkedi-Kizza, P., & Gao, B. (2010). Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6189–6195.
- Kim, K. H., Kim, J. Y., Cho, T. S., & Choi, J. W. (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine. *Bioresource Technology*, 118, 158–162.
- Krishna, A., & Govil, P. (2007). Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124, 263–275.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for environmental management: Science, technology and implementation* (2nd ed.). Routledge.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836.
- Lehmann, J., Hansel, C. M., Kaiser, C., Kleber, M., Maher, K., Manzoni, S., Nunan, N., Reichstein, M., Schimel, J. P., Torn, M. S., Wieder, W. R., & Knabner, I. K. (2020). Persistence of soil organic carbon caused by functional complexity. *Nature Geoscience*, 13, 529–534.
- Liang, J., Wu, Z., & Teng, T. (2021). Biochar prepared from Fe-rich sludge as suitable microbial carriers for facilitating biodegradation of phenanthrene in soil. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(7), 2014–2021.
- Margesin, R., Zimmerbauer, R., & Schinner, F. (2000). Monitoring of bioremediation by soil biological activities. *Chemosphere*, 40, 339–346.
- Medinsky, M. A., & Valentine, J. L. (2003). Toxicokinetics. In C. D. Klassen & J. B. Watkins III (Eds.), *Essentials of toxicology*. McGraw-Hill.
- Mohsenzadeh, S., Keshtvarz, M. R., Mohsenzadeh, M., Nazari, M., Poorbagheri, M., & Atashdehghan. (2023). Treatment of contaminated soil to petroleum hydrocarbons with Vetiver phytoremediation. *Journal of Environmental Sciences Studies*, 8(1), 6084–6091. (in Persian)
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods* (Vol. 5). ASA and SSSA.
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Kinyangi, J., Smernik, R., Riha, S. J., & Engelhard, M. (2009). Long-term black carbon dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry*, 89(3), 295–308.
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (Circular No. 939). U.S. Department of Agriculture.
- Page, A. L. (Ed.). (1982). *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*. ASA and SSSA.
- Park, J. H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., & Chung, J. W. (2011). Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 549–574.

- Rhoades, J. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods* (pp. 417–435). ASA and SSSA.
- Rowell, D. L. (1994). *Soil science: Methods and applications*. Longman Scientific and Technical.
- Rutigliano, F. A., Romano, M., Marzaioli, R., Baglivo, I., Baronti, S., Miglietta, F., & Castaldi, S. (2014). Effect of biochar addition on soil microbial community in a wheat crop. *European Journal of Soil Biology*, 60, 9–15.
- SeyedAlikhani, S., Shorafa, M., Tavassoli, A., & Ebrahimi, S. S. (2011). The effect of plants growth at different densities on soil petroleum hydrocarbons remediation. *Journal of Water and Soil*, 25(5), 961–970. (in Persian)
- Sirifi, I., Werner, S., Heinze, S., Saba, C. K., Lawson, I. Y., & Marschner, B. (2021). Short-term effect of biochar on microbial biomass, respiration and enzymatic activities in wastewater irrigated soils in urban agroecosystems of the West African savannah. *Agronomy*, 11(2), 271.
- Skopp, J., Jawson, M. D., & Doran, J. W. (1990). Steady-state aerobic microbial activity as a function of soil water content. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1619–1625.
- Tag, A. T., Duman, G., Ucar, S., & Yanik, J. (2016). Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 200–206.
- Taheri, M., Bigdeli, M., Imanian, H., & Mohammadian, A. (2025). An overview of machine learning methods for soil moisture estimation. *Water*, 17(11), 1638.
- Taraba, B., & Bulavova, P. (2022). Second or pseudo-second-order model for adsorption kinetics? *Separation Science and Technology*, 57(10), 1558–1562.
- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. In *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods* (pp. 475–490). ASA and SSSA.
- Tsang, D. C., Zhou, F., Zhang, W., & Qiu, R. (2016). Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. *Chemosphere*, 149, 263–271.
- Vaccari, F., Baronti, S., Lugato, E., Genesio, L., Castaldi, S., Fornasier, F., & Miglietta, F. (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy*, 34, 231–238.
- Venosa, A. D., Suidan, M. T., King, D., & Wrenn, B. A. (1997). Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 18, 131–139.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils: A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions (EUR 24099).
- Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., & Chen, Y. (2007). The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67, 75–81.
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., & Gao, B. (2019). Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 232, 8–21.
- Yuan, J. H., Xu, R. K., & Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102(3), 3488–3497.
- Zhang, B., Matchinski, E. J., Chen, B., Ye, X., Jing, L., & Lee, K. (2019). Marine oil spills—Oil pollution, sources and effects. In *World seas: An environmental evaluation* (pp. 391–406).
- Zhang, B., Zhang, L., & Zhang, X. (2019). Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by petroleum degrading bacteria immobilized on biochar. *RSC Advances*, 9, 5304.
- Zhang, W., Ren, X., He, J., Zhang, Q., Qiu, C., & Fan, B. (2019). Application of natural mixed bacteria immobilized carriers to different kinds of organic wastewater treatment and microbial community comparison. *Journal of Hazardous Materials*, 377, 113–123.