نشریه علوم آب و خاک
سال بیست و هفتم / شماره سوم / پاییز ۱۴۰۲/مقاله علمی-پژوهشی: صفحات ۲۶۵ تا ۲۷۹

برهمکنش شوری و بیوچار نیشکر بر گونه‌های کادمیم در دو خاک شنی و رسی آلوده به کادمیم

الناز میرزاخانی، حمیدرضا متقیان* و علیرضا حسین‌پور[۱]

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۲۸)

چکیده

علاوه بر توزیع عناصر در فاز جامد خاک، گونه‌های عناصر در محلول نیز به‌دلیل اینکه مهم‌ترین بخش تأمین‌کننده عناصر برای جذب ریشه است، اهمیت زیادی دارد. برای مطالعه کامل‌تر چرخه شیمیایی عناصر در خاک‌های شور تیمارشده با بیوچار مطالعه گونه‌بندی بسیار مفید است و راهکارهای عملی برای کاهش و یا تبدیل سمیت ناشی از عناصر سمی را در خاک‌های شور فراهم می‌نماید. بنابراین به‌منظور بررسی اثر بیوچار بر گونه‌بندی کادمیم در دو خاک آهکی شور ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم از منبع کادمیم کلرید به نمونه خاک‌ها (۲۰۰ گرم) اضافه و نمونه‌ها به‌مدت ۳ هفته در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس در رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه‌ای خوابانده شدند. سپس، ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک سدیم‌کلرید (معادل ۳/۶۵ و ۷/۳۰ دسی‌زیمنس بر متر) به نمونه‌های خاک اضافه شد. در ادامه، ۱ درصد (وزنی-وزنی) باگاس نیشکر و بیوچار دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و بیوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در ۳ تکرار به نمونه خاک اضافه و به مدت ۳ ماه در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس در رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت زراعی در انکوباتور نگه‌داری شدند. پس از پایان دوره خوابانیدن، برای گونه‌بندی کادمیم در محلول خاک (با نسبت ۲ به ۱)، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول در نمونه‌های خاک اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که اثر متقابل شوری، بیوچار و خاک بر Cd^{2+}، $CdCl^{+}$، $CdCl_2^0$ و $Cd(SO_4)_2^{2-}$ معنی‌دار بود. کاربرد بیوچار در خاک شنی موجب کاهش ($p<0/05$) غلظت گونه‌های $CdCl^{+}$، $CdCl_2^0$، $CdSO_4^0$ و $CdOH^{+}$ نسبت به خاک شاهد شد. درحالی که در خاک رسی تفاوت معنی‌داری دیده نشد. همچنین در خاک شنی شوری ناشی از کلریدسدیم باعث افزایش غلظت گونه‌های $CdCl^{+}$ و $CdCl_2^0$ و کاهش گونه‌های $CdSO_4^0$ و $CdOH^{+}$ نسبت به خاک شاهد شد ($p<0/05$). نتایج نشان داد که تأثیر بیوچار بر کاهش سمیت کادمیم در محلول در خاک شنی بیشتر از خاک رسی بود.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، شوری، کادمیم، گونه‌بندی

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.
*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: Motaghian.h@yahoo.com

مقدمه

آلودگی علاوه بر ایجاد اثرهای مضر بر انسان و سایر موجودات زنده، باعث ایجاد تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک می‌شود. فلزات سنگین به گروهی از مواد شیمیایی سمی و غیرآلی گویند که تجزیه شیمیایی و میکروبی نمی‌شوند و به‌همین علت مقدار کل آنها در طول زمان تغییر نمی‌کند اما این احتمال وجود دارد که قابلیت دسترسی و شکل‌های شیمیایی آن تغییر کند (۳۶). گسترس فلزات سنگین در خاک باعث کاهش فعالیت میکروبی، کاهش حاصل‌خیزی خاک و آسیب به موجودات زنده از طریق زنجیره غذایی شده است. از جمله منابع مهم ایجاد آلودگی خاک‌های زراعی به کادمیم، کودهای فسفره هستند. سنگ فسفاتی برای تهیه کود استفاده می‌شود و دارای مقدار زیادی کادمیم (۱۰ تا ۹۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. افیونی (۳) گزارش کرد که خاکی که دارای ۸-۱٪ ماده آلی، رس کمتر از ۳۰٪، pH=۷ و دارای غلظت کادمیم بیش از ۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در کاربری کشاورزی در محدوده خطر فوری است. درحالی‌که اگر غلظت کادمیم در محدوده ۵-۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم باشد در محدوده امکان وجود خطر قرار دارد.

بیوچار ماده‌ای جامد غنی از کربن است که از تجزیه زسیت‌توده در اثر حرارت و در شرایط بدون اکسیژن یا محدودیت اکسیژن به‌دست می‌آید (۳۰). بیوچار به‌دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی باعث کاهش آلودگی و سمیت فلزات سنگین در خاک می‌شود. از جمله ویژگی‌های مهم بیوچار pH، نسبت کربن به نیتروژن و گروه‌های عاملی فراوان است. افزودن بیوچار به خاک به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار برای مقابله با این تغییرات و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای مورد توجه زیادی قرار گرفته است (۲۵). بیوچار به‌عنوان راهکاری کارآمد در بهبود ویژگی‌های خاک و مدیریت پسماندهای آلی موجب کاهش اثرهای تنش‌های غیرزیستی و افزایش حاصل‌خیزی خاک می‌شود (۵).

شوری از مهم‌ترین و اصلی‌ترین تنش‌های محیطی بوده که عامل مهمی در کاهش محصول گیاهان زراعی به‌شمار می‌رود (۲۳). در ایران نیز بخش زیادی از خاک‌ها و حجم چشم‌گیری از کل منابع آبی موجود در درجات مختلف مبتلا به شوری هستند. در حدود ۵۵/۶ میلیون هکتار از اراضی ایران (۳۴ درصد مساحت کل کشور) دارای خاک‌هایی با درجات مختلف شوری هستند که بیشتر آنها در فلات مرکزی و دشت‌های ساحلی جنوب و دشت خوزستان دیده می‌شوند (۲۱). محلول خاک متشکل از یون‌های آزاد و گونه‌های کمپلکس با لیگاندهای معدنی و آلی است (۸) و در صورت شور شدن خاک مقادیر یون‌ها در آن افزایش می‌یابد. از طرف دیگر غلظت فلزات سنگین در فاز محلول بسیار مهم است، چون گیاهان فلزات قابل استفاده در فاز محلول را جذب می‌کنند. علاوه بر این، جابه‌جایی فلزات در خاک و آب‌های زیرزمینی و یا در خاک بستگی به غلظت فلز در فاز محلول دارد، از طرف دیگر فراهمی فلز با ترکیب یونی در فاز محلول مرتبط است. بنابراین تعیین غلظت و گونه فلزات سنگین در محلول خاک اهمیت زیادی دارد (۶). به‌طور کلی روش‌های متفاوتی برای تعیین توزیع گونه‌های فلزات سنگین در محلول خاک وجود دارد که می‌توان به‌روش‌های آزمایشگاهی و کامپیوتری اشاره کرد، اما به‌دلیل زمان‌بر و هزینه‌بر بودن روش‌های آزمایشگاهی از روش‌های کامپیوتری از جمله نرم‌افزار MINTEQA2 استفاده می‌شود. پژوهشگران زیادی صحت و درستی این روش را بررسی کرده‌اند که می‌توان فتوت و نایدو و کریستنسن را نام برد (۲۶). فیلیپوویچ و همکاران (۱۲) در پژوهشی به بررسی شوری بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک آلوده به کادمیم (مصنوعی) پرداختند. شوری کلریدسدیم در سه سطح (صفر، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار) و کادمیم در دو سطح (۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از منبع نیترات‌کادمیم) به نمونه‌های خاک اضافه شد. غلظت کادمیم کل خاک به‌طور خطی با افزایش مقدار آلودگی کادمیم خاک افزایش یافت؛ اما غلظت کادمیم قابل استفاده فقط در تیمار ۱۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم افزایش یافت. با شورکردن

خاک، گونه‌های کادمیم در محلول $CdCl_n^{2-n}$ افزایش پیدا کرد. پژوهشگران گزارش کردند که کمپلکس‌های $CdCl_n^{2-n}$ نسبت به سایر گونه‌های کادمیم متحرک‌تر هستند و در خاک کادمیم به‌راحتی با لیگاندهای کلرید، کمپلکس‌های به نسبت پایدار تشکیل می‌دهد. بنابراین غلظت کلرید افزایش و تحرک کادمیم نیز افزایش پیدا می‌کند (۱۳).

وانگ و همکاران (۳۷) در پژوهشی به بررسی شوری بر قابلیت استفاده و گونه‌های کادمیم پرداختند. شوری (ناشی از نمک‌های NaCl، Na_2SO_4، $NaHCO_3$ و $NaCO_3$) در دو سطح (صفر و ۰/۵ درصد) در خاک با pH بین ۶/۶۹ تا ۷/۶۴ اعمال شد. نتایج نشان داد که نسبت Cd^{2+}/Cd_T و $CdSO_4^0 / Cd_T$ کاهش و نسبت $CdCl_n^{2-n} / Cd_T$ افزایش پیدا کرد. اگرچه استفاده از نمک‌های سدیم باعث افزایش غلظت کادمیم آزاد در محلول خاک شد، اما نسبت Cd^{2+} در کل محلول کادمیم کاهش یافت. بنابراین اضافه کردن نمک‌های سدیمی باعث تغییر محلول و گونه‌های کادمیم می‌شود. لی و همکاران (۱۷) در پژوهشی به بررسی تأثیر شوری و بیوچار بر حرکت کادمیم پرداختند. به‌منظور اعمال شوری نمک کلریدسدیم در ۶ سطح (صفر، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ گرم بر کیلوگرم) و بیوچار (کاه و کلش برنج تهیه‌شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت) در دو سطح (صفر و ۵ درصد وزنی – وزنی) به خاکی با pH=۶/۴۷ و EC=۴۹/۶ میکرومتر بر سانتی‌متر اضافه شد. نتایج نشان داد که افزودن بیوچار غلظت $CdCl^+$ را از ۰/۳۸۷ به ۲۴/۵۰ درصد افزایش داد. مقدار زیاد کلرید در بیوچار عامل اصلی در افزایش غلظت کادمیم محلول بود. بنابراین واضح است که استفاده از بیوچار با مقدار کلرید زیاد می‌تواند اثرهای بی‌حرکتی آن را روی کادمیم خاک تضعیف کند. نتایج لوپزچوکن و همکاران (۱۹) نشان داد که فعالیت کادمیم با وجود غلظت زیاد کلریدسدیم (۵۰ و ۳۰۰ میلی‌مولار) در محلول خاک تغییر معناداری نکرد، درحالی که گونه‌های $CdCl^+$ و $CdCl_2^0$ افزایش پیدا کرد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از بیوچار برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین شده است. با وجود این اطلاعات چندانی از نحوه تأثیر آن بر گونه‌های محلول در خاک‌های آهکی آلوده در شرایط شور وجود ندارد. بنابراین در این پژوهش به بررسی اثر بیوچار بر گونه‌های کادمیم در دو خاک آهکی شور پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و ویژگی‌های خاک‌ها

برای تهیه خاک، نمونه بافت رسی از دشت شهرکرد (واقع در جاده قلنگان) در منطقه بین عرض جغرافیایی "۴۱ ′۱۹ °۳۲ شمالی و طول جغرافیایی "۳۷ ′۴۷ °۵۰ شرقی و نمونه بافت شنی از منطقه پل زمانخان شهر سامان بین عرض جغرافیایی "۴۶ ′۲۸ °۳۲ شمالی و طول جغرافیایی " ۰۶ ′۵۵ °۵۰ شرقی استان چهارمحال و بختیاری تهیه شد. نمونه‌های خاک با چکش چوبی کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های خاک از قبیل بافت به‌روش هیدرومتری (۱۴)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۲ به ۱ آب به خاک (۲۷)، pH (۳۳)، گنجایش تبادل کاتیونی با استفاده از استات‌سدیم با pH=۸/۲ (۳۲) و کربنات کلسیم معادل به‌روش تیتراسیون اسید باقی‌مانده (۲۸) و ماده آلی به‌روش اکسیداسیون تر (۲۲) تعیین شد. مقدار کادمیم کل با استفاده از اسیدنیتریک ۴ مولار (۳۱) و مقدار کادمیم قابل استفاده به‌روش DTPA-TEA (۱۸) عصاره‌گیری شد.

تهیه بیوچار

باگاس نیشکر از کشت و صنعت نیشکر در خوزستان تهیه و با استفاده از آسیاب خرد شد. ابتدا باگاس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده می‌شود و سپس بیوچار آن تهیه می‌شود. بیوچارها در ۲ سطح دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با قراردادن باگاس نیشکر در کوره به‌مدت ۲ ساعت با سرعت افزایش دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در شرایط کمبود اکسیژن تهیه و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس، ویژگی‌های بیوچارها مانند قابلیت هدایت الکتریکی و pH در نسبت ۱ به ۲۰ آب به بقایا، کادمیم کل و ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش‌های بیان شده در بخش قبل سطح ویژه به‌روش BET (۷) و کربن آلی با دستگاه تجزیه عنصری (Elemental Analysis Instrument Costech 4010, Italy) (۳۴) تعیین شد (جدول ۱).

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و اصلاحگرها (۱۹)

ویژگی	خاک شنی	خاک رسی	باگاس نیشکر	بیوچار- ۴۰۰	بیوچار- ۶۰۰
pH	۸/۰۵	۷/۹۲	۶/۸۲	۹/۱۹	۹/۹
قابلیت هدایت الکتریکی (dSm^{-1})	۰/۴۶	۰/۳۱	۰/۷۹	۰/۹۷	۱/۸۸
سطح ویژه ($m^2\ g^{-1}$)	—	—	۴/۲۶	۱۰/۳۹	۹۷/۳
CEC ($cmol_+\ kg^{-1}$)	۲۵/۵	۳۰/۱۲	۷/۴۹	۴/۰۳	۲/۵۶
OC کربن آلی (درصد)	۱/۴۲	۰/۳۴	۳۸/۴۲	۵۲/۸۴	۵۴/۷۴
شن (درصد)	۵۳/۳	۲۸	—	—	—
سیلت (درصد)	۳۸/۵	۴۱	—	—	—
رس (درصد)	۸/۲	۳۱	—	—	—
کربنات کلسیم معادل (درصد)	۲۰/۸	۲۸	—	—	—
کادمیم قابل استفاده ($mg\ kg^{-1}$)	nd	nd	—	—	—
کادمیم کل ($mg\ kg^{-1}$)	۰/۰۱۳	۰/۲	۰/۱	۰/۱۸	۰/۲

خاک: $pH\text{-}H_2O$ و EC در نسبت ۲ به ۱؛ اصلاح‌کننده: $pH\text{-}H_2O$ و EC در نسبت ۲۰به ۱؛ nd : کمتر از حد تشخیص دستگاه

اعمال تیمار و اجرای آزمایش

برای انجام این پژوهش ابتدا ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم از منبع کلریدکادمیم به‌صورت محلول به ۲۰۰ گرم نمونه خاک اضافه و با خاک مخلوط و مقدار آب لازم برای تنظیم رطوبت خاک در ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه‌ای، به نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به‌مدت ۳ هفته در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس در رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه‌ای خوابانده شدند. سپس، ۱۱۷۰ و ۲۳۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از نمک سدیم‌کلرید معادل ۳/۶۵ و ۷/۳۰ دسی‌زیمنس بر متر به نمونه‌های خاک اضافه شد. در ادامه، مقدار ۱ درصد (وزنی - وزنی) ماده اولیه، بیوچار دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و بیوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در ۳ تکرار به نمونه خاک‌ها اضافه و به‌مدت ۳ ماه در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس در انکوباتور (۸۰ درصد ظرفیت مزرعه‌ای) نگهداری شدند (۲۰).

برای تعیین گونه‌های کادمیم در محلول خاک، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول در نمونه‌های خاک پس از انکوباسیون اندازه‌گیری شد (۱۶). به‌این منظور ابتدا عصاره‌های آب به خاک با نسبت ۲ به ۱ تهیه و سپس در این عصاره‌ها غلظت کربنات و بی‌کربنات با روش تیتراسیون اسیدسولفوریک و کلرید با روش تیتراسیون با نیترات نقره (۲۸) و سولفات نیز با روش کدورت‌سنجی با دستگاه اسپکتروفتومتر (۲۴) اندازه‌گیری شدند. غلظت منیزیم و کلسیم محلول به‌روش تیتراسیون با Na_2-EDTA (۲۸) و غلظت سدیم و پتاسیم در محلول با دستگاه فلیم‌فتومتر (مدل کورنینگ ۲۲۰) اندازه‌گیری شد. همچنین pH در سوسپانسیون ۲ به ۱ آب به خاک (۲۷) و EC در عصاره صاف شده با نسبت ۲ به ۱ آب به خاک (۳۳) و کربن آلی محلول (Dissolved Organic Carbon; DOC) (عصاره‌گیری ۲ به ۱ به‌روش والکی - بلاک) نمونه‌ها تعیین شد. سپس با کمک این اطلاعات و نرم‌افزار MINTEQA2 مقدار گونه‌های کادمیم در محلول خاک تعیین شد (۴). سپس با وارد کردن مقادیر کاتیون‌ها وآنیون‌ها در محلول، قدرت یونی و pH در نرم‌افزار MINTEQA2 مقدار گونه‌های کادمیم در محلول خاک بر اساس ثابت‌های تعادل تعیین می‌شود.

قبل از تجزیه واریانس، فرضیه‌های تجزیه واریانس شامل یکنواختی واریانس‌ها و توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها بررسی شد.

برای بررسی اثر شوری و بیوچار در خاک آلوده و اثر متقابل آنها بر گونه‌های کادمیم از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با روش کمترین اختلاف معنادار دانکن در سطح ۵ درصد آماری با نرم‌افزار Statistica 8 انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس سه طرفه اثر بیوچار، شوری و خاک بر غلظت گونه‌های کادمیم در خاک‌ها (جدول ۲) نشان داد که اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک بر کادمیم محلول معنی‌دار بود ($p<۰/۰۵$). خاک و بیوچار به‌ترتیب بیشترین تأثیر را بر کادمیم محلول داشتند.

نتایج تجزیه واریانس اثر بیوچار، شوری و خاک بر غلظت گونه‌های کادمیم محلول (جدول ۲) نشان داد که اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک بر غلظت گونه‌های $CdCl_2^0$، $CdCl^+$ ($p<۰/۰۱$) و $Cd(SO_4)_2^{-2}$ و Cd^{+2} ($p<۰/۰۵$) معنی‌دار بود. همچنین اثر متقابل شوری، خاک و بیوچار و خاک بر غلظت $CdOH^+$ و $CdSO_4$ معنی‌دار بود ($p<۰/۰۱$). نتایج به‌دست آمده نشان داد به‌ترتیب خاک، بیوچار و شوری بیشترین تأثیر را بر غلظت Cd^{+2} داشتند. همچنین در بین عوامل تغییر به‌ترتیب شوری، خاک و بیوچار بیشترین تأثیر را بر غلظت $CdSO_4^0$ و $CdOH^+$ داشتند. نتایج نشان داد پس از شوری به‌ترتیب خاک و اثر متقابل شوری و خاک بیشترین تأثیر را بر غلظت $CdCl_2^0$ و $CdCl^+$ داشتند. به‌ترتیب شوری و اثر متقابل شوری و خاک بیشترین تأثیر را بر غلظت $Cd(SO_4)_2^{-2}$ داشتند. اثر شوری، خاک، بیوچار و برهمکنش آنها بر غلظت کادمیم کمپلکس‌شده با ماده‌آلی محلول (CdDOM) معنی‌دار نبود ($p<۰/۰۵$)، که می‌تواند به‌دلیل کمبود ماده آلی محلول، رقابت سایر کاتیون‌ها برای کمپلکس با ماده آلی و رقابت آنیون‌ها برای پیوند با کادمیم باشد (۱۱، ۳۶).

کادمیم محلول

مقایسه میانگین کادمیم محلول تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی در همه تیمارها با کاربرد بیوچار تغییر معنی‌داری در مقدار کادمیم محلول دیده نشد ($p>۰/۰۵$). همچنین در این خاک در هر یک از تیمارها، با افزایش مقدار نمک تفاوتی در کادمیم محلول به‌وجود نیامد.

بین خاک شنی تیمارشده با بیوچارهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. در این خاک، در تیمار باگاس نیشکر مقدار کادمیم محلول بیشتری نسبت به تیمار بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس وجود داشت. همچنین در تیمارهای شوری، بین خاک شاهد و خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معنی‌داری دیده شد. در تیمار شاهد خاک شنی، مقدار کادمیم محلول با افزودن ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم کلریدسدیم افزایش یافت. همچنین مشابه با خاک رسی مقدار کادمیم محلول بین سطوح شوری تفاوتی نداشت. کادمیم محلول در خاک‌های شنی تیمار شده با بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نسبت به خاک شاهد کمتر بود. نتایج نشان داد غلظت کادمیم محلول خاک شنی در همه تیمارها بیشتر از خاک رسی بود ($p<۰/۰۵$).

سه سازوکار مهم در این فرایند نقش عمده دارند که شامل ۱) تشکیل کمپلکس با انواع لیگاندهای غیر آلی (مانند کلرید) در محلول، ۲) تبادل یونی و یا به‌عبارت دیگر رقابت کاتیون‌ها برای مکان‌های جذب در بخش جامد و ۳) افزایش فعالیت کاتیون‌های فلزی در محلول ناشی از قدرت یونی زیاد هستند (۲). افزایش کادمیم محلول در اثر شوری کلریدسدیم در پژوهش‌های مختلفی گزارش شده است (۱، ۱۱، ۱۵). فلاحتی (۱۱) در بررسی اثر شوری خاک بر فراهمی و جذب کادمیم،

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر بیوچار، شوری و خاک بر غلظت کادمیم محلول و گونه‌های کادمیم در خاک‌ها

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات (MS)						
		کادمیم محلول	Cd^{+2}	Cd DOM	$CdOH^{+}$	$CdCl^{+}$	$CdCl_2^0$	$CdSO_4^0$	$Cd(SO_4)^{-2}$
اثرات اصلی									
بیوچار	۳	$۵/۴۱ \times ۱۰^{۷}$ (۰/۷۲)**	۱۲۶۹۱۶۴۹ (۰/۷۲)**	$۷/۹۶ \times ۱۰^{۹}$ ($۷/۳۰ \times ۱۰^{۲۰}$)ns	۵۲/۷۶ (۰/۵۲)**	۵۱۰۳۵۸۶ (۰/۷۰)**	۱۲۰۰۰۲ (۰/۶۳)**	۲۴۹۹۶ (۰/۵۷)**	۰/۳۷ (۰/۲۳)**
شوری	۲	$۶/۱۶ \times ۱۰^{۵}$ (۰/۰۲)ns	۱۱۷۷۴۳۵۲ (۰/۶۱)**	$۴/۲۲ \times ۱۰^{۹}$ ($۲/۷۰ \times ۱۰^{۲۰}$)ns	۳۵۷/۳ (۰/۸۳)**	۴۸۹۱۹۲۲۲ (۰/۹۳)**	۱۸۹۱۰۴ (۰/۹۴)**	۱۹۰۰۵۴ (۰/۸۷)**	۱۲/۷۵ (۰/۸۷)**
خاک	۱	$۷/۸۰ \times ۱۰^{۸}$ (۰/۹۲)**	۱۴۱۱۰۳۴۹۳ (۰/۹۰)**	$۳/۹۳ \times ۱۰^{۹}$ ($۱/۲۸ \times ۱۰^{۲۱}$)ns	۷۲۹/۵ (۰/۸۳)**	۳۵۷۴۴۲۳۱ (۰/۸۴)**	۷۸۶۶۶ (۰/۷۹)**	۲۹۷۵۸۴ (۰/۸۴)**	۴/۵۹ (۰/۵۶)**
برهمکنش‌ها									
بیوچار × شوری	۶	$۴/۲۰ \times ۱۰^{۶}$ (۰/۲۹)**	۶۳۸۶۶۵ (۰/۲۰)ns	$۵/۳۴ \times ۱۰^{۹}$ ($۹/۵۲ \times ۱۰^{۲۰}$)ns	۴/۹۵ (۰/۱۷)ns	۱۵۰۴۶۸۹ (۰/۵۸)**	۵۵۹۵ (۰/۶۲)**	۱۲۶۳ (۰/۱۲)ns	۰/۳۷ (۰/۳۸)**
بیوچار × خاک	۳	$۲/۴۹ \times ۱۰^{۷}$ (۰/۵۵)**	۴۷۳۰۸۹۴ (۰/۴۹)**	$۴/۳۹ \times ۱۰^{۹}$ ($۴/۱۳ \times ۱۰^{۲۰}$)ns	۴۳/۴۹ (۰/۴۸)**	۲۴۰۳۰۱۳ (۰/۵۲)**	۵۷۷۴ (۰/۴۵)**	۱۱۱۰۹ (۰/۳۷)**	۰/۱۷ (۰/۱۲)ns
شوری × خاک	۲	$۲/۳۷ \times ۱۰^{۵}$ (۰/۰۰۷)ns	۲۰۲۴۹۷ (۰/۰۲)ns	$۸/۱۵ \times ۱۰^{۹}$ ($۵/۰۹ \times ۱۰^{۲۰}$)ns	۳۳/۴۹ (۰/۳۲)**	۹۲۹۳۱۹۶ (۰/۷۴)**	۳۵۹۹۳ (۰/۷۷)**	۳۱۷۱۷ (۰/۵۳)**	۴/۵۹ (۰/۷۲)**
بیوچار × شوری × خاک	۶	$۳/۵۴ \times ۱۰^{۶}$ (۰/۲۶)*	۶۹۹۷۱۶ (۰/۲۲)*	$۷/۱۷ \times ۱۰^{۹}$ ($۱/۲۳ \times ۱۰^{۲۱}$)ns	۲/۱۲ (۰/۰۸)ns	۷۷۴۱۷۰ (۰/۴۱)**	۲۸۲۶ (۰/۴۵)**	۵۷۵ (۰/۰۵)ns	۰/۱۷ (۰/۲۲)*
خطا	۴۸	$۱/۲۵ \times ۱۰^{۶}$	۳۰۳۵۹۴	$۶/۳۴ \times ۱۰^{۹}$	۲/۹۴	۱۳۵۸۸	۴۲۷/۵	۱۱۵۶	۰/۰۷
R^2 (٪)		۹۴/۶	۹۳/۹	۳۱/۶	۹۲/۸	۹۶/۹	۹۶/۸	۹۳/۹	۹۲/۵

اعداد داخل پرانتز اندازه اثر یا مقدار Eta^2_p {$(SS_{EFFECT} / (SS_{EFFECT} + SS_{ERROR})$} را نشان می‌دهد.
ns و ** و * به‌ترتیب به مفهوم غیر معنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد و معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

جدول ۳. اثرهای متقابل بیوچار، شوری و خاک بر کادمیم محلول (نانوگرم بر لیتر)

نوع خاک	مقدار نمک (میلی‌مول بر کیلوگرم)	بیوچار			
		شاهد	باگاس نیشکر	بیوچار دمای ۴۰۰	بیوچار دمای ۶۰۰
رسی	شاهد	۳۹۶۳ ± ۳۱۱fg	۴۱۴۳ ± ۷۸۲fg	۳۵۵۵ ± ۳۰۰G	۲۹۵۹ ± ۳۸۴G
	۲۰	۴۰۱۶ ± ۴۴۴fg	۴۰۲۸ ± ۸۴fg	۳۳۱۴ ± ۱۴۶g	۲۸۳۶ ± ۵۲g
	۴۰	۴۰۹۲ ± ۵۵۲fg	۴۰۰۹ ± ۸۶fg	۳۱۲۴ ± ۱۵۱g	۲۸۶۷ ± ۲۹۴G
شنی	شاهد	۱۰۴۹۹ ± ۳۶۹Bc	۱۲۱۶۱ ± ۵۰۳Ab	۹۹۰۴ ± ۷۴۲c	۹۲۱۳ ± ۵۹۳cd
	۲۰	۱۲۶۳۰ ± ۳۷a	۱۳۳۲۳ ± ۱۴۵۶A	۷۶۲۶ ± ۵۲۲de	۶۱۸۰ ± ۳۰۳e
	۴۰	۱۳۰۱۹ ± ۱۴۸۶a	۱۴۰۲۶ ± ۱۳۴۰a	۷۴۹۹ ± ۵۷۹De	۵۸۶۶ ± ۵۴۸Ef

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

سرب، نیکل، روی و مس در یک خاک تیمارشده با ۱/۵ درصد لجن فاضلاب و سطوح شوری (از منبع کلریدسدیم و کلریدکلسیم با نسبت اکی‌والان یکسان) ۲، ۴، ۸ و ۱۲ دسی‌زیمنس بر متر بیان کرد که همه سطوح شوری باعث افزایش معنی‌دار مقادیر محلول و قابل استفاده کادمیم، سرب، نیکل، روی و مس شد. در عصاره اشباع خاک‌های شور به‌دلیل وجود کاتیون‌هایی مثل سدیم، کلسیم و منیزیم و جایگزینی این کاتیون‌ها روی سطوح کلوییدی رس، مقدار فلزات سنگین در محلول افزایش می‌یابد؛ اگرچه این افزایش باتوجه به خصوصیات شیمیایی هر خاک متفاوت است. همچنین تمایل زیاد فلزات سنگین به‌خصوص کادمیم و سرب به تشکیل کمپلکس با کلرید و افزایش حلالیت فاز جامد کنترل‌کننده فلزات به‌علت افزایش قدرت یونی، باعث افزایش قابلیت استفاده این عناصر در خاک شدند (۱۰ و ۱۲). شوری معمولاً تحرک کادمیم را افزایش می‌دهد (۱ و ۲).

گونه Cd^{+2}

مقایسه میانگین Cd^{+2} تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک در جدول ۴ نشان داده شده است. مقدار Cd^{+2} در همه سطوح شوری با افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی تغییری نکرد. مقدار Cd^{+2} در خاک شاهد در تیمار شاهد بیوچار در خاک رسی، نسبت به خاک تیمارشده با ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم کلریدسدیم بیشتر بود. درحالی که این‌گونه در تیمار ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک در همین خاک با خاک شاهد تفاوت معنی‌دار نداشت ($p>0/05$). در خاک رسی تیمارشده با باگاس نیشکر مقدار Cd^{+2} در خاک شاهد شوری بیشتر از خاک تیمارشده با ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک بود. مقدار Cd^{+2} بین سطوح شوری تفاوت معنی‌داری نداشت ($p>0/05$). در خاک رسی، در تیمار شاهد شوری و بیوچار تولیدشده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به شوری ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک داشت. درحالی که تیمار ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک با خاک شاهد تفاوت معنی‌داری نداشت ($p>0/05$).

نتایج نشان داد در خاک شنی، تیمار شاهد شوری بین خاک شاهد بیوچار و خاک تیمارشده با باگاس نیشکر تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p>0/05$). در این خاک در سطح شاهد شوری، در تیمار باگاس نیشکر مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به تیمار بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس وجود داشت. همچنین در این خاک در سطح شاهد شوری، مقدار Cd^{+2} در تیمار شاهد بیوچار نسبت به تیمار بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشتر بود.

در خاک شنی تیمارشده با ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک، بین شاهد و تیمار باگاس نیشکر تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p>0/05$). همچنین بین خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تهیه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و ۶۰۰ درجه سلسیوس تفاوتی دیده نشد. در همین خاک در تیمارهای

جدول ۴. اثرهای متقابل بیوچار، شوری و خاک بر Cd^{+2} (نانوگرم بر لیتر)

نوع خاک	مقدار نمک (میلی‌مول بر کیلوگرم)	بیوچار			
		شاهد	باگاس نیشکر	بیوچار دمای ۴۰۰	بیوچار دمای ۶۰۰
رسی	شاهد	۳۱۹۵ ± ۳۲۵cd	۳۱۴۵ ± ۵۹۷cd	۲۸۷۷ ± ۲۹۳cde	۲۳۶۶ ± ۳۳۲defg
	۲۰	۲۴۱۸ ± ۲۴۴defg	۲۳۸۹ ± ۶۰defg	۱۹۷۴ ± ۹۰efg	۱۶۸۷ ± ۲۰fg
	۴۰	۱۹۵۰ ± ۲۵۴efg	۱۹۰۶ ± ۴۶ efg	۱۴۹۳ ± ۸۰fg	۱۳۷۲ ± ۱۴۱g
شنی	شاهد	۶۳۳۶ ± ۱۹۵a	۶۴۷۰ ± ۲۲۸a	۵۵۹۵ ± ۲۴۳ab	۵۲۲۹ ± ۱۸۶b
	۲۰	۶۲۴۶ ± ۸۹ab	۶۲۳۳ ± ۶۵۳ab	۳۷۰۴ ± ۳۲۳c	۳۰۱۵ ± ۱۱۳ cd
	۴۰	۵۷۶۱ ± ۵۹۴ab	۶۰۳۷ ± ۵۹۷ ab	۳۲۳۱ ± ۲۸۶ cd	۲۵۱۴ ± ۲۷۰ def

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

دارای ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک، در تیمار باگاس نیشکر مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به تیمار بیوچارهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس مشاهد شد. همچنین بین خاک تیمارشده با شاهد بیوچار و خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای ۴۰۰ و ۶۰۰ تفاوت معنی‌داری (p<۰/۰۵) وجود داشت.

در خاک شنی تیمارشده با ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک، در تیمار باگاس نیشکر مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به تیمار بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس دیده شد. همچنین تیمار شاهد بیوچار مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به تیمارهای بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس داشت.

در خاک شنی، در خاک شاهد شوری و تیمارشده با بیوچار تولیدشده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس مقدار Cd^{+2} بیشتری نسبت به خاک‌های تیمارشده در سطوح شوری ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک داشت. همچنین Cd^{+2} بین سطوح شوری تفاوتی نداشت (p>۰/۰۵). مقدار این گونه در خاک شنی، در تیمارهای بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس با سطوح شوری ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک نسبت به خاک شاهد کمتر بود. همچنین مقدار Cd^{+2} بین سطوح شوری تفاوتی نداشت. کاهش مقدار Cd^{+2} در اثر افزودن نمک می‌تواند به‌دلیل تشکیل سایر گونه‌های کادمیم باشد و همچنین کاهش آن در حضور بیوچار به‌دلیل جذب روی سطوح بیوچار اتفاق افتاده است (۱۸). کادمیم از متحرک‌ترین فلزات سنگین در خاک محسوب می‌شود و میزان سمیت آن ۲ تا ۲۰ برابر بیشتر از سایر فلزات سنگین است. امروزه بیوچار به‌عنوان یک جاذب زیستی مؤثر و مناسب برای حذف و یا ثبیت فلزات سمی به‌طور گسترده استفاده می‌شود (۲۹). نتایج نشان داد در خاک رسی در تیمار شاهد بیوچار با اضافه شدن نمک مقدار Cd^{+2} با خاک تیمارشده با ۴۰ میلی‌مول نمک کمتر از خاک شاهد بود. غلاب و عثمان (۱۶) در پژوهشی به بررسی تأثیر کلریدسدیم بر شکل‌های شیمیایی کادمیم پرداختند. کادمیم در ۲ سطح (۰/۵ و ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و شوری در ۵ سطح (صفر، ۸/۶، ۱۷/۱، ۳۴/۲ و ۶۸/۴ میلی‌مولار) اعمال شد. آنها گزارش کردند شوری کلریدسدیم، مقدار Cd^{+2} را نسبت به کادمیم کل محلول کاهش داد.

نتایج نشان داد غلظت Cd^{+2} خاک شنی در همه تیمارها بیشتر از خاک رسی بود (p<۰/۰۵). در خاک‌های ریزبافت با افزایش بخش رس خاک، به‌علت نگهداری قوی کادمیم، آزادسازی کادمیم کاهش می‌یابد و سازوکار مهمی که فراهمی کادمیم را در خاک تنظیم می‌کند رقابت بین کمپلکس کلریدکادمیم با کلسیم یا منیزیم برای محل‌های جذب در خاک است (۲).

گونه $CdOH^{+}$

مقایسه میانگین $CdOH^{+}$ تحت تأثیر اثر متقابل شوری و خاک

در شکل ۱- الف نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی با کاربرد سطوح مختلف نمک غلظت $CdOH^+$ نسبت به شاهد کاهش ($p<0/05$) پیدا کرد. درحالی که غلظت $CdOH^+$ بین سطوح مختلف شوری تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p>0/05$) (شکل ۱- الف). در خاک شنی با افزایش مقدار نمک غلظت $CdOH^+$ کاهش پیدا کرد. نتایج نشان داد غلظت $CdOH^+$ در خاک شنی در همه تیمارها بیشتر از خاک رسی بود ($p<0/05$) که می‌تواند به‌دلیل بیشتر بودن مقدار pH در خاک شنی نسبت به خاک رسی باشد.

مقایسه میانگین $CdOH^+$ تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار و خاک در شکل ۱- ب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که غلظت $CdOH^+$ در خاک شنی تیمارشده با بیوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به خاک تیمارشده با بیوچار تهیه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس (۲۳/۹٪)، باگاس نیشکر (۵۱٪/۳) و شاهد (۴۲٪/۶) کاهش معنی‌داری یافت ($p<0/05$). غلظت $CdOH^+$ در تیمار بیوچار تولیدشده در دمای۴۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب ۲۴/۵ و ۳۶ درصد نسبت به تیمارهای شاهد و باگاس نیشکر کاهش یافت ($p<0/05$) (شکل ۱- ب).

گونه $CdCl^+$

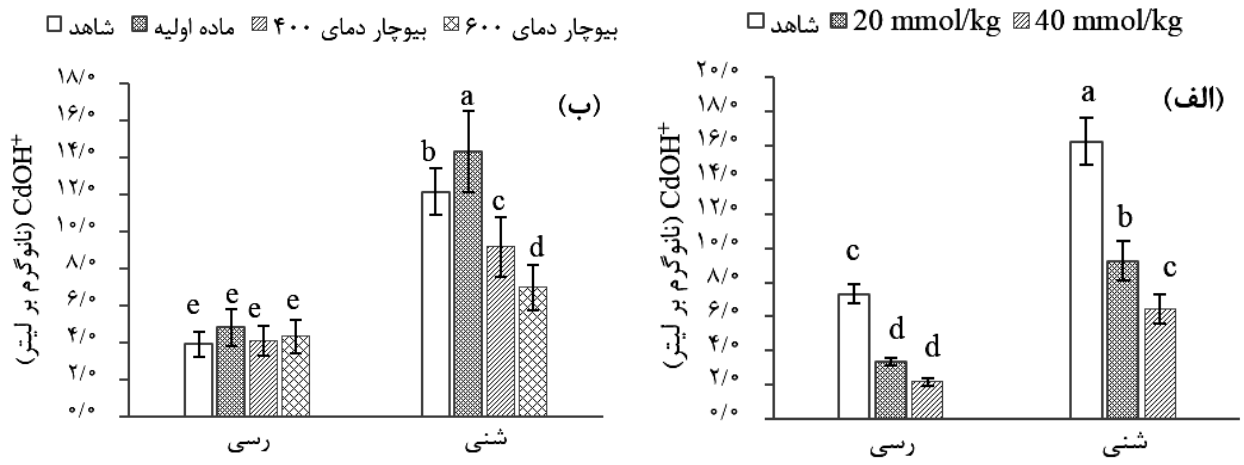
مقایسه میانگین $CdCl^+$ تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی با کاربرد بیوچار تغییر معنی‌داری در مقدار $CdCl^+$ دیده نشد ($p>0/05$). در خاک رسی، در تیمارهای شاهد بیوچار، باگاس نیشکر و بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با اضافه شدن نمک مقدار $CdCl^+$ افزایش یافت، درحالی که بین سطوح شوری، مقدار $CdCl^+$ تفاوت معنی‌داری نداشت.

در خاک شنی، در تیمار ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک، در تیمار باگاس نیشکر مقدار $CdCl^+$ بیشتری نسبت به تیمارهای بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس دیده شد. همچنین بین خاک تیمارشده با شاهد بیوچار و خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ تفاوت معنی‌داری وجود داشت. در تیمارهای ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک در خاک شنی، بین خاک‌های شاهد و تیمارشده با باگاس نیشکر تفاوت معنی‌داری دیده نشد ($p>0/05$). درحالی که بین خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معنی‌داری وجود داشت. در خاک تیمارشده با ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک، در تیمار باگاس نیشکر مقدار $CdCl^+$ بیشتری نسبت به تیمارهای بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس داشت. همچنین در خاک تیمارشده با شاهد بیوچار مقدار $CdCl^+$ بیشتری نسبت به خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس وجود داشت. در خاک‌های شنی شاهد و تیمارشده با باگاس نیشکر و بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با افزایش مقدار نمک، غلظت $CdCl^+$ افزایش پیدا کرد.

گونه $CdCl_2^0$

مقایسه میانگین $CdCl_2^0$ تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی در همه تیمارها با کاربرد بیوچار تغییر معنی‌داری در مقدار $CdCl_2^0$ دیده نشد ($p>0/05$). در خاک‌های تیمارشده با شاهد بیوچار و باگاس نیشکر با افزایش مقدار نمک غلظت $CdCl_2^0$ افزایش پیدا کرد. در تیمارهای بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک مقدار $CdCl_2^0$ بیشتر از خاک شاهد بود درحالی‌که تیمار ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک با خاک شاهد تفاوت نداشت. در خاک رسی بیشترین مقدار $CdCl_2^0$ (۱۱۵ نانوگرم بر لیتر) در خاک تیمارشده با شوری ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم و شاهد بیوچار وجود داشت.

در خاک شنی، با مقدار نمک ۲۰ میلی‌مول بر کیلوگرم، در تیمار باگاس نیشکر مقدار $CdCl_2^0$ بیشتری نسبت به تیمارهای بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۱. اثرهای متقابل شوری و خاک (الف) و بیوچار و خاک (ب) بر $CdOH^+$ (نانوگرم بر لیتر)

خطای استاندارد به‌صورت خطوط عمودی نشان داده شده است.

جدول ۵. اثرهای متقابل بیوچار، شوری و خاک بر $CdCl^+$ (نانوگرم بر لیتر)

نوع خاک	مقدار نمک (میلی‌مول بر کیلوگرم)	بیوچار			
		شاهد	باگاس نیشکر	بیوچار دمای ۴۰۰	بیوچار دمای ۶۰۰
رسی	شاهد	۵ ± ۱۰۸/۳h	۹۴/۱۵ ± ۸۸/۵۶h	۹۲/۱۰ ± ۱۶/۶۳h	۷۵/۱۰ ± ۳۱/۸۵h
	۲۰	۱۳۷۰ ± ۱۴۱efg	۳۱ ± ۱۳۶۸efg	۵۱ ± ۱۱۲۶H	۱۵ ± ۹۶۲g
	۴۰	۲۷۳ ± ۱۹۴۴cde	۳۴ ± ۱۸۹۸cde	۱۴۸۰ ± ۶۷defg	۱۳۹ ± ۱۳۵۶efg
شنی	شاهد	۱۶ ± ۲۳۱h	۲۳۰ ± ۷/۰۹h	۲۱۴ ± ۱۵h	۱۹۲ ± ۸/۹۴h
	۲۰	۸۷ ± ۳۵۳۲b	۳۵۴ ± ۳۴۸۱b	۲۱۰۱ ± ۱۸۶cd	۱۶۸۵ ± ۶۵Def
	۴۰	۵۵۴ ± ۵۶۲۰a	۵۸۷ ± ۵۸۹۰a	۲۶۸ ± ۳۱۵۰b	۲۴۵۶ ± ۲۵۴C

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

جدول ۶. اثرهای متقابل بیوچار، شوری و خاک بر $CdCl_2^0$ (نانوگرم بر لیتر)

نوع خاک	مقدار نمک (میلی‌مول بر کیلوگرم)	بیوچار			
		شاهد	باگاس نیشکر	بیوچار دمای ۴۰۰	بیوچار دمای۶۰۰
رسی	شاهد	۰ ± ۰hi	۰ ± ۰i	۰ ± ۰hi	۰ ± ۰hi
	۲۰	۴۳/۷ ± ۴/۶۲Fg	۴۳/۹ ± ۱/۰۷fg	۳۶/۲ ± ۱/۶۷Gh	۳۰/۹ ± ۰/۵۴ghi
	۴۰	۱۱۵ ± ۱۷cd	۱۱۳ ± ۱/۲۶cd	۸۸/۱ ± ۳/۱۰de	۸۰/۷ ± ۸/۳۵def
شنی	شاهد	۰ ± ۰hi	۰ ± ۰hi	۰ ± ۰hi	۰ ± ۰hi
	۲۰	۱۱۲ ± ۳/۹۰cd	۱۰۹ ± ۱۰cd	۶۷/۱۷ ± ۶/۰۴efg	۵۳/۴۷ ± ۲/۱۶efg
	۴۰	۳۲۸ ± ۳۱a	۳۴۶ ± ۳۷a	۱۸۴ ± ۱۵b	۱۴۴ ± ۱۴c

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

داشت. همچنین بین خاک تیمارشده با شاهد بیوچار و خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ تفاوت معنی‌دار وجود داشت. در خاک شنی، بین خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تولیدشده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معنی‌دار وجود داشت. در همین خاک، با مقدار نمک ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم، در تیمار باگاس نیشکر مقدار $CdCl_2^0$ بیشتری نسبت به خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس وجود داشت. همچنین در شاهد بیوچار مقدار $CdCl_2^0$ بیشتری نسبت به تیمارهای بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس دیده شد. نتایج نشان داد در تیمار شاهد بیوچار خاک شنی، باگاس نیشکر و بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با افزایش مقدار نمک غلظت $CdCl_2^0$ افزایش یافت. در تیمار شاهد بیوچار خاک شنی، باگاس نیشکر و بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با افزایش مقدار نمک غلظت $CdCl^+$ و $CdCl_2^0$ افزایش پیدا کرد. کاربرد بیوچار در خاک رسی بر گونه‌های $CdCl_2^0$ و $CdCl^+$ اثر ندارد اما در خاک شنی باعث کاهش این گونه‌ها شد. کلریدسدیم مقدار $CdCl^+$ را از ۶ به ۵۳ درصد افزایش داد و Cd می‌تواند به‌راحتی کمپلکس‌های پایدار با لیگاندهای کلرید حتی در حضور لیگاندهای آلی تشکیل دهد (۳۵). فلاحتی (۱۱) بیان کرد با افزایش سطوح شوری در خاک (از منبع کلریدسدیم و کلریدکلسیم با نسبت اکی‌والان یکسان) گونه‌های $CdCl^+$، $CdCl_2^0$، $PbCl^+$، $PbCl_2^0$، $ZnCl^+$ و $CuCl^+$ افزایش پیدا کردند. پژوهشگران بیان کردند که کمپلکس‌های $CdCl_n^{2-n}$ نسبت به سایر گونه‌های کادمیم متحرک‌تر هستند و در خاک کادمیم به‌راحتی با لیگاندهای کلرید کمپلکس‌های به نسبت پایدار تشکیل می‌دهد (۱۱). همچنین عثمان و همکاران (۳۵) بیان کردند که شوری کلریدسدیم (۱۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، $CdCl^+$ را از ۶ به ۵۳٪ و $PbCl^+$ را از ۲ به ۲۹٪ افزایش داد.

گونه $CdSO_4^0$

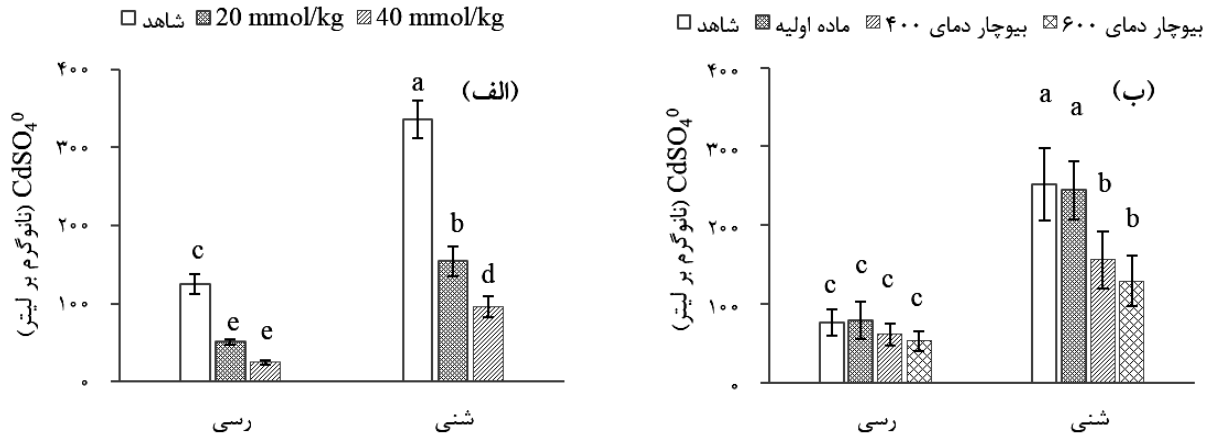
مقایسه میانگین $CdSO_4^0$ تحت تأثیر اثر متقابل شوری و خاک در شکل ۲-الف نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی با کاربرد نمک غلظت $CdSO_4^0$ نسبت به شاهد کاهش ($p<0/05$) پیدا کرد. درحالی که بین سطوح مختلف شوری تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p>0/05$). در خاک شنی با افزایش مقدار نمک غلظت $CdSO_4^0$ کاهش پیدا کرد. همچنین نتایج نشان داد در خاک شنی غلظت $CdSO_4^0$ در تیمار شاهد و تیمارشده با ۲۰ و ۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم نمک به‌ترتیب ۱۶۸/۸، ۲۰۳/۸ و ۲۹۲ درصد بیشتر از خاک رسی بود ($p<0/05$).

مقایسه میانگین $CdSO_4^0$ تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار و خاک در شکل ۲-ب نشان داده شده است. در خاک رسی در تیمارهای مختلف بیوچار نسبت به یکدیگر و شاهد تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p>0/05$). غلظت $CdSO_4^0$ در خاک شنی تیمارشده با بیوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به خاک تیمارشده با بیوچار تهیه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس (۱۷٪/۳) ($p>0/05$)، باگاس نیشکر (۴۷٪/۱) و شاهد (۴۸٪/۸) کاهش معنی‌داری یافت ($p<0/05$). غلظت $CdSO_4^0$ در تیمار بیوچار تولیدشده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب ۳۸/۰ و ۳۶/۰ درصد نسبت به تیمارهای شاهد و باگاس نیشکر کاهش یافت ($p<0/05$).

گونه $Cd(SO_4)_2^{2-}$

مقایسه میانگین $Cd(SO_4)_2^{2-}$ تحت تأثیر اثر متقابل بیوچار، شوری و خاک در جدول ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در خاک رسی در همه تیمارها با کاربرد بیوچار تغییر معنی‌داری در مقدار $Cd(SO_4)_2^{2-}$ دیده نشد ($p>0/05$).

در خاک شنی، در خاک‌های تیمارشده با شاهد بیوچار، باگاس نیشکر و بیوچارهای تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با کاربرد سطوح مختلف نمک غلظت $Cd(SO_4)_2^{2-}$ نسبت به شاهد کاهش پیدا کرد. درحالی که بین سطوح مختلف شوری $Cd(SO_4)_2^{2-}$ تفاوت معنی‌داری وجود نداشت.



شکل ۲. اثرهای متقابل شوری و خاک (الف) و بیوچار و خاک (ب) بر $CdSO_4^0$ (نانوگرم بر لیتر)

خطای استاندارد به‌صورت خطوط عمودی نشان داده شده است.

حروف متفاوت نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین تیمارها بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

جدول ۷. اثرهای متقابل بیوچار، شوری و خاک بر $Cd(SO_4)_2^{2-}$ (نانوگرم بر لیتر)

نوع خاک	مقدار نمک (میلی‌مول بر کیلوگرم)	بیوچار			
		شاهد	باگاس نیشکر	بیوچار دمای ۴۰۰	بیوچار دمای۶۰۰
رسی	شاهد	۰/۶۲ ± ۰/۰۴d	۰/۶۵ ± ۰/۴۴d	۰/۳۵ ± ۰/۱۸de	۰/۴۰ ± ۰/۰۹de
	۲۰	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e
	۴۰	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e
شنی	شاهد	۲/۸۸ ± ۰/۴۵a	۲/۳۵ ± ۰/۲۳b	۱/۳۹ ± ۰/۲۵c	۱/۴۵ ± ۰/۲۱c
	۲۰	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e
	۴۰	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e	۰ ± ۰e

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵ درصد آماری است (n=۳).

نتایج پژوهش حاضر نشان داد (شکل ۲-الف) در خاک شنی با افزایش مقدار نمک غلظت $CdSO_4^0$ کاهش پیدا کرد. همچنین در خاک رسی با کاربرد سطوح مختلف نمک غلظت $CdSO_4^0$ نسبت به شاهد کاهش پیدا کرد. وانگ و همکاران (۳۷) بیان کردند شوری ناشی از نمک‌های NaCl، Na_2SO_4، $NaHCO_3$ و $NaCO_3$ در دو سطح (صفر و ۰/۵ درصد) باعث شد $CdSO_4^0$ نسبت به کل کاهش پیدا کند. دولیانگ و همکاران (۹) گزارش کردند که غلظت زیاد سولفات در خاک باعث افزایش رسوب فلزات می‌شود و از تحرک آنها می‌کاهد.

ضریب همبستگی بین کادمیم عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA با گونه‌های محلول کادمیم

نتایج همبستگی بین کادمیم عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA (۱۹) با گونه‌های محلول کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۸ نشان داده شده است. نتایج این جدول نشان داد که بین کادمیم DTPA-TEA با کادمیم محلول (r=۰/۹۴)، Cd^{+2} (r=۰/۸۴)، CdDOM (r=۰/۶۵)، CdOH (r=۰/۵۸)، $CdCl^+$ (r=۰/۶۵)، $CdCl_2$ (r=۰/۵۶) و $CdSO_4$ (r=۰/۵۴) همبستگی مثبت و معنی‌داری (p<۰/۰۱) وجود داشت.

جدول ۸. ضریب همبستگی بین کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA با گونه‌های محلول کادمیم (n=۲۴)

کادمیم	کادمیم محلول	گونه‌های محلول						
		Cd^{+2}	CdDOM	CdOH	$CdCl^{+}$	$CdCl_2$	$CdSO_4$	$Cd(SO_4)_2^{-2}$
عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA	۰/۹۴**	۰/۸۴**	۰/۶۵**	۰/۵۸**	۰/۶۵**	۰/۵۶**	۰/۵۴**	۰/۲۳

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد، کادمیم محلول که همبستگی مثبت و معنی‌داری با کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA داشت، در خاک رسی متأثر از شوری تحت تأثیر کاربرد بیوچار قرار نگرفت؛ درحالی که در خاک شنی با کاربرد بیوچارهای تولیدشده در دو دما کادمیم محلول کاهش یافت و بین دو بیوچار نیز تفاوتی دیده نشد. همچنین بیوچار منجر به کاهش گونه‌ها، به‌ویژه گونه‌های کادمیم‌کلرید در خاک شنی شد. بنابراین، اثرگذاری بیوچارها در خاک شنی متأثر از املاح محلول بیشتر از خاک رسی بود و کاربرد بیوچار در خاک شنی تیمارشده با سطوح مختلف شوری می‌تواند باعث کاهش کادمیم محلول و درنتیجه سمیت آن شود.

منابع مورد استفاده

1. Abbaspour, A., M. Kalbasi, S. Hajrasuliha, and A. Fotovat. 2008. Effect of organic matter and salinityon ethylenediaminetetraacetic acid–extractable and solution species of cadmium and lead in three agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39: 983-1005.
2. Acosta, J. A., B. Jansen, K. Kalbitz, A. Faz, and S. Martínez-Martínez. 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85: 1318-1324.
3. Afyuni M. 2013. Quality Standards of Soil Resources (Pollution of Soil Resources) and its Guidelines. Vice President of Human Environment. Water and Soil Office. Tehran, Iran (in Farsi).
4. Allison, J. D., D. S. Brown and K. J. Novo-Gradac. 1991. Minteqa2/Prodefa2, A geochemical assesment mode for environmental Systems: ver.3.0, user,s manual. Assessment Branch, Environmental Research Laboratory, united states Environmental protection agency, Athens, Georgia 30605 and acidic soil extracts. *Australian Journal of Soil Research* 35: 711-726.
5. Azadi, N., and F. Raiesi. 2022. Responses of some soil bioindicators to the interaction between sugarcane bagasse biochar and salinity stress in a cadmium-polluted soil. *Journal of Water and Soil Science* 26 (1):177-194 (in Farsi).
6. Brümmer, G. W., J. Gerth and U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Journal of Plant Nutrion and Soil Science* 149: 382-98
7. Brunauer, S., P.H. Emmett and E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-319.
8. Dehghani, A., A. Fotovat, GH. Haghnia and P. Keshavarz. 2007. Effect of salinity and cow manure (organic matter) on distribution and concentration of zinc species in soil solution. *Journal of Water and Soil Science* 11 (41):53-61 (in Farsi).
9. Du Laing, G., B. De Meyer, E. Meers, E. Lesage, A. Van de Moortel, F. M. Tack and M. G. Verloo, 2008. Metal accumulation in intertidal marshes: role of sulphide precipitation. *Wetlands* 28: 735-746.
10. Essington, M.E., 2015. Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. CRC press.
11. Falahati Marvast, A. 2013. Effect of salinity on some heavy metals uptake by barley plant in treated soils with sewage sludge. Master thesis, Shahrekord University, Shahrekord, I.R. Iran.
12. Filipović, L., M. Romić, S. Sikora, K. H. Babić, V. Filipović, H. Gerke, D. Romić. 2020. Response of soil dehydrogenase activity to salinity and cadmium species. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20:530-536.
13. Gabrijel, O., R. Davor, R. Zed, R. Marija and Z. Monika. 2009. Cadmium accumulation by muskmelon under salt stress in contaminated organic soil. *Science of the Total Environment.* 407: 2175-2182.

14. Gee, G. H. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 383-409. *In*: A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2 physical properties. American Society of Agronomy Madison, WI.
15. Ghallab, A. and A. R. A. Usman. 2007. Effect of sodium chloride-induced salinity on phyto-availability and speciation of Cd in soil solution. *Water, Air, and Soil Pollution* 185: 43-51
16. Jones, B. J. 2001. Conducting Soil Tests and Plant Analysis. CRC Press, New York.
17. Li, H., Z. Li, M. A. Khaliq, T. Xie, Y. Chen, and G. Wang. 2019. Chlorine weaken the immobilization of Cd in soil-rice systems by biochar. *Chemosphere* 235:1172-1179.
18. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421-428.
19. Lopez-Chuken, U. G., U. Lopez- Dominguez, R. Parra- Saldivar, E. Moreno-Jimenez, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Gozman-Mar, and E. Olivares-Saenz. 2012. Implications of chloride -enhanced cadmium uptake in saline agriculture: modeling cadmium uptake by maize and tobacco. *International Journal of Environmental Science and Technology* 9: 69-77.
20. Mirzakhani, E., H. R. Motaghian and A. Hosseinpur. 2021. Effect of bagasse biochars and sodium chloride salinity on fractionation and availability of cadmium in a coarse-textured calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production* 11(3): 99-117 (in Farsi).
21. Moameni A. 2011. Geographical distribution and salinity levels of soil resources of Iran. *Iranian Journal of Soil Research* 24(3): 203-215 (in Farsi).
22. Nelson, D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter, PP. 961-1010. *In*: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods. American Society of Agronomy, Madison, WI.
23. Orcutt, D. M. and E. T. Nilsen. 2000. Physiology of Plants Under Stress: Soil and Biotic Factors. John Wiley & Sons, New Jersey.
24. Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney. 1982. Methods of Soil Analysis. Part 2. chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy. Soil Science Society of America, Madison, WI..
25. Qambrani, N. A., M. M. Rahman, S. Won, S. Shim, and C. Ra. 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79: 255-273.
26. Ravanbakhsh M., A. Fotovat and G. Haghnia. 2009. The effect of sewage sludge and incubation time on the availability and speciation of Nickel and Cadmium in the calcareous soil solutions. *Water and Soil* 23(1): 239-249 (in Farsi).
27. Rhoades, J. D. 1996. Salinity electrical conductivity and total dissolved solids. PP. 417-437. *In*: D.L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods. American Society of Agronomy Madison, WI.
28. Richards, L. A. 1954. Diagnosis and Improvement of Saline Alkali Soils, Agriculture, 160, Handbook 60. US Department of Agriculture, Washington DC.
29. Shabani, H., M. A. Delavar and S. T. Fardood. 2020. Adsorption efficiency of biomass, biochar and engineered biochar of sugarcane bagasse on cadmium removal from aqueous solution *Journal of Water and Soil Science* 24 (1) :107-119 (in Farsi).
30. Sohi, S. P. 2012. Carbon storage with benefits. *Science* 338: 1034-1035.
31. Sposito, G., L. J. Lund and A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal* 46: 260-264.
32. Sumner, M. E. and P. M. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. PP. 1201-1230. *In*: D.L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3 chemical methods. American Society of Agronomy Madison, WI.
33. Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP. 475-490. *In*: D.L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods, SSSA. Madison, WI.
34. Uchimiya, M., L. H. Wartelle, K. T. Klasson, C. A. Fortier, and I. M. Lima. 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59: 2501-2510.
35. Usman, A. R. A., Kuzyakov, Y. and Stahr, K. 2005. Effect of immobilizing substances and salinity on heavy metals availability to wheat grown on sewage sludge-contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination* 14: 329-344.
36. Wang, J., C. Zhang, and Z. Jin. 2009. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulowniu fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. *Geoderma* 148: 299-306.
37. Wang, M., S. Chen, L. Chen, and D. Wang. 2019. Saline stress modifies the effect of cadmium toxicity on soil archaeal communities. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182: 109431.

Journal of Water and Soil Science
Vol. 27, No. 3, Fall 2023, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Interaction of Salinity and Sugarcane Biochar on Cadmium Species in Two Contaminated Clayey and Sandy Soils with Cadmium

E. Mirzakhani, H. R. Motaghian* and A.R. Hosseinpur[1]

(Received: May 8-2023 ; Accepted: July 19-2023)

Abstract

In addition to the distribution of elements in the soil solid phase, element species in the solution are also very important due to their importance of providing elements for root uptake. For a deeper study of the chemical cycle of elements in saline soils treated with biochar, the study of speciation is very useful and provides a method to reduce or transform the toxicity caused by toxic elements in saline soils. Therefore, to investigate the effect of biochar on Cd speciation in two saline calcareous soils, 15 mg kg^{-1} Cd as cadmium chloride was added to the soil sample (200 g), and the soils were incubated for three weeks at 25±2 °C at 80% field capacity. After the incubation period, salinity levels of 20 and 40 mmol kg^{-1} as sodium chloride (equal to 3.65 and 7.30 dS m^{-1}) were added to the soils. Then, the 1% (w/w) of the sugarcane bagasse and biochars produced at 400 and 600 °C were added to the soils, and then incubated for three months at 25±2 °C at 80% field capacity. At the end of the incubation period, for the speciation of Cd in the soil solution (in a 1 to 2 ratio), the concentration of dissolved cations and anions in the soil samples was measured. The results showed that the interaction between salinity, biochar, and soil on Cd^{2+}, $CdCl^{+}$, $CdCl_2^0$, and $Cd(SO_4)_2^{2-}$ was significant. The application of biochar in sandy soil reduced ($p < 0.05$) the concentration of $CdCl^{+}$, $CdCl_2^0$, $CdSO_4^0$, and $CdOH^{+}$ species compared to the control soil, while it did not affect clay soil. Also, salinity caused by sodium chloride in sandy soil increased the concentration of $CdCl^{+}$ and $CdCl_2^0$ species and decreased $CdSO_4^0$ and $CdOH^{+}$ species compared to the control soil ($p < 0.05$). The results showed that biochar in saline sandy soil was more effective than clay soil in reducing Cd toxicity.

Keywords: Biochar, Salinity, Cadmium, Speciation

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Shahrekord, Chaharmahal Va Bakhtiari, Iran.
*: Corresponding author, Email: Motaghian.h@yahoo.com