

Evaluation of the Effect of Organic and Inorganic Amendments on Lead and Cadmium Bioavailability in calcareous soils

ABSTRACT

Background and Aim: Increasing agricultural activities and subsequently releasing pollutants from agricultural systems as well as expanding industries cause heavy metals (lead and cadmium) to enter the environment. Application of amendments are suitable methods for the inactivation of heavy metals in contaminated soils.

Materials and Methods: In order to study the effect of organic amendments (biochar 640 and 420) and inorganic amendments (zeolite, bentonite, leca and pumice) on bioavailability of Pb and Cd during incubation time in a calcareous soil, a factorial test was conducted in a completely randomized design with 3 levels of amendments application in soil (0, 1 and 5 %) in three replications. Bioavailability of Pb and Cd in soil was determined using DTPA and EDTA-extractable during 90- and 180-days incubation time.

Results: Results showed an increase in concentration of DTPA-extractable Pb and Cd during the test. Application of biochar 640, bentonite and zeolite (5%) decreased concentration of EDTA-extractable Pb during the incubation time. Application of biochar (1%) were the most effective treatment in decreasing Pb concentration EDTA-exchangeable. Application of the organic amendments (biochar 640 and biochar 420) and inorganic amendments (pumice, leca bentonite, and zeolite) increased concentration of EDTA-extractable Cd during the incubation time. Application of 5% of zeolite showed the lowest increasing concentration of EDTA-extractable Cd during the incubation time.

Conclusion: Organic amendments were more efficient in immobilization of Cd and Pb than the inorganic amendments. These results might due to the high amount of organic carbon and cation exchange capacity of the organic amendments than the inorganic amendments.

Keywords: Organic and inorganic amendments, Bioavailability, Lead, Cadmium.

Somayeh Sefidgar shahkolaie

PhD, Department of Soil Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Mojtaba Baranimotlagh

* Associate Professor, Department of Soil Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. (Corresponding author):
E-mail: mbarani@gau.ac.ir,

Farhad Khormali

Professor, Department of Soil Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Esmael Dordipour

Associate Professor, Department of Soil Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

Received: 2020/01/18

Accepted: 2020/05/11

Document Type: Research article

► **Citation:** Sefidgar shahkolaie S, Baranimotlagh M, Khormali F, Dordipour E. Evaluation of the Effect of Organic and Inorganic Amendments on Lead and Cadmium Bioavailability in calcareous soils. *Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2020;6 (1):70-82.

بررسی اثر کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر قابلیت دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در خاک‌های آهکی

سمیه سفیدگر شاهکلایی

دکترای علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع
طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

مجتبی بارانی مطلق

* دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و
خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،
گرگان، ایران. (نویسنده مسئول):

پست الکترونیک: mbarani@gau.ac.ir

فرهاد خرمالی

استاد، گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک،
دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان،
ایران.

اسماعیل دردی پور

دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و
خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،
گرگان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۲۲

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: افزایش فعالیت‌های کشاورزی و به‌دنبال آن رهاسازی آلاینده‌ها از سامانه‌های کشاورزی و همچنین گسترش صنایع سبب ورود یون‌های فلزهای سنگین از جمله کادمیوم و سرب به محیط زیست می‌شود. کاربرد جاذب‌ها از روش‌های مناسب برای نا متحرک‌سازی فلزهای سنگین در خاک‌های آلوده می‌باشند. مطالعه حاضر با هدف بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر قابلیت دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در طول زمان انکوباسیون در خاک انجام شد.

مواد و روش‌ها: مواد آزمایش شامل کاربرد سه سطح (۰، ۱ و ۵ درصد وزنی) اصلاح کننده‌های آلی (بیوجار ۶۴۰ و بیوجار ۴۲۰)، اصلاح کننده‌های معدنی (ژئولیت، بنتونیت، لیکا و پومیس) و دو زمان (۹۰ و ۱۸۰ روز) به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار بود. در پایان زمان انکوباسیون دسترسی زیستی سرب و کادمیوم با روش DTPA (دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید) و EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) تعیین شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج مطالعه، گذشت زمان باعث افزایش دسترسی زیستی سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA گردید. همچنین، افزودن بیوجار ۶۴۰، بنتونیت و سطح ۵٪ ژئولیت سبب کاهش مقدار سرب عصاره‌گیری شده با EDTA گذشت زمان شدند. بیشترین میزان کاهش سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان در سطح ۱٪ بیوجار ۶۴۰ مشاهده گردید. کاربرد اصلاح کننده‌های آلی (بیوجار ۶۴۰ و ۴۲۰) و معدنی (پومیس، لیکا، ژئولیت و بنتونیت) سبب افزایش مقدار کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان شدند.

نتیجه‌گیری: اصلاح کننده‌های آلی به‌دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی بالایی که نسبت به اصلاح کننده‌های معدنی دارند، در تثبیت فلزات مؤثرتر هستند.

کلید واژه‌ها: اصلاح کننده‌های آلی و معدنی، دسترسی زیستی، سرب، کادمیوم

◀ استناد: سفیدگر شاهکلایی س، بارانی مطلق م، خرمالی ف، دردی پور الف. بررسی اثر کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در خاک‌های آهکی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. بهار ۱۳۹۹؛ ۶(۱): ۷۰-۸۲.

مقدمه

زیست‌بوم‌های مختلف پیوسته با مقادیر زیادی از مواد شیمیایی پرخطر با ساختارها و سطوح مختلف سمیت آلوده می‌شوند، بنابراین سلامت انسان با مصرف غذا و آب آلوده در معرض خطر قرار می‌گیرد. فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی انجام شده توسط بشر و بقایای ناشی از جنگ‌افزارها، از منابع عمده آلودگی می‌باشند (۱). افزایش فعالیت‌های کشاورزی به‌منظور برآورده کردن نیازهای افزایش جمعیت، موجب رهاسازی آلاینده‌ها از سامانه‌های کشاورزی می‌شود که به‌عنوان یکی از عوامل افت کیفیت و سلامت خاک و آب مطرح می‌باشد. بنابراین برای مهار آسیب‌های زیست‌محیطی ایجاد شده، از روش‌های مختلف پالایش منابع آب و خاک بهره‌گیری می‌شود. از این رو، پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در راستای سلامتی انسان، امری بسیار مهم و اجتناب‌ناپذیر است (۲).

کادمیوم و سرب، از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب شده و از راه‌های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می‌کنند. وجود این عناصر در محیط ریزوسفر می‌تواند سبب انتقال این عناصر به چرخه غذایی انسان شده و پیامدهای خطرناکی را به‌دنبال داشته باشد (۳). آلودگی سرب و کادمیوم ممکن است ناشی از پدیده‌های طبیعی و یا فعالیت‌های انسانی مانند صنایع ذوب فلزات و معدن‌کاری باشد (۴).

فرآیندهای گوناگونی مانند رسوب شیمیایی، تبادل یونی و اسمز معکوس برای حذف فلزات سنگین گزارش شده‌اند که مشکل اساسی این روش‌ها، پرهزینه بودن آنهاست (۵). یکی از روش‌های پالایش خاک‌های آلوده، تثبیت و نا متحرک سازی آلاینده‌های خاک توسط جاذب‌ها است. در این روش غلظت کل آلاینده در خاک تغییر نمی‌کند، بلکه تنها بخش فعال آلاینده در خاک کاهش می‌یابد (۶).

در میان مواد جاذب، کانی‌های رسی مختلف برای ن نا متحرک‌سازی فلزها در خاک کاربرد دارند. بنتونیت به‌دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند سطح ویژه بالا، هزینه کم تهیه و

دسترسی آسان و گنجایش تبادل کاتیونی بالا، به‌عنوان ماده‌ای مؤثر جهت جذب فلزات سنگین در خاک‌های آلوده شناسایی شده است (۷). کانی ژئولیت در طبیعت ممکن است دارای منشأ ماگمایی به همراه سنگ‌های آذرین بوده و یا به‌صورت کانی ثانویه در اثر فرآیند دگرسانی تشکیل گردد. ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها ۱۰۰-۳۰۰ سانتی‌مول‌بار در کیلوگرم خاک گزارش شده است (۸). لیکا دارای تخلخل بالا و دارای سطحی زیر با حفرات زیاد است که سطحی مناسب برای فرآیند جذب می‌باشد (۹). پومیس یک نوع کانی سیلیکاتی غیرکریستالی است و دارای ساختمانی متخلخل و سطح ویژه بالایی است. پومیس دارای ساختمان اسکلتی با کانال‌های باز است که یون‌ها و مولکول‌ها در آن قرار می‌گیرند (۱۰). مکانیسم جذب در سطح کانی‌های رسی به‌شدت به بارهای منفی که در اثر جایگزینی همشکل به وجود آمده است، بستگی دارد (۱۱).

علاوه بر کانی‌های رسی، منابع ارزان و قابل دسترس طبیعی دیگر از جمله کرین فعال، زغال‌سنگ، شلتوک برنج و بیوجار برای حذف فلزات سنگین گزارش شده‌اند (۱۲). اخیراً از بیوجار که زغال تهیه شده از زیست توده‌های گیاهی، لجن فاضلاب و ضایعات کشاورزی است و سوختن آن‌ها در حضور کم و یا عدم حضور اکسیژن انجام می‌شود، به‌عنوان جاذب قلیایی استفاده می‌شود (۱۳). علاوه بر این، بیوجار موادی متخلخل بسیار بالا و گروه‌های عاملی مختلفی هستند که در جذب سطحی فلزات سنگین مؤثرند (۱۴). بر اساس مطالعات انجام شده توسط گو و همکاران، بیوجارها می‌توانند از طریق جذب سطحی و رسوب، سرب را تثبیت کنند و در نتیجه گونه‌های محلول سرب به شکل گونه‌های پایدارتر همانند هیدروکسی پایرومورفایت تغییر شکل دهند (۱۵). در طی تولید بیوجار، مواد آلی پیرولیز و مقدار کربنات افزایش می‌یابد و دامنه وسیعی از گروه‌های عاملی همانند -COO و -O- در سطح بیوجار ایجاد می‌شود (۱۶)، بنابراین پس از پیرولیز، بیوجارها به مواد قلیایی تبدیل می‌شوند که با اضافه شدن به خاک، pH خاک را افزایش می‌دهند و بارهای سطحی منفی

آلی و معدنی در خاک‌های با آلودگی کم صورت گرفته است، ولی اطلاعاتی اندکی در مورد خاک‌های آهکی با میزان آلودگی بالا و نیز مقایسه اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی ارزان‌قیمت و اثر زمان در ناپویاسازی و غیرمتمحک کردن فلزات سنگین در خاک وجود دارد، لذا مطالعه حاضر با هدف کاهش دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در خاک‌های با میزان آلودگی بالای سرب و کادمیوم توسط بنتونیت، ژئولیت، لیکا، پومیس و بیوجار، مقایسه کارایی اصلاح‌کننده‌های مختلف در تثبیت درجا فلزات سنگین و بررسی اثر زمان بر تثبیت فلزات سنگین توسط اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی انجام شد.

روش کار

نمونه‌برداری خاک و تعیین ویژگی‌ها

یک نمونه خاک با بافت سیلتی لوم، از شرق استان گلستان و از منطقه شش آب تهیه شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن (نمونه خاک‌ها بعد از جمع‌آوری در هوای آزاد خشک شدند)، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده و به‌منظور تعیین برخی خواص فیزیکی و شیمیایی (جدول ۱) به آزمایشگاه انتقال داده شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (۲۳)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت ۱:۵ خاک به آب (۲۴)، کرین آلی به‌وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات (۲۵)، کربنات کلسیم معادل به وسیله تیترا کردن با اسید (۲۶) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم مولار با $pH=8/2$ (۲۷) اندازه‌گیری گردید.

جاذب‌های سرب و کادمیوم و آزمایشات آن

بیوجارهای مورد استفاده در این پژوهش از کاه و کلش برنج در دمای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه و دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در شرایط با اکسیژن کم و در کوره الکتریکی تهیه شدند (جدول ۳). اصلاح‌کننده‌های معدنی همانند بنتونیت از شرکت زرین خاک قائن، لیکا از کارخانه لیکا کیلومتر ۱۰۵ جاده قدیم تهران - ساوه، پومیس از کارخانه پارس پومیس واقع در استان آذربایجان شرقی شهرستان اسکو و ژئولیت طبیعی از شرکت افروند

ایجاد می‌شود که کاتیون‌ها می‌توانند جذب شوند (۱۷). سفیدگر شاهکلایی و همکاران، اثر بیوجار بر تثبیت فلزات سنگین در خاک را بررسی و نتیجه گرفتند که تثبیت فلزات سنگین در خاک ممکن است تحت تأثیر شرایط پیرولیز و مقادیر کاربرد بیوجار قرار گیرد. از آنجایی که بیوجارها دارای گروه‌های عاملی فعال، سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، pH بالا، سیلیس و فسفر بالا هستند، آن‌ها می‌توانند به‌طور قابل توجهی حلالیت فلزات سنگین در خاک را از طریق جذب سطحی و رسوب کاهش دهند (۱۸). زانگ و همکاران گزارش کردند که افزایش 'pH، EC' (هدایت الکتریکی)، 'CEC' (ظرفیت تبادل کاتیونی) و ماده آلی پس از افزودن بیوجار به خاک، سبب کاهش دسترسی زیستی کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA^۲ (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) شد (۱۹). همچنین، شن و همکاران گزارش کردند که بیوجار موجب افزایش pH خاک می‌گردد. آن‌ها همچنین دریافتند که با افزایش زمان انکوباسیون، میزان pH خاک بیشتر افزایش می‌یابد. آن‌ها دلایل احتمالی این افزایش را تجزیه آهسته ترکیبات قلیایی موجود در بیوجار در طول زمان انکوباسیون دانستند (۲۰). در مطالعه شاهرادی و همکاران که میزان جذب فلزات سنگین به‌وسیله ژئولیت و بنتونیت را بررسی کردند، افزودن بنتونیت اثر معنی‌داری بر کاهش غلظت قابل جذب سرب در خاک آلوده داشت. ژئولیت نیز اثر معنی‌داری بر کاهش غلظت قابل جذب کادمیوم در خاک داشت، در حالی که بنتونیت به‌علت افزایش شوری خاک، هیچ تأثیری بر کاهش غلظت قابل جذب کادمیوم خاک نداشت (۲۱). لاهوری و همکاران از ژئولیت برای جذب فلزات سنگین استفاده کرده و دریافتند که استفاده از ژئولیت سبب کاهش مقدار سرب و کادمیوم اندازه‌گیری شده با DTPA^۴ (دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید) می‌شود. آن‌ها افزایش pH و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک پس از افزودن ژئولیت را از عوامل کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین دانستند (۲۲). تاکنون مطالعات زیادی درباره اصلاح‌کننده‌های

1. Electrical Conductivity
2. Cation Exchange Capacity
3. Ethylenediamine Tetraacetic Acid
4. Diethylenetriaminepentaacetic Acid

توسکا تهران تهیه شدند (جدول ۲). برخی خصوصیات شیمیایی اصلاح کننده‌ها نظیر pH و EC (نسبت ۱:۱۰ بیوپار به آب) (نسبت ۱:۵ اصلاح کننده‌های معدنی به آب) به ترتیب با دستگاه pH متر و هدایت سنج الکتریکی، کربن آلی به وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات (۲۵)، کربنات کلسیم معادل به وسیله تیترا کردن با اسید (۲۶) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم مولار با $pH=8/2$ (۲۷) اندازه گیری گردید. غلظت سرب و کادمیوم کل به روش هضم تر (۲۸) و به وسیله دستگاه جذب اتمی به ترتیب در طول موج $283/3$ و $228/8$ نانومتر اندازه گیری گردید (Unicam 919 AA) (جدول ۲).

آلوده کردن خاک

برای آلوده کردن خاک به سرب و کادمیوم، مقدار $2/4$ گرم از نمک نیترات سرب $(Pd(NO_3)_2)$ و $0/32$ گرم از نیترات کادمیوم $(Cd(NO_3)_2)$ از طریق اسپری کردن به یک کیلوگرم خاک برای ایجاد غلظت سرب 1500 میلی گرم بر کیلوگرم و کادمیوم 150 میلی گرم بر کیلوگرم اضافه شد. سپس نمونه خاک به منظور حصول تعادل، به مدت ۳ ماه در دمای 25 درجه سانتی گراد انکوباسیون شد. رطوبت خاک در طی انکوباسیون، با آب مقطر در حدود 70% ظرفیت مزرعه نگهداری گردید. بعد از گذشت ۳ ماه و حصول تعادل، نمونه خاک آلوده شده هوا خشک شده و از الک 2 میلی متری عبور داده شد.

آزمایش انکوباسیون

به منظور آماده کردن تیمارها، نمونه‌های یک کیلویی از خاک آلوده شده وزن و اصلاح کننده‌های آلی (بیوپار 640 و 420) عبور داده شده از الک 4 میلی متری و اصلاح کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) عبور داده شده از الک 2 میلی متری در سه سطح (0 ، 1 و 5 درصد وزنی) و در ۳ تکرار اضافه و به درون ظرف‌های پلاستیکی ریخته شد. آنگاه رطوبت داخل ظروف، در طول مدت آزمایش با استفاده از آب مقطر به حدود 70% ظرفیت مزرعه رسانیده شد و درب ظروف با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب، تعدادی سوراخ جهت تهویه و ایجاد شرایط هوازی

تعبیه گردید. سپس در دو زمان 90 و 180 روز پس از افزودن اصلاح کننده‌ها، یک گرم نمونه از خاک موجود در هر یک از ظرف‌ها برداشته و غلظت کادمیوم و سرب به روش DTPA (10 گرم خاک هوا خشک داخل لوله سانتریفیوژ ریخته شد، سپس به آن 20 میلی لیتر محلول DTPA ($pH=7/3$) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت به وسیله دستگاه تکان دهنده در 120 دور در دقیقه تکان داده شدند، سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف شد) (29) و EDTA ($0/8$ گرم خاک هوا خشک داخل لوله سانتریفیوژ ریخته شد، سپس به آن 80 میلی لیتر محلول EDTA ($pH=7/5$) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت 48 ساعت به وسیله دستگاه تکان دهنده در 20 دور در دقیقه تکان داده شد، سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف شد) (30) عصاره گیری و توسط دستگاه جذب اتمی (Unicam 919 AA) اندازه گیری شد.

افزون بر این، کارایی اصلاح کننده‌ها در تثبیت سرب و کادمیوم بر حسب درصد با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد (31):

$$(1) \quad \text{کارایی تثبیت فلزات سنگین} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

که در آن، C_0 غلظت سرب و کادمیوم عصاره گیری شده با DTPA و EDTA در خاک شاهد و C غلظت سرب و کادمیوم عصاره گیری شده با DTPA و EDTA در خاک تیمار شده است.

روش تجزیه و تحلیل آماری و پردازش داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های جمع آوری شده از نرم افزار SAS¹ (سیستم تجزیه و تحلیل آماری)، ورژن $9/1$ و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون LSD^2 (حداقل اختلاف معنی دار) در سطح احتمال 5% استفاده شد.

یافته‌ها

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در این آزمایش

1. Statistical Analysis System
2. Low Significant Difference

در جدول ۱ آورده شده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های خاک، بافت خاک مورد مطالعه سیلتی لوم بود. مقدار ماده آلی در خاک مورد مطالعه ۱/۸٪ بود. همچنین مقدار آهک معادل خاک ۵/۲٪ محاسبه شد.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

پارامتر	واحد	مقدار
pH (آب به خاک، ۵:۱ حجمی / وزنی)		۷/۲
هدایت الکتریکی (آب به خاک، ۵:۱ حجمی / وزنی)	دسی‌زیمنس بر متر	۰/۶۸
رس	درصد	۲۷/۵
سیلت	درصد	۵۷/۵
شن	درصد	۱۵
ظرفیت تبادل کاتیونی	سانتی‌مول بار بر کیلوگرم	۱۹/۸
کلسیم کربنات معادل	درصد	۵/۲
کربن آلی	درصد	۱/۸

ویژگی‌های شیمیایی اصلاح کننده‌ها

برخی ویژگی‌های شیمیایی اصلاح کننده‌های مورد استفاده در جدول ۲ نشان داده شده است. خصوصیات اصلاح کننده‌ها عواملی هستند که کارایی آن‌ها را برای تثبیت فلزات سنگین مشخص می‌سازند.

جدول ۲. ویژگی‌های اصلاح کننده‌ها

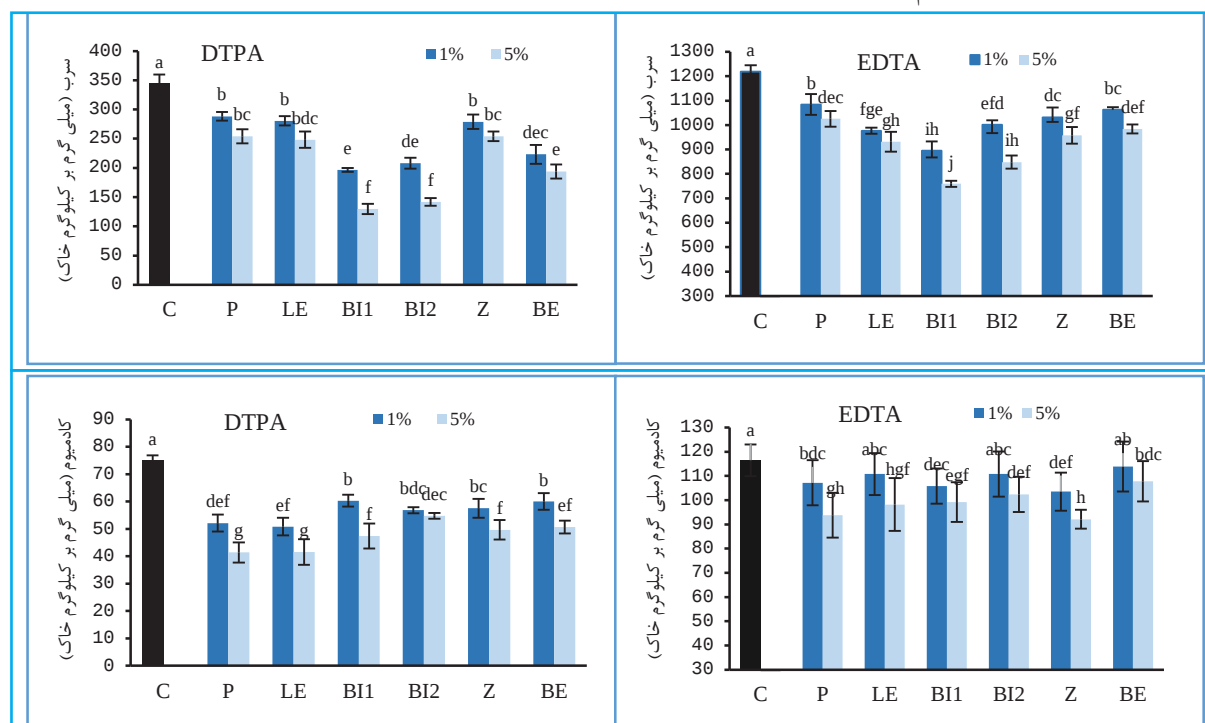
تیمار	pH	هدایت الکتریکی	ظرفیت تبادل کاتیونی	کلسیم کربنات معادل	کربن آلی	کادمیوم	سرب کل
		دسی‌زیمنس بر متر	سانتی‌مول بار بر کیلوگرم	درصد	درصد	میلی‌گرم بر کیلوگرم	میلی‌گرم بر کیلوگرم
بیوچار ۶۴۰	۸/۳	۹/۳	۶۷/۳	۰/۹۶	۳۰/۵	ND ^a	۱/۳
بیوچار ۴۲۰	۷/۴	۷/۹	۶۶/۱	۳/۲۰	۳۸/۴	ND	۲/۱
یومیس	۷/۲	۲/۶	۲۸/۰	۲/۱۳	۰/۰	ND	۴/۶
لیکا	۱۱/۵	۴/۷	۲۶/۸	۷/۹۳	۰/۰	۰/۰۲	۴/۱
ژئولیت	۸/۲	۰/۸	۳۳/۴	۴/۹۶	۰/۰	ND	۵/۲
بنتونیت	۸/۱	۸/۱	۲۴/۹	۶/۱۳	۰/۰	۰/۰۲	۴/۳

ND^a: Not Detectable

اثر اصلاح کننده‌ها بر دسترسی زیستی سرب و کادمیوم

بر اساس نتایج حاصل از این آزمایش، کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی، غلظت سرب عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA را به‌طور معنی‌داری نسبت به شاهد کاهش دادند (شکل ۱). بیشترین کاهش غلظت سرب عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA مربوط به تیمار بیوچار ۶۴۰ در سطح ۵٪ بود که به‌ترتیب برابر ۷۵۹/۵۸ و ۱۲۹/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی سبب کاهش معنی‌دار غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA در مقایسه با تیمار شاهد شدند. بیشترین کاهش غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA مربوط به سطح ۵٪ بیوچار ۶۴۰ (۳۶/۷٪) بود. افزون بر این،

کاربرد بیوپچار ۶۴۰، اصلاح کننده‌های معدنی (ژئولیت و پومیس)، به‌طور معنی‌داری (در سطح ۵٪) نسبت به شاهد کاهش دادند (شکل ۱).



شکل ۱. پتانسیل قابلیت دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در خاک اصلاح نشده شاهد (C) و خاک‌های اصلاح شده با پومیس (P)، لیکا (LE)، بیوپچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد (BI1)، بیوپچار تهیه شده در دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد (BI2)، ژئولیت (Z) و بنتونیت (BE) استخراج شده توسط دو عصاره‌گیر DTPA و EDTA

تأثیر اصلاح کننده‌ها بر قابلیت دسترسی زیستی

سرب و کادمیوم در زمان‌های مختلف انکوباسیون

بر اساس نتایج با گذشت زمان، مقدار سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA در اثر کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی افزایش یافت (جدول ۳ و ۴). همچنین بر اساس نتایج، بیوپچار ۶۴۰، بنتونیت و سطح ۵٪ ژئولیت، سبب کاهش مقدار سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان شدند (جدول ۳). بیشترین میزان کاهش سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان در سطح ۱٪ بیوپچار ۶۴۰ مشاهده گردید که این معادل ۳/۸٪ بود (جدول ۴).

کارایی تثبیت فلزات سنگین

مقایسه میانگین‌های کارایی تثبیت فلزات سنگین در جدول ۵ ارائه شده است. بیشترین کارایی تثبیت سرب عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA در سطح ۵٪ بیوپچار ۶۴۰ مشاهده گردید. همچنین بر اساس نتایج، گذشت زمان باعث افزایش کارایی تثبیت سرب گردید که بیشترین افزایش کارایی تثبیت سرب

بر اساس نتایج با گذشت زمان، مقدار سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA در اثر کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی افزایش یافت (جدول ۳ و ۴). همچنین بر اساس نتایج، بیوپچار ۶۴۰، بنتونیت و سطح ۵٪ ژئولیت، سبب کاهش مقدار سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان شدند (جدول ۳). بیشترین میزان کاهش سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان در سطح ۱٪ بیوپچار ۶۴۰ مشاهده گردید که این معادل ۳/۸٪ بود (جدول ۴). بر اساس یافته‌های این پژوهش، کاربرد اصلاح کننده‌های آلی و معدنی سبب افزایش مقدار

جدول ۳. اثر برهمکنش اصلاح کننده ها و زمان بر قابلیت دسترسی زیستی سرب

EDTA		DTPA		اصلاح کننده ها
۱۸۰	۹۰	۱۸۰	۹۰	
۱۲۳۵ ^a ± ۱۲/۲۵	۱۲۰۲ ^a ± ۱۳/۹۶	۵۷۴/۲ ^a ± ۱۰/۰۰	۱۱۳/۲ ^g ± ۲/۶۵	شاهد
۱۱۲۲ ^b ± ۱۴/۱۶	۱۰۴۴ ^c ± ۱۰/۹۶	۴۷۴/۶ ^b ± ۱۱/۵۴	۱۰۱/۸ ^g ± ۳/۳۹	پومیس ۱٪
۱۰۳۵ ^{def} ± ۱۲/۶۷	۱۰۱۶ ^{dcfg} ± ۱۷/۵۸	۴۰۹/۴ ^c ± ۱۳/۴۲	۹۸/۴ ^g ± ۲/۳۷	پومیس ۵٪
۹۷۹/۳ ^{fdgegh} ± ۹/۸۴	۹۳۷/۶ ^{fgegh} ± ۱۵/۴۶	۴۵۸/۲ ^{bc} ± ۱۲/۱۲	۱۰۲/۷ ^g ± ۳/۶۷	لیکا ۱٪
۹۴۸/۳ ^{gh} ± ۵/۷۹	۹۱۵/۲ ^{ih} ± ۱۱/۸۳	۴۰۲/۵ ^{dc} ± ۶/۹۰	۹۴ ^g ± ۵/۵	لیکا ۵٪
۸۲۰ ^{kj} ± ۱۵/۸۹	۹۷۰/۵۳ ^{fgegh} ± ۱۰/۱۴	۲۹۹/۹ ^e ± ۵/۱۳	۹۳/۰۸ ^g ± ۱/۷۹	بیوچار ۱، ۶۴۰٪
۷۲۷ ^l ± ۷/۸۷	۷۹۲/۱ ^{ki} ± ۱۶/۵۴	۱۸۳/۵ ^f ± ۱۵/۱۸	۷۶ ^g ± ۰/۹۷	بیوچار ۵، ۶۴۰٪
۱۰۳۷ ^{de} ± ۱۷/۴۲	۹۶۴/۵ ^{fgh} ± ۷/۰۸	۳۲۵/۲ ^e ± ۱۶/۲۱	۹۱ ^g ± ۲/۵۶	بیوچار ۱، ۴۲۰٪
۸۶۳ ^{ij} ± ۱۱/۷۷	۸۳۳/۸ ^{kj} ± ۱۵/۳۶	۲۰۳/۱ ^f ± ۶/۰۶	۸۰/۱۳ ^g ± ۵/۷۹	بیوچار ۵، ۴۲۰٪
۱۰۴۰ ^{de} ± ۱۲/۴۹	۱۰۲۲ ^{def} ± ۱۱/۰۹	۴۵۸/۵ ^{bc} ± ۶/۴۴	۹۹/۴۴ ^g	زئولیت ۱٪
۹۴۹/۵ ^{gh} ± ۱۴/۸۴	۹۶۶ ^{fgh} ± ۱۴/۰۰	۴۱۴ ^{bc} ± ۶/۸۲	۹۴/۰۶ ^g ± ۲/۳۶	زئولیت ۵٪
۱۰۱۴ ^{degh} ± ۹/۹۷	۱۱۱۲ ^{bc} ± ۱۰/۶۷	۳۴۲/۵ ^{de} ± ۱۲/۰۸	۱۰۳/۶ ^g ± ۴/۶۴	بنتونیت ۱٪
۹۲۱ ^{ih} ± ۱۵/۲۹	۱۰۴۶ ^{dc} ± ۷/۱۹	۲۸۸/۸ ^e ± ۱۲/۵۸	۹۹/۲۶ ^g ± ۴/۰۰	بنتونیت ۵٪

اعداد با حروف مشترک در هر دو ستون دارای اختلاف معنی دار ($p < ۰/۰۵$) نمی باشند.

جدول ۴. اثر برهمکنش اصلاح کننده ها و زمان بر قابلیت دسترسی زیستی کادمیوم

EDTA		DTPA		اصلاح کننده ها
۱۸۰	۹۰	۱۸۰	۹۰	
۱۳۰/۸۳ ^a ± ۰/۸۴	۱۰۲/۱ ^{fg} ± ۰/۲۴	۹۲/۶ ^a ± ۶/۰۰	۵۷/۲۳ ^g ± ۰/۰۴	شاهد
۱۲۷/۱۶ ^{abc} ± ۱/۶۴	۸۷/۲۵ ^{kij} ± ۱/۴۵	۷۲/۸ ^{ef} ± ۳/۸۲	۳۱/۳۶ ⁱ ± ۰/۸۶	پومیس ۱٪
۱۰۶ ^{ef} ± ۵/۱۱	۸۱/۶۳ ^k ± ۲/۳۱	۵۶/۰۱ ^g ± ۳/۰۳	۲۶/۷۷ ⁱ ± ۰/۸۴	پومیس ۵٪
۱۲۸/۵ ^{ab} ± ۱/۰۸	۹۳/۱۳ ^{hig} ± ۰/۶۷	۷۱/۱۶ ^{ef} ± ۵/۴۷	۳۰/۴۲ ⁱ ± ۰/۷۸	لیکا ۱٪
۱۱۳/۵ ^{de} ± ۲/۴۴	۸۲/۹۱ ^{kj} ± ۲/۳۷	۵۷/۲ ^g ± ۶/۲۳	۲۵/۹۴ ⁱ ± ۱/۰۶	لیکا ۵٪
۱۱۹/۸۳ ^{dbc} ± ۵/۴۳	۹۱/۸ ^{hij} ± ۰/۵۷	۸۸/۶۹ ^{ab} ± ۴/۹۳	۳۱/۹۲ ⁱ ± ۱/۴۹	بیوچار ۱، ۶۴۰٪
۱۱۲/۳ ^{de} ± ۳/۶۸	۸۶/۱۵ ^{kij} ± ۱/۳۲	۶۸/۴۷ ^f ± ۷/۵۵	۲۶/۳۴ ⁱ ± ۱/۸۳	بیوچار ۵، ۶۴۰٪
۱۲۶/۵ ^{abc} ± ۲/۸۵	۹۵/۱ ^{hig} ± ۰/۶۱	۸۵/۶۴ ^{abc} ± ۳/۱۹	۲۸/۰۵ ⁱ ± ۱/۱۴	بیوچار ۱، ۴۲۰٪
۱۱۸/۳ ^{dc} ± ۳/۳۹	۸۶/۳۶ ^{kij} ± ۵/۴۱	۸۱/۷۳ ^{bdc} ± ۵/۸۴	۲۷/۷۴ ⁱ ± ۱/۸۷	بیوچار ۵، ۴۲۰٪
۱۱۴/۳ ^{de} ± ۲/۹۵	۹۲/۷ ^{hi} ± ۱/۰۶	۸۶/۴۶ ^{abc} ± ۱/۸۳	۲۸/۶۴ ⁱ ± ۰/۳۷	زئولیت ۱٪
۹۳/۸۳ ^{hig} ± ۳/۵۶	۹۰/۴ ^{kij} ± ۱/۲۲	۸۱/۲۳ ^{dc} ± ۱/۰۱	۱۸/۰۷ ^j ± ۰/۸۵	زئولیت ۵٪
۱۲۶/۶ ^{abc} ± ۲/۳۹	۱۰۱/۰۶ ^{gh} ± ۰/۸۹	۷۸/۳۱ ^{de} ± ۵/۲۴	۴۱/۶۳ ^h ± ۱/۶۴	بنتونیت ۱٪
۱۲۱/۳ ^{bdc} ± ۱/۶۴	۹۴/۳ ^{hig} ± ۱/۴۲	۷۳/۷۱ ^a ± ۵/۷۴	۲۷/۶۱ ⁱ ± ۱/۴۵	بنتونیت ۵٪

اعداد با حروف مشترک در هر دو ستون دارای اختلاف معنی دار ($p < ۰/۰۵$) نمی باشند.

عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA به ترتیب برابر ۶۸٪ و ۴۱٪ به ترتیب در سطح ۵٪ ژئولیت و پومیس مشاهده گردید (جدول ۶). بود (جدول ۵). در مورد کادمیوم، بیشترین کارایی تثبیت کادمیوم همچنین بر اساس نتایج، گذشت زمان باعث کاهش کارایی تثبیت عصاره‌گیری با DTPA و EDTA و با گذشت ۹۰ روز از انکوباسیون کادمیوم گردید (جدول ۶).

جدول ۵. کارایی تثبیت اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر سرب

EDTA		DTPA		اصلاح‌کننده‌ها
۱۸۰	۹۰	۱۸۰	۹۰	
$9/19^i \pm 0/38$	$13/11^f \pm 0/56$	$17/34^j \pm 0/50$	$10/06^f \pm 0/06$	پومیس ۱٪
$16/23^h \pm 0/39$	$15/42^e \pm 0/35$	$28/70^g \pm 0/34$	$13/06^e \pm 0/53$	پومیس ۵٪
$20/74^f \pm 0/34$	$19/01^d \pm 0/27$	$20/19^i \pm 0/42$	$9/32^{gf} \pm 0/08$	لیکا ۱٪
$23/25^e \pm 0/25$	$23/87^c \pm 0/76$	$29/89^g \pm 0/43$	$17/01^d \pm 0/16$	لیکا ۵٪
$33/63^b \pm 1/07$	$19/27^d \pm 0/06$	$47/76^d \pm 0/83$	$17/81^d \pm 0/33$	بیوجار ۶۴۰، ۱٪
$41/16^a \pm 0/83$	$34/11^a \pm 0/38$	$68/04^a \pm 0/82$	$32/90^a \pm 0/92$	بیوجار ۶۴۰، ۵٪
$16/07^h \pm 0/50$	$19/78^d \pm 0/37$	$43/37^e \pm 0/41$	$19/65^c \pm 0/84$	بیوجار ۴۲۰، ۱٪
$30/15^c \pm 0/28$	$30/64^b \pm 0/43$	$64/62^b \pm 1/23$	$29/25^b \pm 0/88$	بیوجار ۴۲۰، ۵٪
$15/83^h \pm 0/28$	$14/99^e \pm 0/28$	$20/15^i \pm 0/82$	$12/24^e \pm 0/66$	ژئولیت ۱٪
$23/15^e \pm 0/41$	$19/64^d \pm 0/27$	$27/90^h \pm 0/83$	$16/95^d \pm 0/70$	ژئولیت ۵٪
$17/89^g \pm 0/41$	$7/51^g \pm 0/28$	$34/40^f \pm 0/41$	$8/47^g \pm 0/10$	بنتونیت ۱٪
$25/46^d \pm 0/42$	$12/97^f \pm 1/83$	$49/70^c \pm 0/42$	$12/36^e \pm 0/62$	بنتونیت ۵٪

اعداد با حروف مشترک در هر دو ستون دارای اختلاف معنی‌دار ($p < 0/05$) نمی‌باشند.

جدول ۶. کارایی تثبیت اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر کادمیوم

EDTA		DTPA		اصلاح‌کننده‌ها
۱۸۰	۹۰	۱۸۰	۹۰	
$2/80^j \pm 0/17$	$14/54^d \pm 0/22$	$21/37^e \pm 0/71$	$45/20^{ef} \pm 0/71$	پومیس ۱٪
$18/98^b \pm 0/36$	$20/04^a \pm 0/35$	$39/55^a \pm 0/32$	$53/21^{bc} \pm 0/35$	پومیس ۵٪
$1/78^k \pm 0/08$	$8/78^g \pm 0/44$	$23/21^d \pm 0/76$	$46/83^e \pm 0/86$	لیکا ۱٪
$13/24^d \pm 0/01$	$18/78^b \pm 0/31$	$38/27^b \pm 0/72$	$54/67^b \pm 0/80$	لیکا ۵٪
$8/40^g \pm 0/08$	$10/08^f \pm 0/07$	$4/30^i \pm 0/07$	$44/22^f \pm 1/54$	بیوجار ۶۴۰، ۱٪
$14/14^c \pm 0/38$	$15/62^c \pm 0/37$	$26/11^c \pm 0/78$	$53/97^b \pm 0/78$	بیوجار ۶۴۰، ۵٪
$3/31^i \pm 0/07$	$6/85^i \pm 0/06$	$7/59^h \pm 0/06$	$50/98^d \pm 1/08$	بیوجار ۴۲۰، ۱٪
$9/55^f \pm 0/17$	$15/40^c \pm 0/22$	$11/81^g \pm 0/22$	$51/51^{cd} \pm 0/71$	بیوجار ۴۲۰، ۵٪
$12/61^e \pm 0/35$	$9/20^g \pm 0/35$	$6/70^h \pm 0/35$	$49/94^d \pm 0/35$	ژئولیت ۱٪
$28/28^a \pm 0/08$	$11/54^e \pm 0/44$	$12/34^g \pm 0/44$	$68/42^a \pm 0/86$	ژئولیت ۵٪
$3/18^{ij} \pm 0/02$	$1/01^j \pm 0/01$	$15/49^f \pm 0/31$	$27/25^g \pm 0/80$	بنتونیت ۱٪
$7/26^h \pm 0/08$	$7/63^h \pm 0/07$	$20/46^e \pm 0/07$	$51/74^{cd} \pm 1/08$	بنتونیت ۵٪

اعداد با حروف مشترک در هر دو ستون دارای اختلاف معنی‌دار ($p < 0/05$) نمی‌باشند.

لو و همکاران، پنج مکانیسم احتمالی را برای تثبیت فلزات سنگین توسط بیوچار ذکر کرده‌اند: ۱) تشکیل رسوباتی همانند فسفات‌ها، ۲) افزایش جذب اختصاصی فلزات، ۳) افزایش در برهمکنش الکترواستاتیک و تبادل یونی بین کاتیون‌های فلزی و پروتون‌های ایجاد شده در سطح بیوچار، ۴) افزایش در برهمکنش الکترواستاتیک و تبادل یونی بین کاتیون‌های فلزی و گروه‌های عاملی فعال که سبب افزایش در pH خاک می‌شوند و ۵) پتانسیل تشکیل کلات‌های پایدار و کمپلکس با مواد آلی (۳۲).

در مطالعه حاضر بیشترین کاهش غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA مربوط به سطح ۵٪ زئولیت بود؛ به گونه‌ای که مقدار کادمیوم از ۱۱۶/۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم به ۹۲/۱۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. نتایج این مطالعه با نتایج رمضانی و همکاران (۳۳) و پوگا و همکاران (۳۴) مطابقت داشت. همچنین مطالعه حاضر نشان داد که اثر بیوچار بر تثبیت فلزات سنگین در خاک ممکن است تحت تأثیر شرایط پیرولیز و مقادیر کاربرد بیوچار قرار گیرد که با نتایج لو و همکاران مطابقت داشت. در مطالعه لو و همکاران، بیشترین میزان تثبیت سرب در سطح ۵٪ بیوچار تهیه شده از بامبو و بیشترین میزان تثبیت کادمیوم در سطح ۵٪ بیوچار تهیه شده از کاه برنج مشاهده شد (۳۲). همچنین در مطالعه هوانگ و همکاران، افزایش دمای پیرولیز سبب افزایش در کاهش تحرک فلزات سنگین گردید که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت داشت (۳۵). بر اساس نتایج مطالعه حاضر در جدول ۶، بیشترین کارایی تثبیت سرب در خاک‌های تیمار شده با بیوچار مشاهده گردید که با نتایج حمید و همکاران مطابقت داشت. در مطالعه آن‌ها با افزودن بیوچار، زئولیت، هیدروکسی آپاتیت و آهک به خاک آلوده به سرب، بیشترین میزان تثبیت سرب در خاک‌های تیمار شده با بیوچار مشاهده شد (۳۶). لو و همکاران از بیوچار تهیه شده از کاه برنج و بامبو برای تثبیت کادمیوم در خاک استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان حذف کادمیوم در حضور بیوچار تهیه شده از کاه برنج

انجام گرفته است. آن‌ها ساختار حفره‌ای، سطح ویژه بالا و ظرفیت نگهداری بالای بیوچار را از عوامل کاهش دسترسی زیستی کادمیوم دانستند. آن‌ها همچنین همبستگی منفی و معنی‌داری بین pH خاک و مقدار کادمیوم پس از افزودن بیوچار به خاک یافتند (۳۲). در مطالعه کران و همکاران استفاده از بیوچار سبب کاهش دسترسی زیستی کادمیوم شد. آن‌ها افزایش کربن آلی و pH خاک پس از افزودن بیوچار را از عوامل کاهش دسترسی زیستی کادمیوم دانسته و گزارش کردند گروه‌های هیدروکسیلی و کربوکسیلی موجود در سطح بیوچار می‌تواند باعث جذب کادمیوم شود (۳۷). گارو و همکاران اثر زئولیت طبیعی را بر جذب سرب و کادمیوم در خاک آلوده بررسی و به این نتیجه رسیدند که زئولیت طبیعی سبب کاهش انحلال سرب و کادمیوم در خاک آلوده می‌شود (۳۸). در مطالعه بقایی با بررسی اثر کمپوست زیاله شهری و زئولیت بر کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم در یک خاک آلوده، کمترین مقدار کادمیوم قابل عصاره‌گیری شده با DTPA در تیمار ۱۰٪ وزنی زئولیت مشاهده شد. او علت این کاهش را به افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک پس از افزودن زئولیت به خاک نسبت داد (۳۹). حمیدپور و همکاران کمپلکس برون کره‌ای و درون کره‌ای را دو مکانیسم عمده تثبیت سرب و کادمیوم در خاک‌های آلوده توسط زئولیت و بنتونیت دانستند. آن‌ها همچنین بیان کردند که در تشکیل کمپلکس برون کره‌ای، یک مولکول آب حد واسطه بین فلز سنگین و سطح جاذب است که در این صورت فلزات سنگین به راحتی با کاتیون‌هایی مانند سدیم و پتاسیم تعویض می‌شوند. این نوع مکانیسم به قدرت یونی محیط بستگی دارد، اما در تشکیل کمپلکس درون کره‌ای، فلزات سنگین بدون واسطه به سطح جاذب اتصال دارند. عامل اصلی این پیوند، گروه هیدروکسیل سطح رس‌ها است. این پیوند به مراتب قوی‌تر از کمپلکس برون کره‌ای بوده و به قدرت یونی محیط بستگی ندارد (۴۰).

در مطالعه منگ و همکاران که اثر زمان را بر دسترسی زیستی سرب و کادمیوم در چهار بازه زمانی بررسی کردند، مقدار کادمیوم عصاره‌گیری شده با کلسیم کلراید در همه خاک‌های تیمار شده

نتیجه گیری

اصلاح کننده های آلی و معدنی برای تثبیت سرب و کادمیوم در خاک مؤثر بودند، اما ظرفیت تثبیت اصلاح کننده های آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) نسبت به اصلاح کننده های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) بیشتر بود. اصلاح کننده های آلی به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی بالایی که نسبت به اصلاح کننده های معدنی دارند، در تثبیت فلزات مؤثرتر بودند. همچنین بیوچارها به آسانی توسط میکروارگانیسم های خاک تجزیه نمی شوند، بنابراین از منظر استراتژی تثبیت فلزات در خاک، این امر برای تثبیت طولانی مدت فلزات مهم است. اصلاح کننده هایی که به آرامی تجزیه می شوند، به طور معمول قادر به نگهداری فلزات برای مدت طولانی هستند، بنابراین کاربرد اصلاح کننده های بیشتر به خاک لازم نیست. از جنبه اقتصادی، این یک مزیت بزرگ است، با این وجود نگرانی های زیادی در رابطه با خطر آلودگی آب های زیرزمینی با استفاده از اصلاح کننده های بادوام بالا وجود دارد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از رساله دکتری به شماره ۹۲۳۲۷۴۱۸۰ می باشد که با حمایت مالی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان صورت گرفت. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان برای تأمین مالی این پژوهش، تشکر و قدردانی می شود.

با بیوچار، در ۲۸ روز اول انکوباسیون کاهش یافت و سپس با گذشت زمان تا ۱۵۰ روز، افزایش یافت. آن ها همچنین مشاهده کردند که مقدار سرب عصاره گیری شده با کلسیم کلراید با گذشت زمان (۰-۱۵۰ روز) کاهش یافت (۴۱). در مطالعه بین و همکاران که دسترسی زیستی سرب و کادمیوم را در یک آزمایش سه ساله با افزودن بیوچار به خاک بررسی کردند، کادمیوم عصاره گیری شده با کلسیم کلراید ۵/۵۴ تا ۷۰ درصد در سال اول، ۵۳ تا ۶۰ درصد در سال دوم و ۲۳ تا ۶۰ درصد در سال سوم کاهش یافت و کاهش معنی دار کادمیوم عصاره گیری شده با DTPA را در طول مدت ۳ سال مشاهده کردند. آن ها همچنین کاهش معنی دار سرب عصاره گیری شده با کلسیم کلراید و DTPA را در مدت ۳ سال و با افزودن بیوچار به خاک مشاهده کردند (۴۲).

در مطالعه بشیر و همکاران که اثر بیوچار تهیه شده از کاه برنج و زئولیت بر تحرک کادمیوم در یک خاک آلوده بررسی شد، افزودن بیوچار و زئولیت سبب کاهش کادمیوم عصاره گیری شده با TCLP^۱ (روش استخراج ویژه سمیت) و CaCl_2 ^۲ (کلسیم کلرید) گردید و افزایش سطح بیوچار از ۱/۵ به ۳ درصد سبب کاهش معنی داری کادمیوم عصاره گیری شده با TCLP و CaCl_2 به ترتیب از ۶۵ به ۷۲ درصد و از ۳۱ به ۳۷ درصد گردید. آن ها همچنین کاهش معنی دار کادمیوم عصاره گیری شده با TCLP و CaCl_2 را با افزایش سطح زئولیت از ۱/۵ به ۳ درصد را به ترتیب برابر ۳۹ تا ۶۱ درصد و ۵ تا ۱۸ درصد مشاهده کردند. آن ها بیشترین افزایش کارایی تثبیت سرب عصاره گیری شده با TCLP و CaCl_2 را در سطح ۳٪ بیوچار تهیه شده از کاه برنج مشاهده کردند. آن ها کارایی بالای بیوچار در کاهش تحرک کادمیوم را قلیاییت بالای بیوچار که سبب افزایش یون Ca^{2+} (کلسیم) و CaCO_3 ^۴ (کلسیم کربنات) کل می شود، دانستند. بنابراین بیوچار سبب افزایش pH خاک و در نتیجه سبب کاهش تحرک کادمیوم می شود (۴۳).

1. Toxic Characteristic Leaching Procedure
2. Calcium chloride
3. Calcium
4. calcium carbonate

References

- 1.
2. Schutz T, Dolinska S, Mockovciakova A. Characterization of bentonite modified by manganese oxides. *Univers. J. Geosci* 2013; 1(2): 114–119.
3. Abdulrahimi S, Ghorbanzadeh N, Ramezanpuor H, et al. Efficiency of Natural and Modified Bentonite and Rice Husk on Immobilization of Cadmium and Its Effect on Some Biological Properties of Soil. *Journal of Water and Soil* 2018; 32: 169-183. [Persian]
4. Bradl H. Sources and origins of heavy metals. *Int. Sci. Technol* 2005; 6: 1-27.
5. Fayiga AO, Ma LQ. Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Sci. Total Environ* 2006; 359: 17-25.
6. Neto AFA, Vieira MGA, Silva MGC. Cu (II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. *Materials Research* 2012; 15(1): 114-124.
7. Kumpiene J, Ore S, Renella G, et al. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 2006; 144(1): 62-69.
8. Hartley W, Lepp N. Remediation of arsenic contaminated soils by CaO application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci Total Environ* 2008; 390: 35-44.
9. Judy Z, Movahedi Naeini SAR. Effects of leca, zeolite and compost on soil moisture and evaporation. *J Agri Sci Nat Res* 2007; 14 (2). [Persian]
10. Mohammadi-Kalhor E, Yetilmezsoy K, Uygur N. Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA). *Appl. Surf. Sci* 2013; 287:428– 442.
11. Abedi-Koupai J, Mollaei R, Eslamian S. The effect of pumice on reduction of cadmium uptake by spinach irrigated with wastewater. *Echo. Hydrobiol* 2015; 15: 208-214.
12. McBride MB. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Inc., New York. 1994.
13. Ajmal M, Rao RAK, Anwar S, et al. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresour. Technol* 2003; 86: 147–149.
14. Ahmad M, Lee SS, Lim JE, et al. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere* 2014; 95:433–441.
15. Lu K, Yang X, Shen J, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agric Ecosyst Environ* 2014; 191:124–132.
16. Gu HH, Zhan SS, Wang SZ, et al. Silicon-mediated amelioration of zinc toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Plant Soil* 2012; 350: 193–204.
17. Kim HS, Kim KR, Kim HJ, et al. Effect of biochar on heavy metal immobilization and uptake by lettuce (*Lactuca sativa* L.) in agricultural soil. *Environ Earth Sci* 2015; 74:1249–1259.
18. Yuan JH, Xu RK, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol* 2011; 102:3488–3497.
19. Sefidgar Shahkolaie S, Baranimotlagh M, Dordipour E, et al. Effects of inorganic and organic amendments on physiological parameters and antioxidant enzymes activities in *zea mays* L. from a cadmium-contaminated calcareous soil. *South African Journal of Botany* 2020; 128:132-140.
20. Zhang RH, Li ZG, Liu XD, et al. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. *Ecological Engineering* 2017; 98:183–188.
21. Shen Z, Hou D, Zhao B, Xu W, et al. Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing. *Science of the Total Environment* 2018; 619–620:185–193.
22. Shahmoradi S, Afyuni M, Hajabbasi MA, et al. The Effect of Zeolite and Bentonite on the Bioavailability of Zinc, Cadmium and Lead in a Contaminated Soil under Sunflower Cultivation. *J. Water and Soil Sci (Sci. & Technol. Agric. & Natur. Resour.)* 2017; 21(2), 165-173. [Persian]
23. Lahori A, Mierzwa-Hersztek M, Demiraj E, et al. Direct and residual impacts of zeolite on the remediation of harmful elements in multiple contaminated soils using cabbage in rotation with corn. *Chemosphere* 2020; 250:126317.
24. Day PR. Particle fractionation and particle-size analysis. In: Black, C.A. (Ed), *Method of soil analysis. Part I. Agronomy* 9, Soil Science Society. America. Madison, WI. 1955; Pp. 545-567.
25. Chi CM, Wang ZC. Characterizing salt-affected soils of Songnen plain using saturated paste and 1:5 soil-to-water extraction methods. *Arid Land Research and Management* 2010; 24(1): 1-11.
26. Walkley A, Black IA. An examination degtjarf method for determination for role organic matter and proposed

- modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci* 1934; 37:29–38.
27. Nelson RE. Carbonate and gypsum. In A. L. Page (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. 1982.
 28. Chapman HD. Cation exchange capacity. In: *Methods of Soil Analysis. Part II.* Black, C. A. (Ed). American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. 1965.
 29. Chen M, Ma L. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci. Soc. Am. J* 2001; 65:499–510.
 30. Lindsay WL, Norvell WA. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Am. J* 1978; 42:421–428.
 31. Kosson DS, Van der Sloot HA, Sanchez F, et al. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci* 2002; 19:159–204.
 32. Qiao Y, Wu J, Xu Y, et al. Remediation of cadmium in soil by biochar-supported iron phosphate nanoparticles. *Ecol Eng* 2017; 106:515–522.
 33. Lu K, Yang X, Gielen G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *J. Environ. Manage* 2017; 186:285–292.
 34. Ramzani PM, Coyne MS, Anjum S, et al. In situ immobilization of Cd by organic amendments and their effect on antioxidant enzyme defense mechanism in mung bean (*Vigna radiata* L.) seedlings. *Plant Physiol Biochem* 2017; 118: 561–570.
 35. Puga AP, Melo LC, Abreu CA, et al. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil and Tillage Research* 2016; 164:25–33.
 36. Huang H, Yao W, Li R, et al. Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue. *Bioresource Technology* 2018; 249:487–493.
 37. Hamid Y, Tang L, Yaseen M, et al. Comparative efficacy of organic and inorganic amendments for cadmium and lead immobilization in contaminated soil under rice wheat cropping system. *Chemosphere* 2018, 10.1016/j.chemosphere.2018.09.113.
 38. Kiran YK, Barkat A, Xiao-qiang C, et al. Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil. *J Integr Agric* 2017; 16(3):725–734.
 39. Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 2007; 142:47–57.
 40. Baghaie AH. Effect of municipal waste compost and zeolite on reduction of cadmium availability in a loamy soil (A case study: Arak municipal waste compost). *J. of Soil Management and Sustainable* 2016; 6 (4), 103–117. [In Persian]
 41. Hamidpour MM, Afyuni M, Kalbasi AH, et al. Mobility and plant availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Appl Clay Sci* 2010; 48:342–348.
 42. Meng J, Tao M, Wang L, et al. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure. *Sci Total Environ* 2018; 633:300–307.
 43. Bian RJ, Joseph S, Cui LQ, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *J Hazard Mater* 2014; 272:121–128.
 44. Bashir S, Zhu J, Fu Q, et al. Cadmium mobility, uptake and anti-oxidative response of water spinach (*Ipomoea Aquatica*) under rice straw biochar, zeolite and rock phosphate as amendments. *Chemosphere* 2017. 10.1016/j.chemosphere.2017.11.162.