Water and Soil Management and Modeling

Online ISSN: 2783 - 2546

The effect of biochar-modified layered double hydroxide (LDH) on uptake of heavy metals from landfill leachate and industrial wastewater by basil plant

Seyed Mostafa Emadi [1*], Mohammad Ali Bahmanyar [2], Seyed Mostafa Emadi Baladehi [3]

[1] Associate Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agriculture Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
[2] Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agriculture Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
[3] Former M.Sc. Student, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agriculture Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

Extended Abstract

Introduction

The increasing use of effluents for irrigation, particularly in regions facing water scarcity, poses a substantial threat to agricultural sustainability due to the high level of heavy metals. These metals can accumulate in soil and plants, posing risks to food safety and human health. To address this issue, researchers have explored various remediation techniques, including the use of layered double hydroxides (LDHs). The LDHs can potentially capture the heavy metals through multiple mechanisms. These include ion exchange, where positively charged layers attract and bind negatively charged metal ions. Surface complexation involves the formation of complexes between metal ions and hydroxyl groups on the LDH surface. The intercalation allows larger metal ions to enter the interlayer space and interact with anions. In addition, the precipitation of metal hydroxides within the interlayer space can further immobilize heavy metals. These mechanisms, acting synergistically, contribute to the remarkable adsorption capabilities of LDHs for heavy metal removal. However, the efficiency of LDHs can be further enhanced by incorporating biochar into their structure. Biochar, a carbonaceous material produced from the pyrolysis of biomass, possesses a high surface area and porosity, enhancing the adsorption capacity of LDHs. The combination of LDHs and biochar (BCLDH) creates a synergistic effect, resulting in a more efficient and sustainable remediation approach. Therefore, the aim of this study is to investigate the effect of LDH and BCLDH on reducing the uptake of some heavy metals, including lead, cadmium, nickel, and zinc, in basil plants during irrigation with landfill leachate and industrial wastewater.

Materials and Methods

The LDH and BCLDH were synthesized using the co-precipitation method. The landfill leachate was sampled from the Sari landfill site, and the industrial wastewater was collected from Sari Industrial Park No. 1. A split-plot design with 3 replications was used for this study, where the main factor was the type of irrigation water, including two types: landfill leachate and industrial wastewater. The sub-factor consisted of treatments with LDH and BCLDH amendments, arranged in a completely randomized design with 7 treatments as follows: 1- Control, 2- LDH 0.25%, 3- LDH 0.5%, 4- LDH 1%, 5- BCLDH 0.25%, 6- BCLDH 0.5%, and 7- BCLDH 1%. After mixing various amounts of LDH and BCLDH with 6 kg of dry soil, 10 basil seeds were planted in each pot. The irrigation method was based on weight loss, meaning that before planting the seeds, the pots were first saturated with tap water according to their pore volume, and the weight of each pot after draining excess water was recorded as the initial weight. Two weeks after seed germination, irrigation with landfill leachate and industrial wastewater was conducted over 8 weeks based on the plants' evapotranspiration and the reduction in pot weight (after reducing the available water up to 75%). Finally, after harvesting the plants, the levels of heavy metals in the soil and plants were measured.

Results and Discussion

The results indicated an increase in soil pH up to 7.8 following the application of 1% BCLDH, probably due to the effective role of biochar in raising soil pH. Moreover, the results showed that the LDH and BCLDH amendments in irrigation with industrial wastewater had no significant effect on the levels of heavy metals in the soil and the basil in the roots/shoots. In contrast, the application of LDH and BCLDH during irrigation with landfill leachate successfully minimized the metal levels in the soil and plant organs, with a BCLDH 1% showing the best performance. The lowest concentrations of lead, cadmium, and nickel in the soils were measured in the BCLDH 1% treatment, with values of 2.44, 0.18, and 1.64 mg/kg, respectively. Moreover, this treatment in landfill leachate

Water and Soil Management and Modeling

Online ISSN: 2783 - 2546

irrigation reduced the concentrations of lead, nickel, and zinc in the shoots by 75.5%, 62%, and 36.4%, respectively. This effect is attributed to the clear role of LDH and its contribution in increasing soil pH, cation exchange, electrostatic adsorption, and the precipitation of metals into insoluble compounds in the soil. In addition, the modification of LDH with biochar improved its structure, increased its surface area, and enhanced its porosity, thereby reducing pore diameter. This led to the increased surface adsorption capacity, enhanced electrostatic adsorption, and more effective removal of heavy metals, which reached its peak in the BCLDH 1% treatment.

Conclusion

The present study focused on the beneficial role of LDH and BCLDH amendments in reducing the uptake of heavy metals (lead, cadmium, nickel, and zinc) by basil plants under irrigation with landfill leachate and industrial wastewater. The results do not support the hypothesis of use of these amendments for industrial wastewater irrigation, which is likely due to the inefficiency of amendments at low concentrations of heavy metals. On the other hand, the results demonstrated the high efficiency of BCLDH in reducing the uptake of heavy metals by basil during landfill leachate irrigation. The lowest levels of heavy metals were observed in the BCLDH 1% treatment in soil, roots, and shoots. This outcome highlights the successful synthesis of biochar onto LDH, which improved the structure and increased the metal adsorption capacity of BCLDH. In addition, the BCLDH 1% treatment increased soil pH, electrostatic adsorption, and cation exchange, thereby reducing metal uptake by basil. Given that the uncontrolled use of effluents may lead to excessive accumulation of metals in the edible parts of plants and heightened concerns about human health, the application of BCLDH emerges as an effective approach for significantly improving plant performance and reducing heavy metal uptake and its associated consequences. However, before making the final recommendations, further studies should be conducted at the field scale, over multiple years, and using different plant species to ensure the effective and reliable outcomes.

Keywords: Layered double hydroxide, Lead, Vegetables, Landfill leachate, Biochar, Soil acidity

Article Type: Research Article

Acknowledgement

This article is derived from the research project with the code 17-1402-01, approved in the 234th meeting of the Research and Technology Council of Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University. The authors hereby express their sincere gratitude to the University's Research Affairs Office.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.

Data Availability Statement

All information and results are presented in the text of the article.

Authors' contribution

Seyed Mostafa Emadi: Writing original draft preparation, Conceptualization, performing software and statistical analysis, Control results and data; **Mohammad Ali Bahmanyar**: Supervision, Manuscript editing; **Seyed Mostafa Emadi Baladehi**: Conducting experiments and greenhouse management, Manuscript editing

*Corresponding Author, E-mail: mostafaemadi@gmail.com

Citation: Emadi, S.M., Bahmanyar, M.A., & Emadi Baladehi, S.M. (2025). The effect of biochar-modified layered double hydroxide (LDH) on uptake of heavy metals from landfill leachate and industrial wastewater by basil plant. *Water and Soil Management and Modeling,*5(1),51-68.

doi: 10.22098/mmws.2024.15824.1497

Received: 12 September 2024, Received in revised form: 03 November 2024, Accepted: 04 November 2024, Published online: 22 June 2025

Water and Soil Management and Modeling, Year 2025, Vol. 5, No. 1, pp,51-68.

Publisher: University of Mohaghegh Ardabili

© Author(s)

مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۲۵٤٦

تأثیر هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای (LDH) اصلاح شده با بایوچار بر جذب فلزات سنگین شیرابهٔ محل دفن پسماند و فاضلاب صنعتی توسط گیاه ریحان

سید مصطفی عمادی[۱*]، محمد علی بهمنیار[۲]، سید مصطفی عمادی بالادهی[۳]

[۱] دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

[۲] استاد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

[۳] دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

چکیده

آلودگی فلزات سنگین به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین معضلات محیط زیستی عصر کنونی مطرح است. ورود این فلزات به بدن انسان عمدتاً از طریق مصرف مواد غذایی و سبزیجات آلوده به فلزات صورت می‌گیرد. بنابراین، لازم است با به‌کارگیری روش‌های مقرون به‌صرفه و آسان، آلودگی‌های خاک شناسایی و رفع شوند تا از انتقال این عناصر به زنجیره غذایی جلوگیری شود. هدف از این تحقیق نیز بررسی اثر هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای اصلاح‌نشده (LDH) و اصلاح‌شده با بایوچار (BCLDH) بر جذب فلزات سنگین سرب، کادمیوم، نیکل و روی توسط ریحان در طی آبیاری با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی تصفیه‌نشده بود. طرح آماری مورد استفاده اسپلیت پلات در طرح پایه کاملاً تصادفی بوده که فاکتور اصلی نوع آب آبیاری (شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی) بوده و فاکتور فرعی نیز اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH در سه سطح ۰/۲۵ درصد، ۰/۵ درصد و ۱ درصد بوده‌اند. نتایج نشان داد اصلاح‌کننده‌های فوق سبب افزایش pH خاک تا ۷/۸ واحد در بیش‌ترین مقدار شد. هم‌چنین کاهش میزان فلزات سنگین سرب، کادمیوم و نیکل در خاک، سرب نیکل و روی در ریشه و اندام هوایی در ریحان آبیاری شده با شیرابهٔ پسماند مشاهده شد. به این ترتیب بیش‌ترین میزان کاهش فلزات در اندام هوایی در آبیاری شیرابهٔ پسماند در تیمار یک درصد BCLDH رخ داد که به‌ترتیب کاهش ۷۵/۵ درصد، ۶۲ درصد و ۴/ درصد سرب، نیکل و روی را منجر شد. اما اصلاح‌کننده‌های استفاده شده در آبیاری فاضلاب صنعتی کارایی نداشتند که نشان‌دهندهٔ این موضوع است که این نانو مواد در آلودگی پایین بازدهی مطلوب ندارند. براساس نتایج بدست آمده، کاربرد BCLDH به‌دلیل کارایی بالاتر در کاهش جذب فلزات سنگین برای رشد ایمن‌تر سبزیجات در طی آبیاری با آب‌های نامتعارف پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای، سرب، سبزیجات، شیرابهٔ محل دفن پسماند، زغال زیستی، اسیدیتهٔ خاک

نوع مقاله: پژوهشی

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mostafaemadi@gmail.com

استناد: عمادی، سید مصطفی، بهمنیار، محمد علی و عمادی بالادهی، سید مصطفی (۱۴۰۳). تأثیر هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای (LDH) اصلاح شده با بایوچار بر جذب فلزات سنگین شیرابهٔ محل دفن پسماند و فاضلاب صنعتی توسط گیاه ریحان. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۵(۲)، ۵۱-۶۸.
doi: 10.22098/mmws.2024.15824.1497

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۲، تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۸/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۴، تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۴/۰۱

مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک، سال ۱۴۰۴، دوره ۵، شماره ۲، صفحه ۵۱ تا ۶۸

ناشر: دانشگاه محقق اردبیلی

© نویسندگان

۱- مقدمه

ریحان (*Ocimum basilicum* L.) که از تیرهٔ نعناعیان بوده یکی از مهم‌ترین گیاهان باغی و هم‌چنین به‌عنوان یک گیاه دارویی ارزشمند در طب سنتی محسوب می‌شود (Shahrajabian et al., 2020). اما به‌طور فزاینده در سال‌های اخیر کمبود آب شیرین تبدیل به یکی از جدی‌ترین مشکلات و موانع پیش روی دنیا در کشت چنین محصولاتی به‌ویژه در مناطق خشک و نیمه‌خشک نظیر ایران شده است (Khorsandi et al., 2023). در همین حال برآوردها نشان می‌دهد تا سال ۲۰۵۰ بیش از دو سوم جمعیت جهان در مناطقی زندگی می‌کنند که نگرانی کمبود آب را خواهند داشت و عواملی مانند تغییرات اقلیمی و مدیریت نامناسب می‌تواند سبب تشدید این کمبود شود (UNESCO, 2020). از طرف دیگر ازدیاد بی‌رویهٔ جمعیت باعث رشد کشاورزی و افزایش سطح زیر کشت برای حفظ امنیت غذایی شده است که علی‌رغم کاهش دسترسی به آب، بیش از ۷۰ درصد منابع آب شیرین صرف کشاورزی و آبیاری می‌شود (Maghrebi et al., 2020). بنابراین، تمایل برای به کارگیری منابع جایگزین مانند انواع آب‌های نامتعارف مخصوصاً در کشورهای درحال توسعه، روز به روز در حال افزایش است (Ait-Mouheb et al., 2022).

اگرچه آب‌های نامتعارف مختلف نظیر شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی به‌دلیل دارا بودن ترکیبات آلی و عناصر ارزشمند می‌توانند در شرایط خاص موجب افزایش حاصلخیزی خاک و به‌تبع آن بهبود رشد گیاهان شوند اما به‌دلیل وجود فلزات سنگین تهدیدی جهت رشد ایمن محصولات و آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شوند (Singh, 2021; Emadi Baladehi, 2024). البته سطح آلایندگی با توجه به ویژگی‌های آب‌های نامتعارف و خاک (بافت خاک، مادهٔ آلی، CEC و pH) متغیر خواهد بود (Bialowiec and Randerson, 2010). گیاهان رشد یافته در این خاک‌ها ممکن است توسط ریشه، فلزات را جذب و تجمع دهند و سپس آن‌ها را به اندام‌های هوایی و بخش‌های خوراکی انتقال دهند به‌طوری که از میزان مجاز آن در گیاه نیز فراتر رود (Waheed et al., 2019). مطالعات متعددی افزایش جذب فلزات سنگین در گیاهان را در پی آبیاری با آب‌های نامتعارف مختلف بررسی کردند (Hussain et al., 2013; Carlos et al., 2017). به‌طور مثال، جذب فلزات سنگین پس از آبیاری با فاضلاب شهری در خاک‌هایی با بافت مختلف در اسفناج، کاهو، گل کلم و بادمجان توسط Ahmad et al. (2021) گزارش شد. Akoto et al. (2015) نیز مقادیری حتی بالاتر از مقادیر مجاز FAO/WHO برای فلزات سنگینی نظیر کادمیوم، نیکل، کروم، روی، سرب و مس را در کاهو رشد یافته در خاک آبیاری‌شده با فاضلاب تصفیه نشده اندازه‌گیری کردند. اگرچه تصفیهٔ آب‌های نامتعارف به‌عنوان گزینهٔ مطلوب برای اکوسیستم و کشت پایدار محصولات در نظر گرفته می‌شود اما به‌دلیل هزینهٔ بالا و هم‌چنین برنامه‌ریزی نادرست و فقدان مدیریت، یک چالش بزرگ در کشورهای درحال توسعه محسوب می‌شود (Abegunrin et al., 2016). از این رو استفاده از روش‌های جایگزین مانند کاربرد خاکی اصلاح‌کننده‌های مختلف می‌تواند ضمن جلوگیری از آثار سوء آبیاری آب‌های نامتعارف نظیر افزایش غلظت فلزات سنگین در بخش خوراکی و تشدید نگرانی‌ها در خصوص سلامت انسان، بهبود عملکرد گیاه را نیز شامل شود.

در این شرایط هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای (Layered double hydroxide (LDH)) به‌عنوان نانوذرات معدنی دو بعدی و یک مادهٔ پایدار و دارای خواص چندگانه، توجه بسیاری را در سال‌های اخیر از بخش کشاورزی به خود جلب کرده‌است (Singha Roy et al., 2022). ویژگی‌های منحصر به فرد LDH مانند اسیدیته و قلیائیت، قابلیت تنظیم ترکیب شیمیایی، پایداری حرارتی و سازگاری محیط زیستی جهت افزایش عملکرد محصول و هم‌چنین یک جاذب با کارایی بالا برای کاهش آلودگی‌های مختلف نظیر فلزات سنگین، بسیار مفید است (Benício et al., 2016). رابطهٔ کلی LDH به‌صورت $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ تعریف می‌شود که در آن، M^{2+} و M^{3+} کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون بین لایه‌ای برای جبران بار و x نیز نسبت مولی $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ بین کاتیون‌ها است (Buates and Imai, 2021).

LDHها می‌توانند به‌طور فعال با آلاینده‌های محیط زیستی از طریق طیف وسیعی از مکانیسم‌ها از جمله جذب سطحی، تبادل یونی در فضای بین لایه‌ای، رسوب، تخریب و کاهش (احیا)، بسته به نوع آلاینده‌ها و ویژگی‌های مواد سازندهٔ LDH تعامل داشته باشند. با وجود تحقیقات اندک، LDHها به‌دلیل توانایی عالی آن‌ها برای ناپویاسازی یا تخریب آلاینده‌ها، پتانسیل خوبی را برای اصلاح خاک و کاهش دسترسی فلزات سنگین به گیاهان نشان می‌دهند (Zhao et al., 2021). هم‌چنین با توجه به ساختار LDH می‌توان آن را با ترکیبات مختلفی نظیر بایوچار اصلاح کرد (BCLDH) و این گونه کارایی آن را بهبود بخشید. بایوچار نه تنها به‌عنوان یک ترسیب کنندهٔ ایده‌آل کربن شناخته می‌شود، بلکه به‌دلیل متخلخل بودن، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا با تأثیر بر pH می‌تواند فلزات سنگین را در خاک رسوب داده و یا بر روی سطوح خود جذب کند (Natasha et al., 2022). به‌عنوان نمونه Liang et al. (2023) در پژوهشی بر بررسی نقش LDH کلسیم-آهن اصلاح شده با بایوچار ذرت در بی‌تحرک‌سازی خاک آلوده به فلزات سنگین دریافتند این ماده با تأثیر بر افزایش pH خاک و

مکانیسم‌هایی نظیر برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل کاتیونی توانست میزان فلزات را در خاک کاهش دهد. Qin et al. (2024) نیز بیان کردند LDH اصلاح‌شده با بایوچار ضمن افزایش pH خاک و کاهش اشکال محلول فلزات سنگین در خاک، سبب کاهش دسترسی فلزات به گیاه و بهبود رشد آن شدند.

با این حال به‌دلیل نوظهور بودن ترکیبات LDH، تحقیقات بسیار اندکی بر روی نقش آن در کاهش جذب فلزات توسط گیاهان صورت گرفته و اکثر مطالعات گذشته بر خاک‌های آلوده به فلزات سنگین و یا کارایی کندرها بودن LDH متمرکز بوده است و هیچ تحقیقی بر نقش LDH یا BCLDH در طی آبیاری با آب‌های نامتعارف مختلف صورت نگرفته است. از این رو، در این مطالعه اثر LDH و BCLDH بر جذب برخی فلزات سنگین شامل سرب، کادمیوم، نیکل و روی در گیاه ریحان در طی آبیاری با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- نمونه‌برداری و آنالیز شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی

شیرابهٔ پسماند شهری مورد استفاده در این آزمایش از مرکز دفن پسماند ساری، واقع در کمربندی جنوبی شهرستان ساری (Zone 39S, X=720198.02, Y=4045429.99) نمونه‌برداری شد که در سال ۱۴۰۰ به‌عنوان مرکز دفن پسماند اصلی شهرستان ساری فعالیت خود را آغاز کرد. هم‌چنین فاضلاب صنعتی نیز از شهرک صنعتی شماره ۱ ساری (شهید سید مصطفی خمینی) نمونه‌برداری شد. خصوصیات فیزیکوشیمیایی شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی استفاده شده جهت آبیاری شامل pH، EC، فسفر کل، نیتروژن کل، برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها و فلزات سنگین طبق روش انجمن بهداشت عمومی آمریکا (APHA, 2005; APHA, 2012) اندازه‌گیری شدند (جدول ۱).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکو-شیمیایی شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی مورد استفاده

Table 1- Some physicochemical properties of employed landfill leachate and industrial wastewater

پارامتر	واحد	شیرابهٔ پسماند	فاضلاب صنعتی	استاندارد آب آبیاری*
pH	–	7.7	7.6	6.5-8
EC	dS/m	6.21	3.67	<0.7
نیتروژن کل	mg/L	183	26.2	-
فسفر	mg/L	12.1	18.5	-
پتاسیم	mg/L	740	32	-
منیزیم	mg/L	160	132	-
کلسیم	mg/L	260	200	-
سدیم	mg/L	1120	820	-
کلر	mg/L	2977.8	2268.8	-
روی	mg/L	2.6	0.77	2.00
سرب	mg/L	2.19	0.25	5.00
کادمیوم	mg/L	0.12	0.09	0.01
نیکل	mg/L	1.68	0.17	0.20

*استاندارد فائو برای میزان فلزات سنگین آب آبیاری (FAO, 2014).

FAO standard for heavy metals content in irrigation water (FAO, 2014).

۲-۲- نمونه‌برداری و آنالیز خاک

خاک تهیه شده از لایهٔ سطحی مزرعهٔ آموزشی دانشگاه ابتدا در شرایط محیطی هوا خشک شده و جهت تعیین مشخصات نیز ابتدا از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد و اندازه‌گیری‌های زیر انجام شد: تعیین بافت خاک با روش هیدرومتری (Gee and Buader, 1986)، pH در گل اشباع و عصارهٔ ۱:۱ و قرائت با استفاده از دستگاه pH متر (JENWAY 3520)، EC در عصارهٔ گل اشباع و قرائت توسط دستگاه EC متر (JENWAY 4510)، کربن آلی به روش والکی بلک (Nelson and Sammers, 1982)، کربنات کلسیم معادل خاک به روش خنثی‌سازی با اسید (Bashour and Sayegh, 2007)، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به روش عصاره‌گیری با استات آمونیوم (Bower et al., 1952)، نیتروژن کل به روش کجلدال (Bremner and Mulvaney, 1982)، فسفر قابل جذب به روش اولسن توسط استخراج با بیکربنات سدیم و با کمک دستگاه اسپکتروفتومتر (PG Instrument T90+) (Olsen and Sammers, 1982) و پتاسیم قابل جذب خاک نیز توسط استخراج با استات آمونیوم و با کمک دستگاه فلیم فتومتر (Sherwood 410) (Richards, 1954). فرم قابل جذب فلزات سنگین خاک اولیهٔ شامل سرب، کادمیوم، نیکل و روی توسط DTPA و با نسبت ۲:۱ عصاره‌گیری شدند (Lindsay and Norvell, 1978) و سپس قرائت آن‌ها با دستگاه جذب اتمی (Varian, Spectr AA-10) انجام شد (جدول ۲).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکو-شیمیایی خاک و بایوچار مورد استفاده

Table 2- Some physicochemical properties of soil and biochar used

پارامتر	واحد	خاک	بایوچار
pH	–	7.6	7.8
EC	dS/m	3.25	1.24
CEC	cmol±/kg	33.52	70.33
کربن آلی	%	1.05	93.8
کربنات کلسیم	%	31.65	-
بافت خاک	-	لومی رسی	-
رس	%	30	-
سیلت	%	38	-
شن	%	32	-
نیتروژن	%	0.1	1.02
فسفر	mg/kg	11.36	8163.26
پتاسیم	mg/kg	308.3	40816.32
سرب قابل‌جذب	mg/kg	1.87*	0.75
کادمیوم قابل‌جذب	mg/kg	0.14*	0.4
نیکل قابل‌جذب	mg/kg	0.42*	0.82
روی قابل‌جذب	mg/kg	1.45*	42.34

*حدود مجاز فلزات سنگین در خاک بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم طبق استاندارد فائو برای سرب، کادمیوم، نیکل و روی به‌ترتیب برابر ۸۵، ۰/۸، ۳۵ و ۵۰ است (WHO/FAO, 1996).

The permissible limits of heavy metals in soil in milligrams per kilogram (mg/kg) according to FAO standard for lead, cadmium, nickel, and zinc are 85, 0.8, 35, and 50, respectively (WHO/FAO, 1996).

۲-۳-سنتز LDH و BCLDH و تعیین مشخصات آن‌ها

در این تحقیق برای سنتز هیدروکسید دوگانهٔ لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم یا Mg-AL-LDH از روش هم‌رسوبی و تحقیق Doungmo et al. (2022) همراه با تغییراتی استفاده شد. در ابتدا محلول ۰/۷۵ مولار از نیترات منیزیم ($Mg(NO_3)_2 .6H_2O$) و ۰/۲۵ مولار نیترات آلومینیوم ($Al(NO_3)_3 .9H_2O$) تهیه و به داخل بالون ژوژه انتقال داده شد و با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس این محلول به بشر یک لیتری انتقال داده و بر روی مگنت استایرر هم زده شد. ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) ۲ مولار نیز تهیه و به‌وسیلهٔ بورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد. این کار به‌صورتی انجام شد که تا حد ممکن pH آن در محدودهٔ ۱۰ تا ۱۱ ثابت بماند. به محض اضافه شدن محلول هیدروکسید سدیم به کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی، فوراً واکنش انجام شده و نانو ذرات ریز سفید رنگ تشکیل شد. پس از اضافه شدن تمام محلول هیدروکسید سدیم هم زدن به مدت ۳ ساعت در دمای محیط ادامه پیدا کرده و سپس سوسپانسیون حاصل سانتریفیوژ و رسوب سفید رنگ تولید شده از قسمت مایع جدا شد. جامد به‌دست آمده چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو شده و پس از آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه درون آون خشک شده و در آخر پودر شد و از الک ۸۰ مش رد شد. برای سنتز BCLDH نیز ابتدا بایوچار حاصل از کاه برنج در دمای ۷۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد در کوره الکتریکی در مدت ۲ ساعت تهیه شد. سپس بایوچار عبورداده شده از الک ۸۰ مش با نسبت ۱:۱ با LDH به محلول کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی اضافه و بقیهٔ مراحل همانند ساخت LDH طی شد. هم‌چنین آنالیز عنصری بایوچار مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است.

جهت مشخصه‌یابی مواد سنتز شده به‌منظور چگونگی عمل سنتز، از دو شاخص تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و الگوی پراش اشعهٔ ایکس (XRD) استفاده شد. FE-SEM توسط دستگاه FE-SEM TESCAN MIRA3 و هم‌چنین XRD توسط دستگاه XRD Explorer در محدودهٔ زوایای تفرق ($\theta 2$) ۱۰ تا ۸۰ درجه تعیین شدند.

۲-٤-طراحی و راه‌اندازی آزمایش

به‌منظور انجام این تحقیق یک مطالعهٔ گلدانی در گلخانهٔ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری در بهار ۱۴۰۳ صورت گرفت. طرح آماری مورد استفاده در این پژوهش اسپلیت پلات بود و در ۳ تکرار انجام شد که فاکتور اصلی آن نوع آب آبیاری در دو نوع شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی بود. فاکتور فرعی نیز شامل تیمارهای اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH در طرح پایهٔ کاملاً تصادفی در ۷ تیمار به‌صورت مقابل بود: ۱- شاهد ۲- LDH (۰/۲۵ درصد) ۳- LDH (۰/۵ درصد) ۴- LDH (۱ درصد) ۵- BCDH (۰/۲۵ درصد) ۶- BCDH (۰/۵ درصد) ۷- BCDH (۱ درصد). پس از مخلوط شدن مقادیر مختلف LDH و BCLDH با ۶ کیلوگرم خاک خشک، در هر گلدان ۱۰ بذر ریحان کاشت شد. روش آبیاری به‌صورت وزنی بوده به این صورت که قبل از کاشته

شدن بذرها در هر گلدان، ابتدا گلدان‌ها با آب لوله کشی بر اساس حجم منفذی اشباع شد و وزن هر گلدان پس از خروج آب‌های اضافی به‌عنوان وزن اولیه یادداشت شدند و پس از گذشت دو هفته از جوانه‌زنی بذرها آبیاری شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی در مدت ۸ هفته بر پایهٔ تبخیر و تعرق صورت گرفته توسط گیاه و کاهش وزن گلدان‌ها انجام شد (پس از کاهش میزان آب قابل استفاده به ۷۵ درصد). هم‌چنین دوزهای توصیه‌شده کودهای NPK (اوره، سوپرفسفات تریپل و پتاس) برای هر گلدان طبق آزمون خاک عرضه شدند. کود سوپرفسفات تریپل در ابتدای کاشت بذرها و یک سوم کود اوره و پتاس قبل از کاشت بذرها و باقی‌ماندهٔ آن‌ها پس از استقرار و رشد محصول مصرف شدند. تصویری از گلدان‌های گیاه ریحان در اواخر رشد در شکل ۱ آورده شده است.

شکل ۱- تصویری از گیاهان رشد یافته در اواخر مراحل رشد ریحان
Figure 1- An image of plants in the late growth stages of basil

۲-۵-اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک و گیاه

پس از برداشت گیاهان، خاک گلدان‌ها در شرایط طبیعی هواخشک و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد و سپس اشکال قابل‌جذب فلزات سنگین خاک شامل سرب، کادمیوم، نیکل و روی توسط DTPA و با نسبت ۲:۱ عصاره گیری شدند (Lindsay and Norvell, 1978) و سپس قرائت آن‌ها با دستگاه جذب اتمی (Varian, Spectr AA-10) انجام شد. برای تعیین میزان فلزات سنگین در گیاه پس از آون خشک شدن گیاهان، ریشه و اندام هوایی به‌صورت جداگانه پودر و ۰/۵ گرم از هر بخش به روش هضم با اسیدهای $HN0_3$ و $HClO_4$ با نسبت حجمی ۱:۲ آنالیز و عصاره‌گیری شد و سپس با دستگاه جذب اتمی (Varian, Spectr AA-10) قرائت شد (Hseu, 2004).

۲-۶-آنالیز آماری داده‌ها

در این مطالعه برای آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) جهت تعیین تفاوت معناداری در سطح احتمال ۵ درصد ($p<0.05$) بین تیمارها از آزمون LSD و نرم افزار آماری Statistix Version 8 استفاده شد.

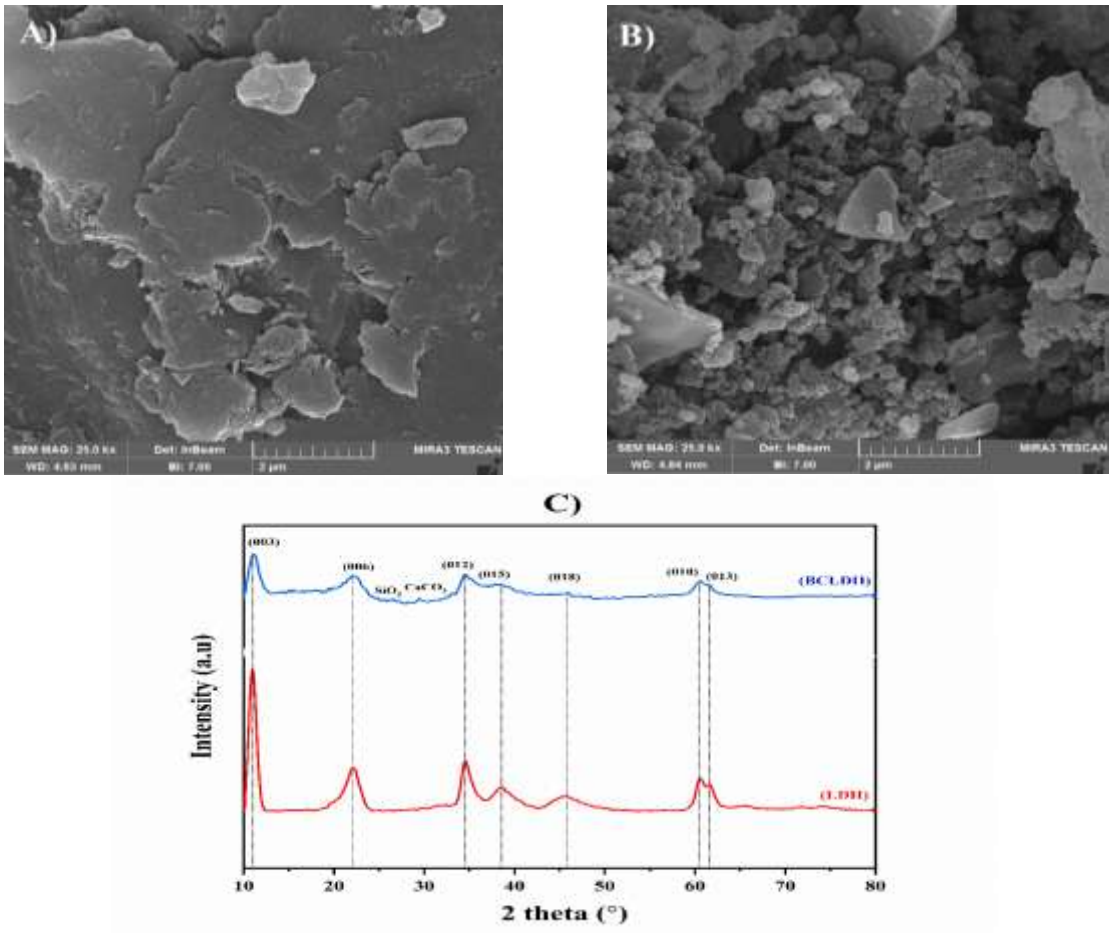
۳- نتایج و بحث

۳-۱-خصوصیات LDH و BCLDH

شکل ۲ (A,B) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) را نشان می‌دهد که تصاویر A و B به‌ترتیب مربوط به نمونه‌های LDH و BCLDH در اندازه ۲ میکرومتر است که شکل A ورقه‌های نامنظم بسیار کوچک و ساختارهای صفحه مانند LDH را با اندازه‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل B به‌وضوح شکل‌گیری موفقیت‌آمیز کامپوزیت‌های BCLDH را پس از اصلاح LDH توسط بایوچار ارائه می‌دهد که به‌دلیل ساختار متخلخل و منافد بسیار زیاد بایوچار کاه برنج است که به‌طور ناهموار

بر روی سطوح LDH جای گرفتند. این امر منجر به افزایش منافذ و افزایش سطح قابل‌توجه و هم‌چنین کاهش قطر منافذ در BCLDH شده که می‌تواند بهبود قابلیت جذب آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین را درپی داشته باشد (Zubair et al., 2020).

شکل ۲ (C) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) LDH و BCLDH را نشان می‌دهد. پیک‌های θ2 در ۱۱، ۲۲/۱، ۳۴/۵، ۳۸/۴، ۴۵/۸، ۶۰/۵ و ۶۱/۶ درجه به‌ترتیب مربوط به شاخص‌های میلر ۰۰۳، ۰۰۶، ۰۱۲، ۰۱۵، ۰۱۸، ۰۱۰ و ۰۱۳ است که به خوبی ساختار هیدروتالیستی یا شش ضلعی LDH را نشان داده که بعد از اصلاح با بایوچار نیز با کم‌ترین تغییرات در BCLDH وجود داشتند. این نتایج با تحقیقات Li et al. (2021) و Zhang et al. (2021) مطابقت دارد که سنتز موفقیت‌آمیز LDH و BCLDH را نشان می‌دهد. هم‌چنین در ۲۶/۵ و ۲۹/۴ درجه نیز پیک‌هایی هرچند ضعیف در BCLDH وجود دارد که به‌نظر می‌رسد به‌ترتیب مربوط به SiO_2 و $CaCO_3$ در بایوچار باشد.



شکل ۲- تصاویر FE-SEM (A, B) و XRD (C) نمونه‌های پودری LDH و BCLDH.

Figure 2- The FE-SEM (A, B) and XRD (C) images of the powdered LDH and BCLDH samples.

۳-۲- pH و فلزات سنگین خاک

با توجه به تجزیهٔ واریانس میانگین مربعات pH و فلزات سنگین خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی در پی کاربرد اصلاح‌کننده‌ها پس از برداشت گیاهان در جدول ۳، تنها برای سرب و نیکل اثر نوع آب آبیاری، اثر اصلاح‌کننده‌ها و اثر متقابل نوع آب آبیاری و اصلاح‌کننده‌ها در سطح احتمال یک درصد معنادار بوده است. اما برای pH و کادمیوم خاک فقط اثر اصلاح‌کننده‌ها در سطح احتمال یک درصد معنادار بوده است و اثر نوع آب آبیاری و اثر متقابل نوع آب آبیاری و اصلاح‌کننده‌ها معنادار نبوده است. برای عنصر روی خاک نیز فقط اثر نوع آب آبیاری در سطح احتمال یک درصد معنادار شده و اثر اصلاح‌کننده‌ها و اثر متقابل نوع آب آبیاری و اصلاح‌کننده‌ها معنادار نبوده است. طبق جدول ۴ که مقایسهٔ میانگین اثر ساده اصلاح‌کننده‌ها بر میزان pH و کادمیوم خاک آوره شده است، کاربرد ۰/۲۵ درصد LDH نتواست تفاوت معناداری در pH خاک ایجاد کند اما ۰/۵ درصد LDH و ۱ درصد LDH توانستند pH خاک را با ۰/۱ واحد افزایش معنادار به ۷/۶ برسانند. هم‌چنین کاربرد سطوح مختلف BCLDH توانست افزایش معنادار نسبت به شاهد ایجاد کند که بیش‌ترین میزان pH خاک در ۱

درصد BCLDH با ۷/۸ به ثبت رسید. این نتیجه به حضور بایوچار در BCLDH نسبت داده می‌شود که می‌تواند با بهبود ساختار LDH سبب افزایش pH خاک شود (Chintala et al., 2014). پژوهش Lyu et al. (2021) نیز نتایج مشابهی گزارش کردند کاربرد سطوح مختلف LDH اصلاح‌شده با بایوچار حاوی فسفات سبب افزایش pH خاک آلوده هم در خاک اسیدی و هم قلیائی می‌شود. افزایش pH خاک سبب رسوب و ایجاد شکل‌های غیرقابل حل فلزات (معمولاً با هیدروکسیدها، کربنات‌ها و فسفات‌ها) می‌شود. در این شرایط فلزات در خاک حضور دارند ولی قابل جذب برای ریشهٔ گیاه نیستند. با بررسی میزان کادمیوم خاک در جدول ۴ نیز مشاهده شد که کاربرد LDH فقط در سطح ۱ درصد LDH سبب کاهش معنادار کادمیوم خاک شد و به ۰/۲ میلی‌گرم برکیلوگرم رسید. اما سطوح مختلف BCLDH منجر به کاهش معنادار کادمیوم خاک شدند و در ۱ درصد BCLDH به ۰/۱۸ میلی‌گرم برکیلوگرم در کم‌ترین میزان رسید. از طرف دیگر مقایسهٔ میانگین اثر سادهٔ نوع آب آبیاری بر میزان روی خاک در جدول ۵ نشان می‌دهد که تیمارهای خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند نسبت به تیمارهای خاک آبیاری‌شده با فاضلاب صنعتی دارای روی بیش‌تری بوده است. شکل ۲ مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی و مقادیر مختلف اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH بر میزان سرب خاک را ارائه می‌دهد. مقایسهٔ نوع آب آبیاری نشان‌دهندهٔ بیش‌تر بودن سرب در تیمارهای خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند است که نشان‌دهندهٔ عدم کارایی اصلاح‌کننده‌ها در آبیاری با فاضلاب صنعتی است.

تیمارهای خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند نشان می‌دهد که کاربرد سطوح مختلف LDH توانست کاهش معنادار نسبت به شاهد ایجاد کند که کم‌ترین میزان سرب خاک در ۱ درصد LDH با کاهش ۲۸/۸ درصدی به ۲/۷۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. کاربرد سطوح مختلف BCLDH نیز کاهش سرب خاک را به همراه داشت که ۱ درصد BCLDH بیش‌ترین میزان کاهش با ۳۷/۷ درصد میزان سرب خاک را به ۲/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم تقلیل داد. در سوی دیگر اما کاربرد هیچ‌کدام از اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH در آبیاری فاضلاب صنعتی منجر به کاهش معنادار سرب خاک نشدند که بیانگر این موضوع است که این نانو مواد در آلودگی پایین سرب کارایی ندارند. میزان نیکل خاک نیز همانند سرب، در تیمارهای خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند بیش‌تر بود. کاربرد LDH در تیمارهای خاک آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند مشخص می‌کند که ۰/۲۵ درصد LDH نتوانست تغییر معناداری در نیکل خاک ایجاد کند اما دو سطح دیگر LDH توانستند کاهش معنادار نیکل خاک را به همراه داشته باشند. به‌علاوه هر سه سطح BCLDH منجر به کاهش نیکل خاک شدند که کم‌ترین میزان نیکل به‌ترتیب در ۰/۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH با ۱/۶۷ و ۱/۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. در سوی دیگر در تیمارهای خاک آبیاری‌شده با فاضلاب صنعتی فقط دو تیمار ۰/۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH کاهش معنادار را نسبت به شاهد در میزان نیکل خاک منجر شدند که به‌ترتیب میزان ۰/۶ و ۰/۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم را ثبت کردند.

جدول ۳- تجزیهٔ واریانس pH و فلزات سنگین خاک آبیاری‌شده در پی کاربرد اصلاح‌کننده‌ها

Table 3- Analysis of variance of the pH and heavy metals in soil irrigated following the application of amendments

منابع تغییرات	درجهٔ آزادی	pH	سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	کادمیوم (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
تکرار	2	0.00024	0.00927	0.00054	0.0040	0.4338
نوع آب آبیاری	1	0.00095ns	9.49526**	0.00034ns	16.4563**	38.4771**
خطای اصلی	2	0.01595	0.06870	0.00037	0.0036	0.1944
اصلاح‌کننده‌ها	6	0.04524**	0.56863**	0.00315**	0.1478**	0.1737ns
نوع آب آبیاری × اصلاح‌کننده‌ها	6	0.00206ns	0.28428**	0.00025ns	0.0382**	0.0051ns
خطای کل	24	0.00115	0.07236	0.00027	0.0066	0.0856
ضریب تغییرات (٪)	---	0.45	10.38	7.64	6.18	10.1

** و ns به‌ترتیب بیانگر اختلاف معنادار در سطوح احتمال یک و پنج درصد و عدم اختلاف معنادار

** and ns indicate significant difference at one percent probability levels and no significant difference, respectively

جدول ٤- مقایسهٔ میانگین اثر اصلاح‌کننده‌ها بر میزان pH و کادمیم خاک

Table 4- Comparison of the mean effects of amendments on soil pH and cadmium levels

تیمارها	pH	کادمیوم (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
control	7.5d	0.25a
LDH 0.25%	7.5d	0.23b

LDH 0.5%	7.6c	0.23b
LDH 1%	7.6c	0.2c
BCLDH 0.25%	7.6c	0.2c
BCLDH 0.5%	7.7b	0.2c
BCLDH 1%	7.8a	0.18d

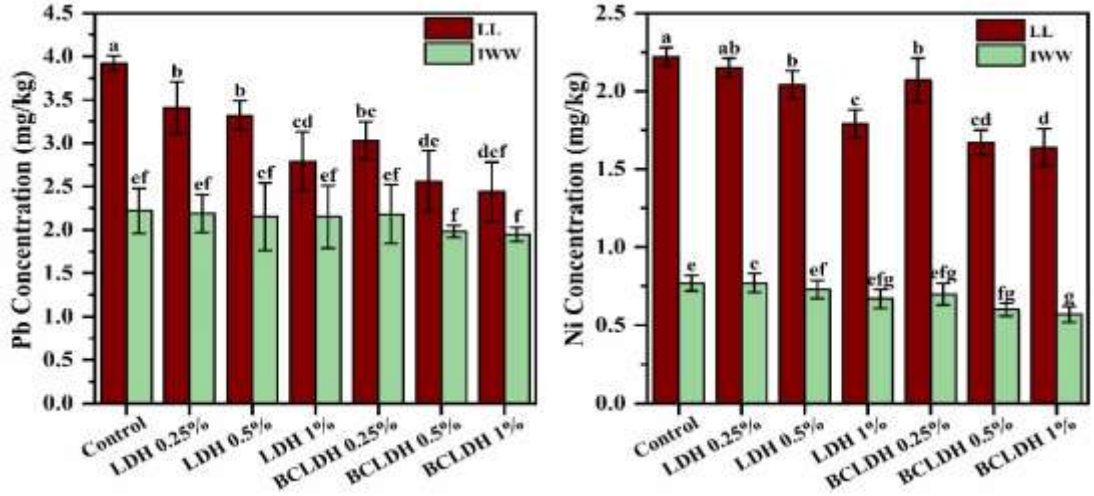
ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهنده عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.
Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.

جدول ۵- مقایسهٔ میانگین اثر نوع آب آبیاری بر میزان روی خاک

Table 5- Comparison of the mean effects of irrigation water type on soil zinc levels

نوع آب آبیاری	روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
شیرابهٔ پسماند	3.85a
فاضلاب صنعتی	1.94b

ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.
Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.



شکل۲- مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری شیرابهٔ پسماند (LL) و فاضلاب صنعتی (IWW) و مقادیر مختلف LDH و BCLDH بر میزان سرب و نیکل در خاک.

ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.

Figure 2- Comparison of the mean interaction effects of landfill leachate (LL) and industrial wastewater (IWW) irrigation, and different amounts of LDH and BCLDH on the soil levels of lead and nickel. Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.

نتایج تحقیق حاضر مبنی بر تأثیر LDH و ترکیبات دارای آن را بر کاهش و تثبیت فلزات سنگین در خاک با تحقیقات Chen et al. (2024) و He et al. (2024) مطابقت دارد. Kong et al. (2021) نیز بیان کردند تثبیت کادمیوم توسط LDH حاوی کاتیون‌های کلسیم-آلومینیوم و کاربرد آن در اصلاح خاک کشاورزی یک گزینهٔ مناسب برای اصلاح آسان و مقرون به صرفهٔ خاک آلوده به کادمیوم در مقایسه با سایر جاذب‌های متداول است که می‌تواند تا ۹۶/۹ درصد سبب حذف آن شود. طیف وسیعی از مطالعات ادعا می‌کنند که برهمکنش الکترواستاتیکی به‌عنوان یکی از مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین به LDH است، اگرچه ممکن است هرگز نقش غالبی نداشته باشد. به این صورت که اگر سطح LDH دارای بار منفی باشد، می‌تواند کاتیون‌های دارای بار مثبت (به‌عنوان مثال، کاتیون‌های فلزات سنگین) را جذب کند (Hu et al., 2017). از دیگر مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین در خاک توسط LDH و ترکیبات دارای آن می‌توان به رسوب اشاره کرد. رسوب یکی از مکانیسم‌های اصلی LDH برای تثبیت کردن فلزات سنگین (مانند سرب، مس، کادمیوم، روی و نیکل) است. LDHهای سنتز شده با روش هم‌رسوبی معمولاً دارای مقدار pH در محدودهٔ ۱۰-۱۲ هستند. این محدودهٔ pH برای رسوب بیش‌تر فلزات سنگین بر روی سطح LDH مطلوب است. Kou et al. 2018 بیان کردند LDHها می‌توانند باعث افزایش pH خاک و رسوب و تشکیل ترکیبات نامحلول با فسفات‌ها و کربنات‌ها شوند،

همان‌طور که در مطالعهٔ حاضر این نتیجه حاصل شد. هم‌چنین در شرایط قلیاییت ظرفیت تبادل کاتیونی تغییر کرده و عمل تبادل کاتیونی کاتیون‌های هیدروژن (که در شرایط قلیائیت معمولاً به فلزات سنگین جاذبه بیش‌تری دارند) با یون‌هایی نظیر کلسیم و منیزیم سبب کاهش غلظت فلزات در خاک و کاهش دسترسی آن‌ها برای گیاهان می‌شود. هم‌چنین نقش بایوچار در افزایش جذب و ناپویایی فلزات را نیز نبایستی نادیده گرفت همان‌طور که تیمارهای BCLDH مقادیر کم‌تر فلزات را اندازه‌گیری کردند که این به نقش بایوچار در افزایش pH و CEC خاک و افزایش کارایی LDH اشاره دارد (Shen et al., 2019). هم‌چنین تثبیت فلزات سنگین در خاک توسط بایوچار کاه برنج به‌دلیل وجود پیوندهای Si-OH و Si-O نیز گزارش شده است (Bashir et al., 2018).

جدول ٦- تجزیهٔ واریانس فلزات سنگین در ریشهٔ ریحان آبیاری‌شده در پی کاربرد اصلاح‌کننده‌ها

Table 6- Analysis of variance of the heavy metals in basil roots irrigated following amendments application

منابع تغییرات	درجه آزادی	سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	کادمیوم (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
تکرار	2	0.07	0.00067	0.159	17.635
نوع آب آبیاری	1	109.642**	0.00326ns	132.007**	726.918**
خطای اصلی	2	0.088	0.00113	0.198	1.821
اصلاح‌کننده‌ها	6	0.375**	0.00042ns	1.447**	14.468ns
نوع آب آبیاری × اصلاح‌کننده‌ها	6	0.28**	0.000071ns	0.799**	7.046ns
خطای کل	24	0.046	0.0004	0.157	7.523
ضریب تغییرات (٪)	---	10.2	14.81	6.48	6.95

** و ns به‌ترتیب بیانگر اختلاف معنادار در سطوح احتمال یک درصد و عدم اختلاف معنادار

** and ns indicate significant difference at one percent probability levels and no significant difference, respectively

۳-۳- فلزات سنگین ریشهٔ ریحان (بخش غیرخوراکی)

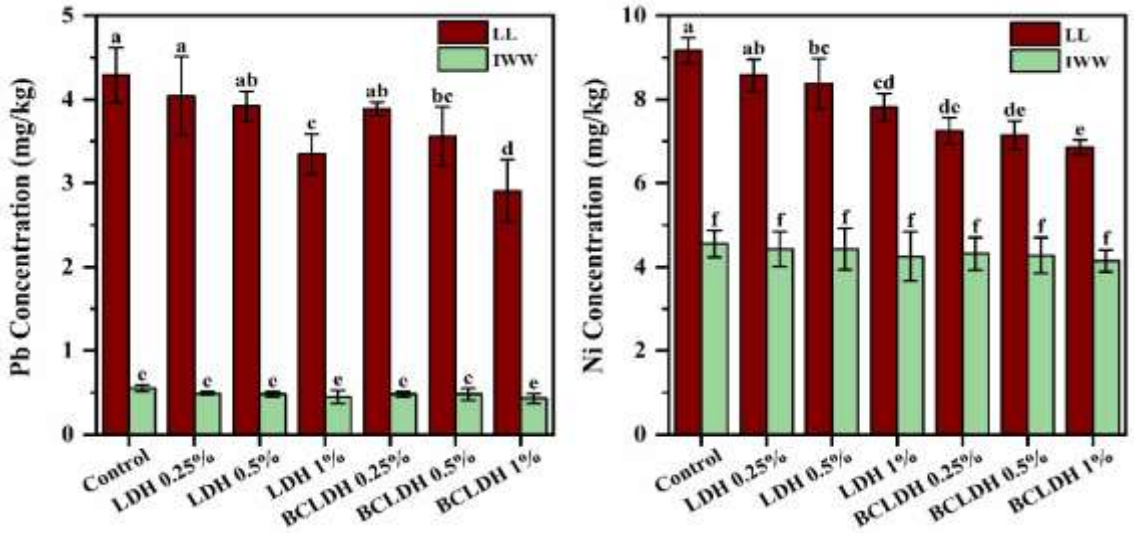
در جدول ۶ تجزیهٔ واریانس میانگین مربعات فلزات سنگین در ریشهٔ ریحان آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی در پی کاربرد اصلاح‌کننده‌ها آورده شده است. بر طبق نتایج همانند خاک، در ریشه برای سرب و نیکل اثر نوع آب آبیاری، اثر اصلاح‌کننده‌ها و اثر متقابل نوع آب آبیاری و اصلاح‌کننده‌ها در سطح احتمال یک درصد معنادار بوده است. اما در کادمیوم هیچ‌کدام از متغیرها معنادار نبوده‌اند. در سوی دیگر برای عنصر روی فقط اثر نوع آب آبیاری در سطح احتمال یک درصد معنادار بوده است. همان‌طور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود مقایسهٔ میانگین اثر نوع آب آبیاری بر میزان روی در ریشهٔ ریحان همانند اثر آن در خاک در تیمارهایی که با شیرابهٔ پسماند آبیاری‌شده بودند به‌طور معناداری بیش‌تر از فاضلاب صنعتی بوده که بیانگر عدم اثرگذاری مناسب اصلاح‌کننده‌های این پژوهش در آبیاری با میزان فلزات پایین است.

میزان سرب ریشه نیز در تیمارهایی که با شیرابهٔ پسماند آبیاری‌شده بودند بیش‌تر از تیمارهای آبیاری با فاضلاب صنعتی بود (شکل ۳). استفاده از ۰/۲۵ درصد LDH و ۰/۵ درصد LDH نتوانست کاهش معنادار سرب در ریشه را درپی داشته باشد هرچند کاهش عددی را شاهد بودیم. در آن طرف کاربرد ۱ درصد LDH اما منجر به کاهش معنادار ۲۱/۹ درصدی سرب ریشه شد. در سوی دیگر هرچند سطح ۰/۲۵ درصد BCLDH کاهش عددی را ثبت کرد اما معنادار نبود ولی در دو سطح دیگر کاهش معنادار اندازه‌گیری شد که ۱ درصد BCLDH با ۲/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کاهش ۳۲/۲ درصدی بیش‌ترین کاهش را نشان داد. به همین ترتیب، در تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی اصلاح‌کننده‌ها هیچ تغییر معناداری در هیچ‌کدام از تیمارها را شامل نشدند.

مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی و مقادیر مختلف اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH بر میزان نیکل ریشهٔ ریحان در شکل ۳ مشخص کرد همانند عنصر سرب، مقادیر نیکل در ریشه در تیمارهای آبیاری با شیرابهٔ پسماند به‌طور معناداری بیش‌تر بوده است. هم‌چنین استفاده از LDH و BCLDH نتوانست هیچ گونه تغییر معناداری در میزان نیکل ریشه در تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی ایجاد کند. در آن طرف کاربرد ۱ درصد LDH سبب کاهش میزان نیکل ریشه به ۷/۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم شد که بیش‌ترین میزان کاهش را در بین تیمارهای اصلاح‌نشده دارا بود. در آن طرف کاربرد هر سه سطح BCLDH منجر به کاهش نیکل شد که به‌ترتیب در ۰/۲۵ درصد BCLDH، ۰/۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH کاهش ۲۰/۹، ۲۲ و ۲۵/۲ درصدی نیکل در ریشه ثبت شد.

نتایج مشابهی توسط Xiang et al. (2019) ارائه شد که استفاده از اسید هیومیک در سنتز LDH مگنتیک شده و کاربرد آن در اصلاح خاک معدن همراه با کشت گیاه درمنه می‌تواند به‌عنوان یک عامل اصلاح جایگزین برای مدیریت خاک آلوده استفاده شود. آنان دریافتند کاربرد این ماده می‌تواند سبب کاهش فلزات سنگین در ریشهٔ گیاه شود به‌طوری که در بیش‌ترین مقدار کاهش در کاربرد ۷ درصد منجر به کاهش ۷۴، ۴۸/۵، ۸۲/۶، ۶۱/۷، ۸۰ و ۷۸/۳

درصدی به‌ترتیب برای سرب، کروم، مس، نیکل، کادمیوم و آرسنیک شد.



شکل۳- مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری شیرابهٔ پسماند (LL) و فاضلاب صنعتی (IWW) و مقادیر مختلف LDH و BCLDH بر میزان سرب و نیکل در ریشهٔ ریحان. ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.

Figure 3- Comparison of the mean interaction effects of landfill leachate (LL) and industrial wastewater (IWW) irrigation, and different amounts of LDH and BCLDH on the levels of lead and nickel in basil roots. Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.

جدول ۷- مقایسهٔ میانگین اثر نوع آب آبیاری بر میزان روی ریشه ریحان

Table 7- Comparison of the mean effects of irrigation water type on basil roots zinc levels

نوع آب آبیاری	روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
شیرابهٔ پسماند	43.64a
فاضلاب صنعتی	35.32b

ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.

Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.

۳-٤-فلزات سنگین اندام هوایی ریحان (بخش خوراکی)

بررسی تجزیهٔ واریانس میانگین مربعات فلزات سنگین در اندام هوایی ریحان آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی در اثر کاربرد اصلاح‌کننده‌ها در جدول ۸ نشان داد اثر هیچ‌کدام از متغیرها بر میزان کادمیوم اندام هوایی معنادار نبود. از سوی دیگر اثر هر سه متغیر نوع آب آبیاری، اصلاح‌کننده‌ها و اثر متقابل نوع آب آبیاری و اصلاح‌کننده‌ها برای سرب و روی در سطح احتمال یک درصد معنادار بوده است. برای نیکل هم یافته مشابهی به‌دست آمد با این تفاوت که اثر نوع آب آبیاری در سطح احتمال ۵ درصد معنادار بود.

جدول ۸- تجزیهٔ واریانس فلزات سنگین در اندام هوایی ریحان آبیاری‌شده در اثر کاربرد اصلاح‌کننده‌ها

Table 8- Analysis of variance of the heavy metals in basil shoots irrigated following amendments application

منابع تغییرات	درجه آزادی	سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	کادمیوم (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
تکرار	2	0.0011	0.00334	1.6735	4.05
نوع آب آبیاری	1	89.7025**	0.00001ns	41.006*	5296.07**
خطای اصلی	2	0.0019	0.00047	0.5968	18.57
اصلاح‌کننده‌ها	6	2.9116**	0.00182ns	6.1918**	259.87**
نوع آب آبیاری × اصلاح‌کننده‌ها	6	2.0291**	0.00039ns	2.6262**	86.1**
خطای کل	24	0.0549	0.00104	0.226	16.22
ضریب تغییرات (٪)	---	13.17	24.78	12.12	7.06

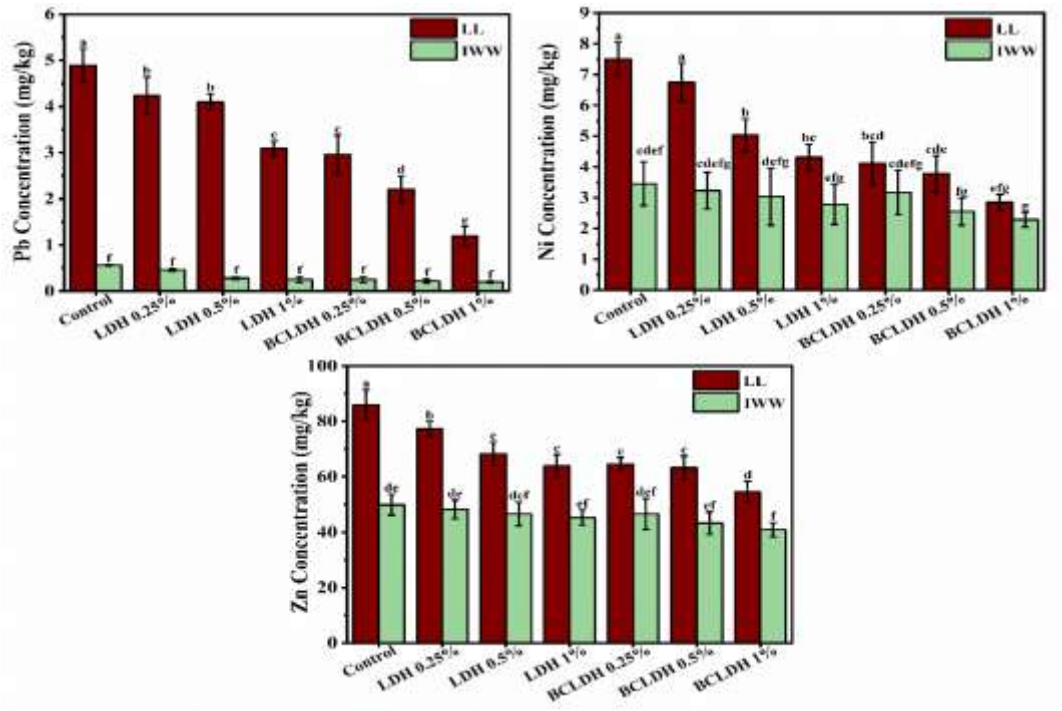
**، * و ns به‌ترتیب بیانگر اختلاف معنادار در سطوح احتمال یک و پنج درصد و عدم اختلاف معنادار

**, * and ns indicate significant difference at one and five percent probability levels and no significant difference, respectively

شکل ۴ مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی و مقادیر مختلف LDH و BCLDH بر میزان سرب اندام هوایی را ارائه می‌دهد. همانند خاک و ریشه میزان سرب در تیمارهای آبیاری شیرابهٔ پسماند بیش‌تر از تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی بوده است. به‌علاوه مشابه خاک و ریشهٔ اصلاح‌کننده‌ها تفاوت معناداری در میزان سرب اندام هوایی در هیچ‌کدام از تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی نشان ندادند. از سوی دیگر کاربرد هر سه سطح LDH منجر به کاهش سرب اندام هوایی شد که در ۱ درصد LDH به ۳/۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید که کاهش ۳۶/۸ درصدی را به همراه داشت. از سوی دیگر کاربرد هر سه سطح BCLDH کاهش قابل‌توجه ۳۹/۵ (۲/۹۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، ۵۴/۸ (۲/۲۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و ۷۵/۵ (۱/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) درصدی سرب را به‌ترتیب در ۰/۲۵ درصد BCLDH، ۰/۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH ثبت کردند. با این وجود حتی با این کارایی میزان سرب در اندام هوایی به زیر حد مجاز خود (۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در بخش خوراکی گیاه نرسید (WHO/FAO, 1989).

میزان نیکل در اکثر تیمارهای آبیاری شیرابهٔ پسماند بیش‌تر از تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی بوده است (به جز در ۰/۲۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH) (شکل ۴). هم‌چنین در تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی فقط در ۱ درصد BCLDHکاهش معنادار نیکل اندام هوایی را مشاهده کردیم و باقی تیمارها باوجود کاهش عددی هیچ کاهش معناداری نشان ندادند. بالعکس در تیمارهای آبیاری شیرابهٔ پسماند به جز ۰/۲۵ درصد LDH باقی تیمارها کاهش معنادار را ارائه دادند. بدین ترتیب کاربرد ۰/۵ درصد LDH و ۱ درصد LDH منجر به کاهش نیکل اندام هوایی به ۵/۰۴ و ۴/۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم شدند که به‌ترتیب کاهش ۳۲/۹ و ۴۲/۶ درصدی را ثبت کردند. در آن سو ۰/۵ درصد BCLDH و ۱ درصد BCLDH مقادیر نیکل اندام هوایی را به کم‌ترین میزان اندازه‌گیری شده رساندند. در این تیمارها به‌ترتیب کاهش ۴۹/۷ (۳/۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و ۶۲ (۲/۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) درصدی نیکل ثبت شد.

ارزیابی مقایسهٔ میانگین مقادیر روی اندام هوایی ریحان آبیاری‌شده با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی و کاربرد مقادیر مختلف LDH و BCLDH در شکل ۴ مشخص کرد همانند خاک و ریشهٔ تیمارهای آبیاری شیرابهٔ پسماند مقادیر روی بیش‌تری در اندام هوایی نسبت به تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی ثبت کردند. به‌علاوه در تیمارهای آبیاری فاضلاب صنعتی تنها تیمار ۱ درصد BCLDH مقادیر روی را به‌طور معنادار کاهش داد. بالعکس در تیمارهای آبیاری شیرابهٔ پسماند کلیهٔ تیمارها سبب تقلیل میزان روی اندام هوایی شدند. به‌طوری که کاربرد ۰/۵ درصد LDH و ۰/۱ درصد LDH روی اندام هوایی را به ۶۸/۲۷ و ۶۳/۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم رساند. از سوی دیگر ۱ درصد BCLDH همانند سایر فلزات، کم‌ترین میزان روی را در اندام هوایی نشان داد به‌نحوی که با ۳۶/۴ درصد کاهش میزان روی را به ۵۴/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم تقلیل داد. هم‌چنین میزان نیکل و روی در اندام هوایی از حد مجاز خود در گیاه فراتر نرفتند (۶۷/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای نیکل و ۹۹/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای روی) (WHO/FAO, 1989).



شکل٤- مقایسهٔ میانگین اثر متقابل آبیاری شیرابهٔ پسماند (LL) و فاضلاب صنعتی (IWW) و مقادیر مختلف LDH و BCLDH بر میزان سرب، نیکل و روی در اندام هوایی ریحان. ستون‌هایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهندهٔ عدم تفاوت معنادار در سطح احتمال پنج درصد بر اساس آزمون LSD است.

Figure 4- Comparison of the mean interaction effects of landfill leachate (LL) and industrial wastewater (IWW) irrigation, and different amounts of LDH and BCLDH on the levels of lead, nickel and zinc in basil shoots. Columns with at least one similar letter indicate no significant difference at the five percent probability level based on the LSD test.

از اصلی‌ترین عوامل مؤثر بر حذف و کاهش فلزات سنگین توسط LDH و ترکیبات دارای آن را می‌توان به تغییر در pH خاک و افزایش آن مربوط دانست که ضمن افزایش بار منفی در سطح خاک از طریق جذب الکترواستاتیکی نقش مهمی در ناپویاسازی فلزات سنگین و کاهش انتقال به گیاه داشته باشد (Lyu et al., 2021). هم‌چنین جایگزینی هم‌شکل نیز از مهم‌ترین روش‌های حذف فلزات سنگین توسط LDH و ترکیبات دارای آن به شمار می‌رود (Zubair et al., 2017). Zhao et al. (2020) در تحقیقی در حذف فلزات سنگین از خاک توسط ورمیکولیت اصلاح‌شده با LDH بیان کردند، مکانیسم‌های مختلف حذف فلزات سنگین شامل رسوب (سرب و مس) و جایگزینی هم‌شکل (نیکل و روی) هستند. علاوه بر نقش واضح LDH و ترکیبات دارای آن بر افزایش pH خاک و افزایش جذب الکترواستاتیکی و هم‌چنین فرایند رسوب که در بخش‌های قبلی توضیح داده شد، اصلاح LDH توسط بایوچار نیز سبب بهبود ساختار آن و افزایش سطح و افزایش منافذ آن شده به‌طوری که قطر منافذ کاهش یافته است. این مسئله باعث افزایش قابلیت جذب سطحی و افزایش حذف فلزات سنگین شده که همانند مطالعهٔ ما پس از اصلاح BCLDH در ریشه و اندام هوایی مقادیر کم‌تری از فلزات اندازه‌گیری شده است. به همین ترتیب Gao et al., (2020) پیشنهاد کردند کامپوزیت‌های LDH و بایوچار به‌دلیل CEC بالا و فراوانی گروهای عاملی (بخصوص گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار) که کمپلکس‌های سطحی را ارتقاء می‌دهند، می‌توانند به‌عنوان تثبیت‌دهندهٔ فلزات در خاک محسوب شوند و از انتقال آن‌ها به گیاهان جلوگیری کنند. Yu et al. (2023) در پژوهشی بر نقش LDH کلسیم–آهن اصلاح‌شده با بایوچار ساقهٔ ذرت بر کاهش فلزات سنگین در خاک و گیاهان پاکچوی (کاهوی چینی) و اسفناج آبی دریافتند این نانو مواد ضمن افزایش pH خاک، کاهش اشکال محلول فلزات کادمیوم، سرب، روی و مس را منجر شدند. هم‌چنین آنان بیان کردند کاهش ۳۹/۴، ۱۸، ۱۰ و ۳۳/۳ درصدی در پاکچوی و ۲۶/۶، ۴۹/۱، ۱۳/۲ و ۳۶/۸ درصدی در اسفناج آبی به‌ترتیب برای کادمیوم، سرب، روی و مس ثبت شد. در پژوهش دیگر Yin et al. (2022) بیان کردند کاربرد ۲۰ گرم بر کیلوگرم LDH منیزیم–آلومینیوم اصلاح‌شده با بایوچار بامبو غنی از فسفر سبب کاهش ۷۵/۶ و ۳۵/۲ درصدی اورانیوم و سرب در اندام هوایی خردل هندی در خاک آلوده به باطله‌های اورانیوم شد. آنان مکانیسم چنین عملکردی را کمپلکس سطحی، رسوب و تبادل کاتیونی دانستند که سبب ناپویایی اورانیوم و سرب در خاک شده و از غنی‌سازی این فلزات در خردل هندی که یک گیاه بیش‌انباشت‌گر هست جلوگیری کرده است.

نکتهٔ مهم دیگر عدم کارایی مناسب اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH بر تثبیت و یا کاهش میزان فلزات در خاک و گیاه در تیمارهای آبیاری با فاضلاب صنعتی بوده که نشان‌دهندهٔ این موضوع بوده که این نانو مواد در آلودگی‌های پایین نقشی ندارند. به‌طور کلی کارآمدی اصلاح‌کننده‌ها در مقادیر ورودی پایین و بالای فلزات نامشخص است. در برخی موارد اصلاح‌کننده‌ها در آلودگی پایین عملکرد بهتری دارند؛ زیرا در بعضی از اصلاح‌کننده‌ها به‌علت سطح ویژه و قرار گیری در جایگاه محبوس می‌توانند در مقادیر پایین فلزات، اثرگذاری بهتری داشته باشند. در این پژوهش نیز اصلاح‌کننده‌ها برای محدوده مشخصی سنتز نشده بودند و جهت بررسی کارایی در هر دو مقادیر ورودی بالا و پایین فلزات به سیستم خاک و گیاه اعمال شدند. از دلایل این یافته‌ها می‌توان به این مورد اشاره کرد که در زمانی که غلظت فلزات در مقادیر پایین وجود دارد، ممکن است فلزات موجود نتوانند به خوبی با سایت‌های فعالی که در دسترس هستند و یا منافذ ریز ایجاد شده در طول سنتز، تعامل کنند و تعداد کم‌تری از فلزات به سطح LDH تماس پیدا کنند. اما در مقادیر بالای فلزات ممکن است فلزات به‌صورت تجمعی جذب شوند و این گونه نرخ جذب را افزایش دهند. به‌علاوه در مقادیر پایین فلزات ممکن است رقابت بین فلزات برای جذب وجود داشته باشد. با توجه به ترکیب پیچیدهٔ فاضلاب صنعتی و حضور انواع املاح و مواد مختلف ممکن است وجود چنین یون‌هایی سبب اختلال در جذب فلزات شده باشد. هم‌چنین در غلظت‌های پایین ممکن است فلزات به‌صورت کلوئیدی و کمپلکس در بیایند و این مسأله می‌تواند باعث عدم کارایی اصلاح‌کننده شود. در مجموع این پدیده نشان‌دهندهٔ پیچیدگی و تعاملات فیزیکی و شیمیایی بین ساختار LDH و فلزات سنگین است و پژوهش‌های بیش‌تری باید انجام شود تا دلایل دقیق‌تری برای این رفتار ارائه شود.

٤- نتیجه‌گیری

مطالعهٔ حاضر بر نقش مؤثر اصلاح‌کننده‌های LDH و BCLDH بر جذب فلزات سنگین سرب، کادمیوم، نیکل و روی توسط گیاه ریحان در شرایط آبیاری با شیرابهٔ پسماند و فاضلاب صنعتی متمرکز شده بود. نتایج حاصل افزایش pH خاک تا ۷/۸ توسط ۱ درصد BCLDH را نشان داد. هم‌چنین کاربرد LDH و BCLDH در آبیاری فاضلاب صنعتی تقریباً در اکثر تیمارها در هر چهار عنصر ذکر شده در خاک، ریشه و اندام هوایی کارایی نداشت. اما در آبیاری شیرابهٔ پسماند BCLDH با کارایی بهتر نسبت به LDH توانست میزان فلزات به‌خصوص سرب و نیکل را در خاک، ریشه و اندام هوایی کاهش دهد که بیش‌ترین کاهش در سطح ۱ درصد BCLDH دیده شد. این نتیجه به‌وضوح نقش مؤثر اصلاح LDH توسط بایوچار و بهبود ساختار آن و افزایش کارایی حذف فلزات با مکانیسم‌های جذب الکترواستاتیکی و رسوب در پی افزایش pH خاک را نشان داد. با توجه به اینکه کاربرد کنترل‌نشدهٔ آب‌های نامتعارف ممکن است به انباشت بیش از حد فلزات در بخش خوراکی گیاه و ازدیاد نگرانی‌ها در خصوص سلامتی انسان بینجامد، در نتیجه کاربرد BCLDH به‌عنوان یک رویکرد مؤثر برای بهبود قابل‌توجه عملکرد گیاه و کاهش جذب فلزات سنگین و پیامدهای مرتبط با آن ظاهر می‌شود. با این حال قبل از توصیهٔ نهایی، مطالعات آینده بهتر است در سطح مزرعه و به‌صورت چندساله و با استفاده از گونه‌های گیاهی مختلف انجام شود تا از حصول راندمان اثربخش اطمینان حاصل شود.

سپاسگزاری

این مقاله از طرح پژوهشی با کد ۱۷-۱۴۰۲-۰۱ مصوب در جلسه ۲۳۴ شورای پژوهشی و فناوری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری استخراج شده است. بدین‌وسیله نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه به عمل آورند.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافعی در خصوص نگارش و انتشار مطالب و نتایج این پژوهش ندارند.

دسترسی به داده‌ها

همهٔ اطلاعات و نتایج در متن مقاله ارائه شده است.

مشارکت نویسندگان

سید مصطفی عمادی: نگارش نسخهٔ اولیهٔ مقاله، مفهوم‌سازی، انجام تحلیل‌های نرم‌افزاری و آماری، کنترل نتایج و تحلیل داده‌ها؛ محمد علی بهمنیار: راهنمایی، ویرایش و بازبینی مقاله؛ سید مصطفی عمادی بالادهی: انجام آزمایشات و مدیریت گلخانه، ویرایش و بازبینی مقاله

منابع

عمادی بالادهی، سید مصطفی (۱۴۰۳). تأثیر آبیاری شیرابهٔ محل دفن زباله بر خصوصیات مختلف خاک و تغذیهٔ گیاه: مطالعهٔ مروری. *مدل‌سازی و مدیریت آب و خاک*، ۴(۲)، ۳۳-۵۴. doi: 10.22098/mmws.2023.12503.1246

References

Abegunrin, T., O, A., Olufemi, I., & Modupe, A. (2016). Impact of wastewater irrigation on soil physico-chemical properties, growth and water use pattern of two indigenous vegetables in southwest Nigeria. *Catena*, 139, 167-178. doi: 10.1016/j.catena.2015.12.014

Ahmad, I., Malik, S. A., Saeed, S., Rehman, A.-u., & Munir, T. M. (2021). Phytoextraction of heavy metals by various vegetable crops cultivated on different textured soils irrigated with city wastewater. *Soil Systems*, *5*(2), 35. doi: 10.3390/soilsystems5020035

Ait-Mouheb, N., Mange, A., Froment, G., Lequette, K., Bru-Adan, V., Maihol, J. c., Molle, B., & Wéry, N. (2022). Effect of untreated or reclaimed wastewater drip-irrigation for lettuces and leeks on yield, soil and fecal indicators. *Resources, Environment and Sustainability, 8*, 100053. doi: 10.1016/j.resenv.2022.100053

Akoto, O., Addo, D., Baidoo, E., Agyapong, E. A., Apau, J., & Fei-Baffoe, B. (2015). Heavy metal accumulation in untreated wastewater-irrigated soil and lettuce (*Lactuca sativa*). *Environmental Earth Sciences*, *74*(7), 6193-6198. doi: 10.1007/s12665-015-4640-z

APHA, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington (DC): American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

APHA, (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington (DC): American Public Health, Association, American Water Works, Association, Water Environment, Federation.

Bashir, S., Hussain, Q., Shaaban, M., & Hu, H. (2018). Efficiency and surface characterization of different plant derived biochar for cadmium (Cd) mobility, bioaccessibility and bioavailability to Chinese cabbage in highly contaminated soil. *Chemosphere, 211*, 632-639. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.168

Bashour, I. I., & Sayegh, A. H. (2007). Methods of analysis for soils of arid and semi-arid regions. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome, Italy, 119 pages.

Benício, L. P., Constantino, V., Pinto, F., Vergutz, L., Tronto, J., & Costa, L. (2016). Layered double hydroxides: New technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5*(1), 399-409. doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01784

Bialowiec, A., & Randerson, P. F. (2010). Phytotoxicity of landfill leachate on willow – *Salix amygdalina* L. *Waste Management*, *30*(8), 1587-1593. doi: 10.1016/j.wasman.2010.02.033

Bower, C. A., Reitemeier, R. F., & Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, *73*(4), 251-262. doi: 10.1097/00010694-195204000-00001

Bremner, J. M., & Mulvaney, C. S. (1982). Total nitrogen. Pp. 926-958, In: Page A L (ed), *Methods of Soil Analysis*, American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, WI. doi: 10.2134/agronmonogr9.2. 2ed.c31

Buates, J., & Imai, T. (2021). Application of biochar functionalized with layered double hydroxides: improved plant growth performance after use as phosphate adsorbent. *Applied Sciences, 11*(14), 6489. doi: 10.3390/app11146489

Carlos, F. S., dos Santos, B. L., Andreazza, R., Tedesco, M. J., Morris, L., & de Oliveira Camargo, F. A. (2017). Irrigation of paddy soil with industrial landfill leachate: impacts in rice productivity, plant nutrition, and chemical characteristics of soil. *Paddy and Water Environment*, *15*(1), 133-144. doi: 10.1007/s10333-016-0535-1

Chen, X. C., Huang, Z. J., Wang, A., Yu, J. Y., Zhang, J. Y., Xiao, Z. J., Cui, X. Y., Liu, X. H., Yin, N. Y., & Cui, Y. S. (2024). Immobilisation remediation of arsenic-contaminated soils with promising CaAl-layered double hydroxide and bioavailability, bioaccessibility, and speciation-based health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, *469*, 134096. doi: 10.1016/j.jhazmat.2024.134096

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. doi: 10.1080/03650340.2013.789870

Doungmo, G., Morais, A. F., Mustafa, D., Kamgaing, T., Njanja, E., Etter, M., Tonlé, I. K., & Terraschke, H. (2022). How do layered double hydroxides evolve? First in situ insights into their synthesis processes. *RSC advances, 12*(52), 33469-33478. doi: 10.1039/D2RA05269E

Emadi Baladehi, S. M. (2024). The effect of landfill leachate irrigation on different soil characteristics and plant nutrition: a review. *Water and Soil Management and Modelling*, *4*(2), 33-54. doi: 10.22098/mmws.2023.12503.1246 [In Persian]

FAO, (2014). Global information and early warning system on food and agriculture (GIEWS), Food Outlook. Rome, Italy.

Gao, X., Peng, Y., Guo, L., Wang, Q., Guan, C. Y., Yang, F., & Chen, Q. (2020). Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils. *Journal of Environmental Management*, *271*, 111045. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111045

Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. Pp. 383-411, In: Klute A (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*, American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, WI.

He, L., Wang, Y., Ding, C., Huang, G., Tu, X., Zhou, Z., Yin, Y., Tang, X., Guo, Z., Li, Z., Zhang, T., & Wang, X. (2024). Selective and efficient immobilization of cadmium in soil by layered double hydroxides intercalated with the mercaptosuccinic acid. *Science of The Total Environment*, *937*, 173473. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.173854

Hseu, Z.-Y. (2004). Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology*, *95*(1), 53-59. doi: 10.1016/j.biortech.2004.02.008

Hu, P., Zhang, Y., Lv, F., Tong, W., Xin, H., Meng, Z., Wang, X., & Chu, P. K. (2017). Preparation of layered double hydroxides using boron mud and red mud industrial wastes and adsorption mechanism to phosphate. *Water and Environment Journal*, *31*(2), 145-157. doi: 10.1111/wej.12212

Hussain, A., Alamzeb, S., & Begum, S. (2013). Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food chemistry*, *136*(3-4), 1515-1523. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.058

Khorsandi, M., Omidi, T., & van Oel, P. (2023). Water-related limits to growth for agriculture in Iran. *Heliyon, 9*(5), e16132. doi: 10.1016/j.heliyon. 2023.e16132

Kong, X., Ge, R., Liu, T., Xu, S., Hao, P., Zhao, X., Li, Z., Lei, X., & Duan, H. (2021). Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation. *Chemical Engineering Journal*, *407*, 127178. doi: 10.1016/j.cej.2020.127178

Kou, X., Li, C., Zhao, Y., Wang, S., & Ma, X. (2018). CO2 sorbents derived from capsule-connected Ca-Al hydrotalcite-like via low-saturated coprecipitation. *Fuel Processing Technology*, *177*, 210-218. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.04.036

Li, S., Ma, X., Ma, Z., Dong, X., Wei, Z., & Liu, X. (2021). Mg/Al-layered double hydroxide modified biochar for simultaneous removal phosphate and nitrate from aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*, *23*, 101771. doi: 10.1016/j.eti.2021.101771

Liang, X., Su, Y., Wang, X., Liang, C., Tang, C., Wei, J., Liu, K., Ma, J., Yu, F., & Li, Y. (2023). Insights into the heavy metal adsorption and immobilization mechanisms of CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar: Synthesis and application in a combined heavy metal-contaminated environment. *Chemosphere, 313*, 137467. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137467

Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, *42*(3), 421-428. doi: 10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x

Lyu, P., Wang, G., Cao, Y., Wang, B., & Deng, N. (2021). Phosphorus-modified biochar cross-linked Mg–Al layered double-hydroxide composite for immobilizing uranium in mining contaminated soil. *Chemosphere*, *276*, 130116. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130116

Maghrebi, M., Noori, R., Bhattarai, R., Yaseen, Z., Tang, Q., Al-Ansari, N., Danandeh Mehr, A., Karbassi, A. R., Omidvar, J., Farnoush, H., Torabi Haghighi, A., Klöve, B., & Madani, K. (2020). Iran's agriculture in the anthropocene. *Earth's Future, 8*(9), e2020EF001547. doi: 10.1029/2020EF001547

Natasha, N., Shahid, M., Khalid, S., Bibi, I., Naeem, M. A., Niazi, N., Tack, F., Ippolito, J., & Rinklebe, J. (2021). Influence of biochar on trace element uptake, toxicity and detoxification in plants and associated health risks: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 52*(16), 2803-2843. doi: 10.1080/10643389.2021.1894064

Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 539-579, In: Page A L (ed), *Methods of Soil Analysis*, American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, WI. doi: 10.2134/agronmonogr9.2. 2ed.c29

Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). Phosphorus. Pp. 403-434, In: Page A L (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Monograph no 9*, American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, WI.

Qin, W., Liang, X., Chen, Y., Qin, Z., Chen, S., Zeng, M., Yu, F., & Li, Y. (2024). Fe-Ca layered double hydroxide corn straw biochar alleviates heavy metal oxidative stress in *Bidens pilosa* L.: Rhizosphere effects. *Industrial Crops and Products*, *217*, 118773. doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118773

Richards, L. A. (1954). Diagnosis and Improvement of. *Saline and Alkali Soils. Handbook*, *60*, 129-134.

Shahrajabian, M. H., Sun, W., & Cheng, Q. (2020). Chemical components and pharmacological benefits of basil (*Ocimum basilicum*): a review. *International Journal of Food Properties, 23*(1), 1961–1970. doi:10.1080/10942912.2020.1828456

Shen, Z., Zhang, J., Hou, D., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Alessi, D. S. (2019). Synthesis of MgO-coated corncob biochar and its application in

lead stabilization in a soil washing residue. *Environment International*, *122*, 357-362. doi: 10.1016/j.envint.2018.11.045

Singh, A. (2021). A review of wastewater irrigation: Environmental implications. *Resources, Conservation and Recycling, 168*, 105454. doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105454

Singha Roy, A., Pillai, S., & Sinha Ray, S. (2022). Layered double hydroxides for sustainable agriculture and environment: An overview. *ACS Omega, 7*(24), 20428-20440. doi: 10.1021/acsomega.2c01405

UNESCO, (2020). The United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change. UNESCO, Paris, France.

Waheed, H., Ilyas, N., Raja, N., Mahmood, T., & Ali, Z. (2019). Heavy metal phyto-accumulation in leafy vegetables irrigated with municipal wastewater and human health risk repercussions. *International Journal of Phytoremediation*, *21*, 170-179. doi: 10.1080/15226514.2018.1540547

WHO, (1989). Report of 33rd meeting, Joint FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives, Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants No. 24, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.

WHO, (1996). Permissible limits of heavy metals in soil and plants. Geneva, Switzerland.

Xiang, Y., Kang, F., Xiang, Y., & Jiao, Y. (2019). Effects of humic acid-modified magnetic Fe3O4/MgAl-layered double hydroxide on the plant growth, soil enzyme activity, and metal availability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *182*, 109424. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109424

Yin, Q., Lyu, P., Wang, G., Wang, B., Li, Y., Zhou, Z., Guo, Y., Li, L., Deng, N., & Deng, N. (2022). Phosphorus-modified biochar cross-linked Mg-Al layered double-hydroxide stabilizer reduced U and Pb uptake by Indian mustard (*Brassica juncea* L.) in uranium contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *234*, 113363. doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113363

Yu, F., Gu, T., Wei, J., Tang, C., Li, S., Chen, Y., Su, Y., Liu, K., Ma, J., Liang, X., & Li, Y. (2023). CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar reduced heavy metal uptake by *Brassica campestris* L. and *Ipomoea aquatic* F.: Rhizosphere effects and oxidative stress alleviation. *Journal of Environmental Management*, *330*, 117227. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.117227

Zhang, L., Guo, D., Tantai, X., Jiang, B., Sun, Y., & Yang, N. (2021). Synthesis of three-dimensional hierarchical flower-like Mg–Al layered double hydroxides with excellent adsorption performance for organic anionic dyes. *Transactions of Tianjin University*, *27*, 394-408. doi: 10.1007/s12209-020-00249-5

Zhao, S., Li, Z., Wang, H., Huang, H., Xia, C., Liang, D., Yanf, J., Zhang, Q., & Meng, Z. (2021). Effective removal and expedient recovery of As (V) and Cr (VI) from soil by layered double hydroxides coated waste textile. *Separation and Purification Technology*, *263*, 118419. doi: 10.1016/j.seppur.2021.118419

Zhao, Y., Zhang, S., Shi, R., Waterhouse, G. I., Tang, J., & Zhang, T. (2020). Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances. *Materials Today*, *34*, 78-91. doi: 10.1016/j.mattod.2019.10.022

Zubair, M., Daud, M., McKay, G., Shehzad, F., & Al-Harthi, M. A. (2017). Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science*, *143*, 279-292. doi: 10.1016/j.clay.2017.04.002

Zubair, M., Manzar, M. S., Mu'azu, N. D., Anil, I., Blaisi, N. I., & Al-Harthi, M. A. (2020). Functionalized MgAl-layered hydroxide intercalated date-palm biochar for Enhanced Uptake of Cationic dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, *190*, 105587. doi: 10.1016/j.clay.2020.105587