نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۱، شماره ۳، مرداد – شهریور ۱۳۹۶، ص. ۸۲۱-۸۱۱

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 3, Jul.-Agu. 2017, p. 811-821

تأثیر بیوچارهای تولید شده در دماهای مختلف بر قابلیت جذب کادمیم یک خاک آهکی در شرایط رطوبتی مختلف در طی زمان

بنفشه افراسیابی[۱]- ابراهیم ادهمی[۲*] - حمیدرضا اولیایی[۳]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۳

چکیده

مطالعه حاضر به منظور بررسی اثر نوع و سطوح مختلف بیوچار در شرایط مختلف رطوبتی بر قابلیت جذب کادمیم افزوده شده به یک نمونه خاک آهکی طی یک دوره ۹۰ روزه انجام شد. آزمایش بصورت فاکتوریل ۲×۹ در قالب طرح کاملا تصادفی در دو تکرار انجام شد. تیمارها شامل مصرف بیوچار در ۹ سطح شامل: عدم مصرف بیوچار (شاهد) و تفاله خام پسته و بیوچار تهیه شده آن در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلیسیوس در مقادیر ۲ و ۴ درصد وزنی، و رطوبت در ۲ سطح (غرقاب و رطوبت بیست درصد وزنی) در دو تکرار بود. نمونه‌ها با مقادیر ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم از منبع نیترات کادمیم آلوده شدند. در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز کادمیم قابل جذب با عصاره‌گیر DTPA اندازه‌گیری شد. تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که در همه زمان‌ها و هر دو غلظت کادمیم کاربردی برهمکنش بیوچار و رطوبت اثر معنی‌داری بر کادمیم قابل جذب در سطح یک درصد آماری داشت. با گذشت زمان قابلیت جذب کادمیم در همه تیمارها کاهش یافت. بیوچار تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلیسیوس بیشترین تأثیر را بر کاهش قابلیت جذب کادمیم نشان داد و با افزایش سطح مصرف بیوچار قابلیت جذب کادمیم کاهش یافت. در رطوبت ۲۰ درصد وزنی بیوچار دمای ۶۰۰ کادمیم قابل دسترس کمتری در مقایسه با شرایط غرقاب نشان داد در حالی که در تیمارهای تفاله پسته، بیوچار دمای ۲۰۰، ۴۰۰ روند معکوسی مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، پوسته سبز پسته، فلزات سنگین، غرقاب

مقدمه

آلودگی فلزات سنگین مشکلی فزاینده در دنیای صنعتی امروز است. فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی، به طور کلی تغییر ناپذیر، پایا و غیر قابل تجزیه هستند (۲). این فلزات عمدتا به دلیل طبیعت غیر قابل تجزیه خود در طبیعت به مدت طولانی باقی می‌مانند ونیمه عمر طولانی دارند (۱۲).

در بین این فلزات، کادمیم با سمیت زیاد برای گیاهان، حیوانات و انسان‌ها نگرانی‌های زیادی ایجاد کرده است. این عنصر یک فلز غیرضروری به شمار می‌رود و به دلیل فراهمی زیستی زیاد یکی از مهمترین آلاینده‌ها پیرامون مناطق صنعتی و کشاورزی به شمار می‌رود که با فعالیت‌های صنعتی از جمله: صنایع فلزی، ریخته‌گری، آبکاری، رنگسازی، دباغی، نساجی، استخراج معادن، لجن فاضلاب و با کاربرد غیر اصولی کودهای شیمیایی کشاورزی به ویژه کودهای فسفره و استفاده از لجن فاضلاب وارد محیط می‌شود (۱۶). کادمیم در مقایسه با سایر فلزات سنگین محلول‌تر بوده و از تحرک بالاتری برخوردار است (۳۲).

کاهش و از بین بردن آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین به روش‌های مختلفی از جمله شستشوی خاک، شیشه و کریستال سازی[۴]، شستشوی آلاینده با استفاده از جریان سریع آب و تثبیت و پایدار سازی می‌تواند انجام شود. در روش تثبیت اصلاح‌کننده با خاک مخلوط شده و و تحرک و دسترسی فلز آلاینده با برهمکنش‌های فیزیکو شیمیایی و زیستی با اجزای آلی و غیر آلی خاک و با توجه به ویژگی‌ها و عوامل محیطی کاهش می‌یابد (۱، ۷، ۳۶).

ایران به عنوان یکی از تولید کنندگان بزرگ پسته در دنیا به شمار می‌رود و حجم وسیعی از ضایعات پسته سالانه در کشور تولید

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی سابق دوره کارشناسی‌ارشد و دانشیار ان گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج
(*- نویسنده مسئول: Emal: eadhami@gmail.com)
DOI: 10.22067/jsw.v31i2.53258

4- Crystallization

می‌شود. استفاده از این ضایعات به عنوان زیست توده در تولید بیوچار می‌تواند از نظر اقتصادی و مدیریت ضایعات حائز اهمیت باشد.

بیوچار زیست‌توده آتشکافت شده در شرایط اکسیژن کم یا فاقد اکسیژن است و به عنوان ماده‌ای برای کاهش آلودگی ناشی از فلزات سنگین و آلودگی‌های آلی در خاک‌های آلوده شناخته می‌شود (۵). بیوچار به دلیل تنوع در زیست توده اولیه و شرایط تولید مختلف از نظر خصوصیات شیمیایی گستره وسیعی دارد (۲۷). بیشتر تحقیقات انجام شده بیوچار را ماده‌ای مؤثر بر کاهش آلودگی فلزات سنگین عنوان کردند به طور مثال نامگای و همکاران (۳۵) نشان دادند که بیوچار قابلیت استخراج کادمیم و سرب را به طور چشمگیری کاهش داد. بیسلی و همکاران (۵) با بررسی تأثیر بیوچار و کمپوست بقایای گیاهی بر تحرک، قابلیت زیستی و سمیت آلودگی‌های آلی و غیرآلی گزارش کردند که بیوچار در کاهش غلظت کادمیم موجود در ستون خاک مؤثرتر بوده است. سوی و همکاران (۱۶) طی دو سال میزان کادمیم برنج در شالیزارهای آلوده چین را پس از افزودن بیوچار در سطح مزرعه بررسی کردند. در تحقیق ایشان pH خاک ۶/۰۷ و pH بیوچار ۱۰/۳۵ بوده است. آن‌ها مشاهده کردند که بیوچار با افزایش pH خاک مقدار کادمیم برنج را کاهش داد. بیان و همکاران (۶) از بیوچار کلش گندم تولید شده در دمای ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلیسیوس برای تثبیت سرب و کادمیم در خاک‌های مزرعه‌ای آلوده به این دو عنصر در شرایط غرقابی تحت کشت برنج به مدت سه سال استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند که افزایش بیوچار سبب افزایش pH و کربن آلی خاک شد در حالی که کادمیم و سرب استخراجی را کاهش داد.

دمای آتشکافت یکی از مهمترین عوامل مؤثر بر خصوصیات نهایی بیوچار است، کربونیزاسیون ضایعات گیاهی معمولا در دمای ۱۹۰ درجه سلیسیوس آغاز می‌شود (۳۹). علاوه بر نوع ماده اولیه خصوصیات بیوچار به دمای آتشکافت نیز بستگی دارد و بر عملکرد بیوچار در کاهش آلودگی فلزات سنگین تاثیر می گذارد. در رابطه با دمای آتشکافت بیان شده است که افزایش دمای آتشکافت کربنیزاسیون را افزایش می‌دهد و به دنبال آن سطح ویژه بیوچار نیز افزایش خواهد یافت (۱۰) و ظرفیت بیوچار برای جذب آلاینده‌های آلی افزایش خواهد یافت (۴۳، ۴۵). لوا و همکاران (۳۱) بیان کردند که افزایش دمای آتشکافت از ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلیسیوس باعث افزایش سطح ویژه و افزایش مواد فرار حاصل از پوسته پسته و به دنبال آن افزایش منافذ در بیوچار شد. چن و همکاران (۱۱) بیان کردند که با افزایش دمای آتشکافت ساختمان ماده ریزتر شده و با افزایش دما کربن و دیگر عناصر گروه‌های عاملی به شدت کاهش می‌یابند. کلاسون و همکاران (۲۴) با بررسی اثر دمای آتشکافت بیوچارهای تهیه شده از پوست بادام، پوست دانه کتان، لیگنین و کود مرغی در دماهای ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سلیسیوس بر جذب جیوه حاصل از گاز دودکش مشاهده کردند که این مواد همگی قابلیت جذب جیوه را دارند و بیوچار کود مرغی تولید شده در دمای ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سلیسیوس از بین همه مواد بیشترین تأثیر را داشته است به طوری که ۹۵ درصد جیوه حاصل را جذب کرد. ترکیبات شیمیایی، pH، بار سطحی، پایداری بیوچار و کارایی بیوچار در مقابل فلزات سنگین همگی به دمای آتشکافت بستگی دارد.

شرایط غرقابی می‌تواند شیمی خاک را در وهله‌ی اول با تأثیر بر پتانسیل رداکس و pH خاک و در ادامه با تغییر شکلهای شیمیایی عناصری که دارای ظرفیت‌های متغیر هستند متأثر کند. به طور کلی در شرایط احیایی، با افزایش pH، حلالیت عناصر کاهش می‌یابد اما حلالیت برخی عناصر از جمله کادمیم، روی، مس و سرب به دلیل تشکیل ترکیبات کمپلکس‌های ارگانومینرال محلول، در شرایط احیایی نسبت به شرایط اکسیدی و قلیایی افزایش می‌یابد (۳۸). تحرک سرب کادمیم و روی در خاک‌های آلوده با کاهش پتانسیل رداکس افزایش می‌یابد. به طور کلی شرایط احیایی یا اسیدی سبب افزایش حلالیت و متحرک شدن عناصر سنگین در خاک می‌گردد همچنین حل شدن اکسی هیدروکسی‌های آهن- منگنز تحت شرایط احیایی سبب تحرک مجدد عناصر سنگین جذب شده در خاک‌ها می‌شود (۱۴). در شرایط غرقابی کادمیم قابل دسترس کاهش و کادمیم در بخش‌های کمپلکس شده افزایش می‌یابد، از طرف دیگر در شرایط غیر غرقابی نسبت به شرایط غرقابی کادمیم تمایل بیشتری به جذب بر روی سطوح خاک دارد (۴۲).

اصلاح خاک‌های مناطق آلوده به منظور حفظ محیط زیست و سلامت انسان و دیگر جانداران در جامعه صنعتی امروز از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. اطلاعات کمی از توانایی بیوچارهای تولید شده در دماهای مختلف بر جذب و کاهش قابلیت دسترسی کادمیم و اثر رطوبت خاک بر آن وجود دارد. مطالعه حاضر به هدف بررسی تأثیر بیوچارهای تولید شده از پوسته پسته در دماهای مختلف و رطوبت خاک بر قابلیت جذب کادمیم در طی زمان انجام شد.

مواد و روش‌ها

خاک

نمونه خاک مورد مطالعه از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری خاک در مجاورت رودخانه بشار یاسوج جمع‌آوری و بعد از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آماده شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک شامل بافت به روش هیدرومتر (۲۱)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش جانشینی کاتیون‌ها با استات سدیم (۸)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با هیدروکلریدریک اسید (۳)، ماده آلی (OM) به روش اکسایش با بی‌کرومات پتاسیم و سپس تیتر کردن با فروآمونیوم سولفات (۳۶)، pH گل اشباع با الکترود شیشه‌ای و قابلیت هدایت

الکتریکی (EC) عصاره گل اشباع با هدایت سنج الکتریکی اندازه‌گیری شد.

بیوچار

در تحقیق حاضر از تفاله‌های پسته شهر رفسنجان استان کرمان برای تهیه بیوچار استفاده شد. با توجه به نیاز به شرایط کم هوازی برای تولید بیوچار و برای ایجاد این شرایط نمونه‌ها در فویل‌های آلومینیومی قرار داده شد تا اکسیژن رسانی به آن محدود شود و در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلیسیوس به صورت جداگانه به مدت ۲ ساعت حرارت داده شدند، سپس نمونه‌ها آسیاب و به صورت پودری تهیه شد. pH و قابلیت هدایت الکتریکی بیوچارها در نسبت ۱:۵ آب: بیوچار مقطر اندازگیری شد. غلظت عناصر بیوچار با خشک‌سوزانی یک نمونه یک گرمی بیوچار در دمای ۵۵۰ درجه سلیسیوس به مدت ۴ ساعت و سپس عصاره‌گیری آن با اسیدکریدریک ۲ نرمال اندازه‌گیری شدند. در عصاره‌های حاصل غلظت آهن، منگنز، روی، و مس با دستگاه جذب اتمی، پتاسیم با دستگاه شعله سنج و غلظت فسفر به روش آمونیوم مولیبدات وانادات (۹) اندازه گیری شدند.

آزمایش بصورت فاکتوریل ۲×۹ در قالب طرح کاملا تصادفی در دو تکرار انجام شد. تیمارها شامل مصرف بیوچار در ۹ سطح شامل: عدم مصرف بیوچار (شاهد) و تفاله خام پسته و بیوچار تهیه شده آن در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلیسیوس در مقادیر ۲ و ۴ درصد وزنی، و رطوبت در ۲ سطح (غرقاب و رطوبت بیست درصد وزنی) در دو تکرار بود. نمونه‌ها با مقادیر ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم از منبع نیترات کادمیم آلوده شدند و به مدت ۹۰ روز در دمای آزمایشگاه و شرایط رطوبت مورد نظر نگهداری شدند. ارتفاع آب روی نمونه‌ها در شرایط غرقاب ۰/۵ تا یک سانتی‌متر بود. در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز با عصاره‌گیر DTPA-TEA (۲۹) عصاره‌گیری انجام شد و غلظت کادمیم قابل استفاده با دستگاه جذب اتمی (مارک و مدل: هیتاچی ZCAST 2300) اندازه‌گیری شد. تجزیه آماری داده‌ها شامل تجزیه واریانس و مقایسه میانگین به روش دانکن با نرم افزار MSTATC انجام شد.

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه دارای بافت شن لومی با pH قلیایی، مقدار کربنات کلسیم ۸۶/۲ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی ۳/۱۰، EC ۰/۰۴ دسی‌زیمنس بر متر و ماده آلی غیرقابل اندازه‌گیری بود (جدول ۱).

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1- Physical and chemical properties of the studied soil

خصوصیات Properties	مقدار Amount
Sand (%)	86/7
Silt (%)	9/28
Clay (%)	4/00
Texture	شن لومی (Sandy loam)
OM (%)	---
CCE (%)	86/2
CEC ($cMol_+ kg^{1-}$)	3/10
EC ($dS. m^{-1}$)	0/04
pH	7/67

با افزایش دمای آتشکافت ، عناصر غذایی در بیوچارهای تولید شده نیز افزایش یافت به طوری که تفاله خام پسته و بیوچار دمای ۲۰۰ کمترین و بیوچار دمای ۶۰۰ بیشترین میزان عناصر را در بر داشت (جدول ۲). چن و همکاران (۱۱) گزارش نمودند که غلظت آهن، کلسیم، آلومینیوم، پتاسیم، منیزیم، منگنز، سدیم و فسفر در بیوچارهای تولید شده در دماهای بالاتر بیشتر بود. در واقع با افزایش دمای آتشکافت بیوچارهای غنی‌تر از عناصر تولید می‌شود.

جدول ۲- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوچارهای مورد استفاده در تحقیق

Table 2- Physical and chemical properties properties of the biochars pyrolyzed under temperature of B0, B200, B400, B600 °C

ویژگی Properties	تفاله خام پسته Pistachio nuts shell	بیوچار دمای ۲۰۰ Biochar Tem. 200, B200	بیوچار دمای ٤۰۰ Biochar Tem. 400, B400	بیوچار دمای ٦۰۰ Biochar Tem. 600, B600
K ($mg. kg^{-1}$)	768	893	1712	2018
P ($mg. kg^{-1}$)	198	196	208	212
Mn ($mg. kg^{-1}$)	6/00	7/25	15/0	18/3
Zn ($mg. kg^{-1}$)	1/75	2/75	6/75	7/25
Fe ($mg. kg^{-1}$)	230	361	619	633
pH	5/22	6/63	9/36	9/58
EC ($ds. m^{-1}$)	1/24	13/5	27/2	31/9

با افزایش دمای تولید بیوچار pHو قابلیت هدایت الکتریکی آن نیز افزایش یافت و برای بیوچارهای تولیدی pH از ۶/۶۳ تا ۹/۳۶ و

EC از ۱۳/۵ تا ۳۱/۹ دسی‌زیمنس بر متر به دست آمد. بیوچارهای تولید شده در دماهای بالا pH و EC بیشتری دارند (۲۵ و۴۱). نیتروژن آلی در دماهای پایین به صورت گروه‌های عاملی آمینی وجود دارد که با افزایش دما (>600°C) و افزایش سطوح بازی به طور کامل به ترکیبات پیریدین مانند تغییر شکل می‌دهند (۴ و ۴۴). این تغییرات سبب کاهش نیتروژن موجود در ساختار بیوچار و افزایش pH می‌شود. همچنین یکی از دلایلی قلیایی شدن بیوچار، کاهش مقدار گروه‌های عاملی اسیدی با افزایش دما است (۴ و ۱۷). افزایش EC بیوچار در اثر افزایش دما می‌تواند به دلیل افزایش غلظت عناصر در بیوچار با افزایش دما اتفاق افتد.

اثر بیوچار

تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۳) نشان داد که کاربرد بیوچار و برهمکنش بیوچار و رطوبت در همه روزهای مورد مطالعه (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز) در هر دو سطح مصرف کادمیم در سطح ۱ درصد اثر معنی‌داری بر قابلیت جذب کادمیم داشتند.

مقایسه میانگین داده‌ها (جدول ۴) نشان داد که در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز ۱۵ و در سطح ۲ درصد بیوچار هیچ یک از تیمارها تأثیری بر کاهش کادمیم قابل دسترس نشان ندادند در حالی که در سطح ۴ درصد بیوچار کمترین مقدار کادمیم قابل دسترس در تیمار بیوچار دمای ۶۰۰ وجود داشت که این کاهش در رطوبت ۲۰ درصد وزنی در مقایسه با شاهد معنی‌دار بود، روندی که تا روز ۳۰ نیز مشاهده شد. چن و همکاران (۱۱) با بررسی اثر دمای آتشکافت بر خصوصیات و جذب فلزات سنگین گزارش نمودند که با افزایش دما تخلخل افزایش یافته ولی مقدار عناصر گروه‌های عاملی سطحی کاهش می‌یابد. مشاهدات آن‌ها نشان داد که بیوچارهای تولید شده در دمای بالاتر به ویژه بیوچارهای دمای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس ظرفیت جذب بیشتری برای جذب کادمیم دارند.

در سطح ۲۵ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم در روز ۶۰ بیوچارهای دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ در سطح ۲ درصد توانستند به ترتیب ۳۸/۵ و ۲۳/۴ درصد از کادمیم قابل دسترس را در رطوبت غرقاب در مقایسه با شاهد کاهش دهند و در سطح ۴ درصد بیوچار، تنها بیوچار دمای ۶۰۰ در رطوبت غیرغرقاب با اختلاف معنی‌دار نسبت به شاهد ۵۳/۵ درصد کادمیم قابل دسترس را کاهش داد (جدول ۴). در روز ۹۰ تیمار پوسته پسته و بیوچارهای دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ در سطح ۲ درصد در رطوبت غرقاب به ترتیب ۴۰/۸، ۵۳/۱ و ۵۵/۱ درصد کادمیم قابل دسترس را در مقایسه با شاهد کاهش دادند. در سطح ۴ درصد تنها بیوچار دمای ۶۰۰ با اختلاف معنی‌دار نسبت به شاهد توانست کادمیم قابل‌دسترس را ۶۰/۵ و ۴۵/۵ درصد به ترتیب در رطوبت ۲۰ درصد وزنی و غرقاب کاهش داد. در غلظت ۲۵ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم کاربرد ۲ درصد بیوچار دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ تنها در رطوبت غرقاب در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز سبب کاهش قابل ملاحظه کادمیم قابل دسترس شد (جدول ۴). در سطح ۴ درصد تنها بیوچار دمای ۶۰۰ در روزهای ۱۵، ۳۰ و ۶۰ در رطوبت ۲۰ درصد وزنی؛ به‌ترتیب با ۵۴/۱، ۷۳ و ۵۳/۵ درصد کاهش نسبت به شاهد، و در روز ۹۰ در هر دو رژیم رطوبتی؛ با ۴۵ درصد کاهش در شرایط غرقاب و ۶۰ درصد کاهش در رطوبت ۲۰ درصد وزنی نسبت به شاهد؛ سبب کاهش معنی‌دار کادمیم قابل دسترس نسبت به شاهد گردید. در غلظت ۵۰ میلی‌گرم کادمیم تنها سطح ۴ درصد بیوچار دمای ۶۰۰ در رطوبت ۲۰ درصد وزنی توانست کادمیم قابل دسترس را ۳۸/۶ و ۴۳/۵ درصد به ترتیب در روزهای ۱۵ و ۳۰ در مقایسه با شاهد کاهش دهد (جدول ۵).

در روز ۶۰ سطح ۲ درصد بیوچار دمای ۴۰۰ در رطوبت غرقاب سبب کاهش ۲۵/۴ درصدی کادمیم قابل دسترس در مقایسه با شاهد گردید که تفاوت معنی‌داری با شاهد نداشت لیکن سطح ۴ درصد بیوچار دمای ۶۰۰ در رطوبت‌های ۲۰ درصد وزنی و غرقاب کادمیم قابل دسترس را به ترتیب ۳۹/۸ و ۷/۳۲ درصد نسبت به شاهد به شکل معنی‌داری کاهش داد. در روز ۹۰ سطح ۲ درصد تفاله پسته و بیوچار دمای ۴۰۰ در شرایط غرقاب سبب کاهش معنی‌دار کادمیم قابل دسترس نسبت به شاهد به ترتیب به مقدار ۴۷/۵ و ۴۸/۴ درصد شدند (جدول ۵). این نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی سطح ۴ درصد بیوچار دمای ۶۰۰ از همان روزهای ابتدایی سبب کاهش کادمیم قابل‌دسترس شد اگرچه این تأثیر در رطوبت ۲۰ درصد وزنی زودتر مشاهده گردید و با گذشت زمان در رطوبت غرقاب نیز تأثیر آن مشاهده گردید. در سطح ۲ درصد بیوچار تنها پس از گذشت ۶۰ و ۹۰ روز بیوچار دمای ۴۰۰ در مقایسه با سایر مواد مورد مطالعه تأثیر بیشتری بر کاهش کادمیم قابل دسترس نشان داد.

لئونیداس و همکاران (۲۸) تأثیر دمای آتشکافت بیوچار تولید شده از کلش نیشکر بر جذب کادمیم و روی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بیان کردند که مقدار جذب روی و کادمیم توسط بیوچار تولید شده در دمای ۷۰۰ درجه سلیسیوس تقریبا چهار برابر بیشتر از بیوچار تولید شده در دمای ۴۰۰ درجه سلیسیوس بود. دنگ (۱۸) با مطالعه اثر بیوچار تولید شده از فلفل برزیلی در دماهای مختلف بر جذب جیوه بیان کردند که جذب جیوه بر روی گروه‌های هیدروکسیل فنولی و گروه‌های کربوکسیلیک در دمای پایین (۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سلیسیوس) و بر روی ساختارهای گرافیت مانند در دمای بالا (۶۰۰ درجه سلیسیوس) انجام می‌شود. همچنین جذب جیوه بر بیوچار دمای ۶۰۰ درجه سلیسیوس بسیار بیشتر از دمای ۳۰۰ و ۴۵۰ درجه سلیسیوس بود. خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی بیوچارها (مواد فرار، مقدار اکسیژن و pH_{PZC}) توانایی قابلیت عصاره‌گیری فلزات را کنترل می‌کند (۴۰). چنین گزارش شده است که افزایش دمای آتشکافت باعث افزایش سطح ویژه، کاهش اندازه ذرات و افزایش CEC می‌شود (۲۰، ۲۶). در مطالعه حاضر افزایش دمای آتشکافت با افزایش pH

بیوچارهای تولید شده همراه بود (جدول ۲) که در توافق با نتایج گزارش شده توسط سایر محققین است (۴، ۱۷، ۲۲، ۲۵ و ۴۱). افزایش pH می‌تواند سبب کاهش واجذبی کادمیم در خاک شود (۳۰). احتمالا مجموع خصوصیات بیوچار دمای ۶۰۰ شامل pH بالاتر و سطح ویژه بیشتر دلیل عملکرد بهتر آن در افزایش جذب و کاهش کادمیم قابل دسترس می‌باشد.

با گذشت زمان غلظت کادمیم قابل دسترس کاهش پیدا کرد به طور مثال در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم تیمار بیوچار دمای ۶۰۰ و سطح ۲ درصد بیوچار، غلظت کادمیم قابل جذب پس از ۹۰ روز خواباندن در مقایسه با روز ۱۵ به ترتیب در رطوبت ۲۰ درصد وزنی و غرقاب، ۳۵/۱ و ۶۴/۲ درصد کاهش یافت (جدول ۴).

اثر سطوح بیوچار

نقش بیوچار در کاهش قابلیت جذب عناصر سنگین می‌تواند به مقدار مصرف بیوچار بستگی داشته باشد. در تحقیق حاضر در غلظت ۲۵ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم در روز ۱۵ کاربرد سطح ۴ درصد بیوچار توانست کادمیم قابل دسترس را برای بیوچار دمای ۶۰۰ به طور معنی‌داری در مقایسه با سطح ۲ درصد در رطوبت‌های غرقاب و ۲۰ درصد وزنی کاهش دهد.

در روز ۱۵ سطح ۴ درصد در مقایسه با سطح ۲ درصد تفاله پسته و بیوچارهای دمای ۲۰۰ و ۴۰۰ تأثیر چندانی نشان نداد. در روزهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰ نیز نتایج مشابهی مشاهده شد. (جدول ۴). در غلظت ۵۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم افزایش سطوح بیوچار سبب کاهش قابلیت جذب کادمیم در خاک تیمار شده با بیوچار دمای ۶۰۰ در رطوبت‌های غرقاب و ۲۰ درصد وزنی شد به طوری که در روزهای ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ در رطوبت ۲۰ درصد وزنی سطح ۴ درصد بیوچار با تفاوت معنی‌دار سبب کاهش ۴۳/۴، ۴۶/۹، ۳۲/۸ و ۴۸/۸ درصدی قابلیت جذب کادمیم نسبت به سطح ۲ درصد شد (جدول ۵). منذز و همکاران (۳۳) قابلیت دسترسی برخی عناصر سنگین در خاک‌های آلوده مدیترانه‌ای را با کاربرد بیوچار لجن فاضلاب تولید شده در دمای ۵۰۰ و سطوح ۴ و ۸ درصد را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که بیوچار سبب کاهش قابلیت دسترسی گیاهی، کاهش تحرک و کاهش آبشویی عناصر کادمیم، مس، روی، نیکل و سرب شد. فلت و همکاران (۱۹) اثر بیوچار تولید شده از بقایای هرس درختان در دمای ۵۰۰ درجه سلیسیوس را با کاربرد سطوح صفر، ۱، ۵، و ۱۰ درصد بر قابلیت دسترسی و آبشویی عناصر سنگین مورد بررسی قرار دادند آن‌ها مشاهده کردند که تنها کاربرد سطح ۱۰ درصد بیوچار توانسته مقدار قابل ملاحظه‌ای از کروم را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش دهد. به طور کلی نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان داد که کاربرد سطوح ۴ درصد وزنی بیوچار در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی-گرم کادمیم و رطوبت‌های اعمال شده می‌تواند سبب کاهش چشمگیر قابلیت جذب کادمیم در بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ شود.

جدول ۳- تجزیه واریانس اثر تیمارهای آزمایش بر قابلیت جذب کادمیم در سطوح مختلف کادمیم کاربردی

Table 3- Analysis of variance of the effects of treatments on Cd availability in different Cd levels.

منبع تغییرات Source of variation	درجه آزادی Degree of freedom	زمان Time (Day)			
		15	30	60	90
غلظت ۲۵ Concentration 25 (mg kg^{-1})					
بیوچار Biochar	8	9.28**	9.86**	3.172**	4.13**
رطوبت Moisture	1	23.5**	16.3**	58.3**	24.1**
بیوچار × رطوبت Moisture×Biochar	8	6.41**	9.12**	4.48**	4.42**
خطا Error	18	0.397	0.833	0.412	0.161
ضریب تغییرات (درصد) Coefficient of variation		7.82	11.38	10.92	7.53
غلظت ۵۰ Concentration 50 (mg kg^{-1})					
بیوچار Biochar	8	5.97**	7.48**	5.16**	7.24**
رطوبت Moisture	1	0.700^{ns}	0.200^{ns}	72.7**	15.7**
بیوچار × رطوبت Moisture×Biochar	8	5.10**	3.55**	2.76**	3.65**
خطا Error	18	0.819	0.564	0.268	0.394
ضریب تغییرات (درصد) Coefficient of variation		7.48	6.41	6.29	7.97

** در سطح یک درصد معنی‌دار است، * در سطح ۵ درصد معنی‌دار است، ^{ns} معنی‌دار نیست

^{ns} Notsignificant, ** Significant at P< 0.001, * Significant at P< 0.05

جدول ٤- مقایسه میانگین کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA در زمان‌های مختلف (غلظت ۲۵ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم)

Table 4- Comparison of the means of DTPA-Cd in different times (concentration of 25 mg Cd kg^{-1})

	سطح بیوچار Biochar level			
	2%		4%	
	۲۰ درصد وزنی 20% w/w	غرقاب Waterlogged	۲۰ درصد وزنی 20% w/w	غرقاب Waterlogged
	روز ۱۵ Day 15			
شاهد Blank	4.56^{a-c}	2.34^{e-f}	--	--
تفاله پسته Pistachio nuts shell	4.04^{b-c}	3.45^{c-e}	4.47^{a-d}	4.02^{a-e}
B200	4.55^{a-c}	3.40^{c-f}	3.89^{a-f}	3.81^{a-f}
B400	4.86^{a-c}	3.42^{c-f}	4.21^{a-e}	5.66^{a}
B600	5.52^{a-b}	3.66^{b-f}	2.09^{f}	2.63^{d-f}
	روز ۳۰ Day 30			
شاهد Blank	4.44^{b-c}	2.67^{f-g}	--	--
تفاله پسته Pistachio nuts shell	4.38^{b-d}	3.63^{c-f}	4.39^{b-d}	2.95^{d-g}
B200	4.31^{b-d}	3.88^{c-e}	4.58^{b-c}	3.90^{c-e}
B400	4.38^{b-d}	2.43^{f-g}	3.58^{c-f}	6.16^{a}
B600	5.34^{a-b}	3.47^{c-f}	1.20^{g}	2.46^{e-g}
	روز ۶۰ Day 60			
شاهد Blank	3.42^{a-b}	2.05^{d-g}	--	--
تفاله پسته Pistachio nuts shell	3.43^{a-b}	2.33^{c-e}	3.80^{a}	2.51^{b-e}
B200	3.86^{a}	2.11^{d-f}	3.71^{a}	2.65^{b-d}
B400	3.70^{a}	1.26^{f}	3.14^{a-c}	3.20^{a-c}
B600	4.12^{a}	1.57^{e-f}	1.59^{e-f}	2.16^{d-f}
	روز ۹۰ Day 90			
شاهد Blank	3.34^{a-b}	2.92^{b-d}	--	--
تفاله پسته Pistachio nuts shell	3.23^{a-b}	1.73^{f-g}	3.13^{a-b}	2.39^{d-e}
B200	3.24^{a-b}	2.14^{e-f}	3.04^{a-c}	2.51^{c-e}
B400	3.13^{a-b}	1.37^{g}	2.46^{c-e}	3.43^{a-b}
B600	3.58^{a}	1.31^{g}	1.32^{g}	1.59^{f-g}

میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک فاقد تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد با آزمون دانکن می‌باشند.

Data with common letter do not differ significantly at the 5% probability level according to the Duncan's test

اثر رطوبت

مقایسه تأثیر رژیم رطوبتی بر کادمیوم قابل جذب در همه زمان‌های عصاره‌گیری شده نشان داد که در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم در سطح ۲ درصد تفاله خام پسته و بیوچارهای دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ در رطوبت غرقاب نسبت به رطوبت ۲۰ درصد وزنی در روزهای ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰، کادمیم قابل جذب کمتری وجود داشتند (جدول ۴ و ۵). سیلوریا و همکاران (۳۸) بیان کردند تحت شرایط احیایی حلالیت برخی عناصر از جمله کادمیم به دلیل تشکیل ترکیبات کمپلکس‌های ارگانومینرال محلول، نسبت به شرایط اکسیدی و قلیایی افزایش می‌یابد.

چن و همکاران (۱۲) با بررسی تأثیر آهک و پیت بر قابلیت جذب کادمیم در شرایط رطوبتی مختلف در چند نمونه خاک اسیدی بیان نمودند که بر خلاف خاک‌های مرطوب که تغییرات Eh کم است در خاک‌های غرقاب Eh به سرعت کاهش می‌یابد. آن‌ها مشاهده کردند که با گذشت ۱۴ روز در رطوبت غرقاب قابلیت دسترسی کادمیم به طور چشمگیری کمتر از خاک با رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای بود. خلید و همکاران (۲۳) با بررسی شکل‌های مختلف کادمیم را درشرایط pH و Eh مختلف گزارش نمودند که افزایش پتانسیل ردااکس سبب افزایش کادمیم قابل عصارگیری با DTPA و شکل کادمیم تبادلی شده است. در حقیقت پتانسیل ردااکس می‌تواند بر حلالیت عناصر موثر باشد که این عملکرد با گذشت زمان روند افزایشی نشان داد. در مطالعه حاضر در سطح ۴ درصد بیوچار روند متفاوتی دیده شد به طوری که در غلظت ۲۵ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم بر خلاف سطح ۲ درصد در روز ۱۵ اختلاف معنی‌داری بین رطوبت‌های اعمال شده برای تفاله پسته و بیوچار دمای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ مشاهده نشد. در رطوبت غرقاب سطح ۴ درصد تفاله پسته و بیوچار دمای ۲۰۰ کادمیم قابل جذب کمتری در مقایسه با رطوبت ۲۰ درصد وزنی در روزهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰ نشان دادند هرچند این اختلاف معنی‌دار نبود (جدول ۴). در غلظت ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم نیز تفاوت معنی‌دار و قابل توجهی در کادمیم قابل جذب بین مواد مختلف در همه‌ی زمان‌های مورد مطالعه مشاهده نگردید (جدول ۵). کادمیم قابل دسترس در نمونه شاهد در

هر دو غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم و هر دو سطح ۲ و ۴ درصد بیوچار استفاده شده در همه‌ی روزهای مورد مطالعه در رطوبت غرقاب کمتر از رطوبت ۲۰ درصد وزنی بود.

جدول ۵- مقایسه میانگین کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA در زمان‌های مختلف (غلظت ۵۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم)

Table 5- Comparison of the means of DTPA-Cd in different times (concentration of 50 mg Cd kg^{-1})

سطح بیوچار Biochar level	2%		4%	
	۲۰ درصد وزنی 20% w/w	غرقاب Waterlogged	۲۰ درصد وزنی 20% w/w	غرقاب Waterlogged
		روز ۱۵ Day 15		
شاهد Blank	6.01^{a-b}	4.11^{c-d}	---	---
تفاله پسته Pistachio nuts shell	5.65^{a-b}	5.82^{a-b}	5.26^{b-c}	6.08^{a-b}
B200	6.22^{a-b}	5.95^{a-b}	5.26^{b-c}	6.05^{a-b}
B400	6.39^{a-b}	5.88^{a-b}	5.84^{a-b}	6.81^{a}
B600	6.52^{a-b}	6.37^{a-b}	3.69^{d}	5.68^{a-b}
		روز ۳۰ Day 30		
شاهد Blank	6.03^{a-b}	4.45^{d}	---	---
تفاله پسته Pistachio nuts shell	6.07^{a-b}	5.12^{b-d}	5.17^{a-d}	5.81^{a-c}
B200	5.95^{a-c}	5.85^{a-c}	5.69^{a-c}	6.11^{a-b}
B400	6.04^{a-b}	5.72^{a-c}	6.07^{a-b}	5.57^{a}
B600	6.42^{a}	5.79^{a-c}	3.41^{e}	4.78^{c-d}
		روز ۶۰ Day 60		
شاهد Blank	4.80^{a-c}	2.87^{f-g}	---	---
تفاله پسته Pistachio nuts shell	5.13^{a}	3.10^{e-g}	4.32^{a-e}	3.41^{d-g}
B200	4.92^{a}	3.49^{b-g}	4.83^{a-b}	4.04^{a-f}
B400	4.74^{a-d}	2.14^{g}	4.64^{a-d}	4.13^{a-f}
B600	4.30^{a-e}	3.46^{c-g}	2.89^{f-g}	2.66^{g}
		روز ۹۰ Day 90		
شاهد Blank	4.57^{a-b}	4.13^{a-b}	---	---
تفاله پسته Pistachio nuts shell	4.32^{a-b}	2.17^{c}	3.70^{b}	3.81^{b}
B200	4.33^{a-b}	3.73^{b}	4.34^{a-b}	4.17^{a-b}
B400	4.38^{a-b}	2.13^{c}	3.83^{b}	4.13^{a-b}
B600	4.84^{a}	4.18^{a-b}	2.48^{c}	2.52^{c}

میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک فاقد تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد با آزمون دانکن می‌باشند.

Data with common letter do not differ significantly at the 5% probability level according to the Duncan's test

میسرا و همکاران (۳۴) با بررسی عناصر سنگین تحت شرایط غرقاب در ۴ خاک طی ۱۲۰ روز نتیجه گرفتند که مقدار قابل عصاره‌گیری با DTPA به خصوصیات فلز و خاک بستگی دارد و با گذشت زمان کم می‌شود. غلظت کادمیم قابل دسترس در شرایط رطوبتی مختلف با توجه به بیوچار به کار رفته متفاوت بود و به‌صورت کلی به‌نظر می‌رسد که کاهش کادمیم قابل دسترس در سطح ۲ درصد بیوچار بیشتر از سطح ۴ درصد تحت تأثیر رطوبت بود (جدول ۴ و ۵).

نتیجه‌گیری کلی

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که دمای تولید بیوچار، مقدار کاربرد آن و برهمکنش آن با رژیم رطوبتی می‌تواند بر توانایی آن در کاهش قابلیت جذب کادمیم تاثیر گذارد. چنین به نظر می‌رسد که با افزایش دمای تولید بیوچار تا ۶۰۰ درجه سلسیوس توانایی آن در کاهش کادمیم قابل جذب افزایش یابد لیکن این توانایی به سطح کاربرد بیوچار بستگی دارد و در سطوح بالاتر مصرف بیوچار بیشتر قابل مشاهده است. کاهش کادمیم قابل جذب در اثر کاربرد بیوچار در رطوبت غرقاب بیشتر از رطوبت ۲۰ درصد وزنی بود. به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار داشت که کاربرد بیوچار دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ حاصل از ضایعات پسته می‌تواند به صورت یک راهکار ارزان قیمت و به عنوان یک جاذب زیست‌محیطی سبز مورد استفاده قرار گیرد اگرچه استفاده از این بهساز در زمین‌های کشاورزی و تأیید کارایی آن نیاز به تحقیقات بیشتر و مطالعات مزرعه‌ای دارد.

منابع

1. Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, 2nd ed. New York: Springer. 879 pp.
2. Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, Geoderma, 122: 121-142.
3. Allison L. E. and Moodie C. D. 1965. Carbonate. In: C. A. Black ed .(.Methods of Soil Analysis. part 2. American Society of Agronomy. Madison, WI. 1379-1396.
4. Bagreev, A., Bandosz T.J., Locke D.C. 2001. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer, Carbon, 39: 1971-1979.
5. Beesley, L., and Marmiroli M. 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, Environmental Pollution, 159: 474-480.
6. Bian, R., Joseph S., Cui L., Pan G., Li L., Liu X., and Donne S. 2014. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment, Journal of hazardous materials, 272: 121-128.
7. Bolan N.S., Adriano D. C., Duraisamy P., Mani A., Arulmozhiselvan K. 2003. Immobilization and availability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphorus addition, Plant and Soil, 250: 83–94.
8. Bower C.A., Reitemeier R.F., and Fireman M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils, Soil Science, 73: 251-261.
9. Chapman H. D., and Pratt D. F. 1961. Methods of Analysis for Soil, Plant, and Water. University of California, Division Agriculture, Soil Science. PP. 60-62.
10. Chen B.L., Zhou D.D., Zhu L.Z. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, Environmental Science and Technology, 42: 5137-5143.
11. Chen T., Zhang Y., Wang H., Lu W., Zhou Z., Zhang Y., and Ren L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, Bioresource Technology: 164, 47-54.
12. Chen Y., Xie T., Liang Q., Liu M., Zhao M., Wang M., Wang G. 2016. Effectiveness of lime and peat applications on cadmium availability in a paddy soil under various moisture regimes, Environmental Science and Pollution Research, 23: 7757-7766.
13. Chen, H. M., Zheng C. R., Tu C., and Shen Z. G. 2000. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals, Chemosphere, 41: 229-234.
14. Chuan, M. C., Shu G. Y., and Liu J. C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH, Water, Air, and Soil Pollution. 90: 543-556.
15. Cui L., Li L., Zhang A., Pan G., Bao D., and Chang A. 2011. Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: a two-year field experiment, Bioresources, 6: 2605-2618.
16. Dabrowski. A. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial waste waters by ion-exchange method, Chemosphere, 56: 91-106.
17. De Filippis, P., Palma L.D., Petrucci E., Scarsella M., Verdone N, 2013. Production and characterization of adsorbent materials from sewage sludge by Pyrolysis, Chemical Engineering Transactions, 32: 205-210.
18. Dong D., Yang M., Wang C., Wang H., Li Y., Luo J., Wu W. 2013. Responses of methane emissions and rice yield to applications of biochar and straw in a paddy field, Journal of Soils and Sediments, 8: 1450–1460.
19. Fellet G., Marchiol L., Delle Vedove G., and Peressotti A. 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation, Chemosphere, 83(9), 1262–1267.
20. Freitas J. C. C., Cunha A. G., and Emmerich F. G. 1997. Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as a function of HTT, Fuel, 76: 229–232.
21. Gee G. W. and Bauder J. W. 1986. Particle- size analysis. In: A. Klute (ed.). Methods of soil analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. American Society of Agronomy. Soil Science Society of America. Madison, WI.
22. Gundale, M. J., and DeLuca T. H. 2006. Temperature and substrate influence the chemical properties of charcoal in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem, Forest Ecology and Management, 231: 86–93.
23. Khalid R.A., Gambrell R.P., and Patrick W.H. 1981. Chemical availability of cadmium in Mississippi River sediment, Journal of Environmental Quality, 10: 523-528.
24. Klasson K. T., Boihem Jr., Uchimiya M., Lima I. M. 2014. Influence of biochar pyrolysis temperature and post-treatment on uptake of mercury from flue gas, Fuel Processing Technology, 123: 27-33.
25. Kookana, R. S. 2010. The Role of Biochars in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of Pesticides in Soil: A Review, Soil Research, 48: 627-637.
26. Lehmann J. 2007. Bio-energy in the black, Frontiers in Ecology and the Environment, 5: 381-387.

27. Lehmann J., Joseph S. 2009. Biochar for environmental management, Science and Technology, Earthscan Ltd., London, UK.
28. Leonidas L. C., Leonidou C. N., Fotiadis T. A., Zeriti A. 2013. Resources and capabilities as drivers of hotel environmental marketing strategy: Implications for competitive advantage and performance, Tourism Management, 35: 94-110
29. Lindsay W.L. and Norwell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper, Soil Science Society of America Journal, 42: 421-428.
30. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., and Naidu R. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42: 489-533.
31. Lua A. C., Yang T., and Guo J. 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72: 279–287.
32. McBride M. B. 1994. Environmental chemistry of soils, Oxford Univ. Press. New York.
33. Méndez A., Gómez A., Paz-Ferreiro J., Gascó G. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil, Chemosphere, 89: 1354–1359.
34. Misra A. K., Sarkunan V., Das M., and Nayar P. K. 1990. Transformation of added heavy metals in soils under flooded condition, Journal of the Indian Society of Soil Science, 38:416-418.
35. Namgay T., Singh B., and Singh B. P. 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays L.*), Soil Research, 48: 638- 647.
36. Nelson D. W and Sommers L. E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: D. L. Sparks (e.d.). Method of soil analysis, Part 3. American Society Agronomy., Madison, WI.
37. Raicevi S., Kaludjerovic-Radoicic T., and Zouboulis A. I. 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, Journal of Hazardous Materials, 117: 41-53.
38. Silveira M. L. A., Alleoni L. R. F., and Guilherme L. R. G. 2003. Biosolids and heavy metals in soils, Scientia Agricol, 60: 793-806.
39. Song W., and Guo M. 2012. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94: 138- 145.
40. Uchimiya M., Klasson K.T., Wartelle L.H., Lima I. M. 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendments: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations, Chemosphere, 82: 1431-1437.
41. Wu L., Li Z., Akahane I., Liu L., Han C., Makino T., Luo Y., Christie P. 2012. Effects of organic amendments on Cd, Zn and Cu bioavailability in soil with repeated phytoremediation by *Sedum plumbizincicola*, International Journal of Phytoremediation, 14: 1024–1038.
42. Xiong L. M., Lu R. K. 1993. Effect of liming on plant accumulation of cadmium under upland or flooded conditions, Environmental Pollution, 79: 199-203.
43. Yu X.Y., Ying G.G., Kookana R.S. 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 8545-8550.
44. Yuan, J., Xu, R., Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures, Bioresource Technology, 102: 3488–3497
45. Zhang H., Lin K., Wang H., Gan J. 2010. Effect of Pinus radiata derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene, Environmental Pollution, 158: 2821–2825.

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 3, Jul.-Agu. 2017, p. 811-821

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۱، شماره ۳، مرداد – شهریور ۱۳۹۶، ص. ۸۲۱-۸۱۱

Effect of Biochar Produced at Different Temperatures on Cadmium Availability in a Calcareous Soil Under Different Moisture Regims Over Time

B. Afrasiabi[1]- E. Adhami[2*]- H.R. Owliaei[3]

Received: 10-02-2016
Accepted: 24-10-2016

Introduction: Cadmium is one of the toxic heavy metals which is highly problematic in today's industrial world. It is essential to study the techniques for removing or reducing its availability, toxicity and consequently its hazardous effects in environment. Biochar is an amendment reported to be efficient in fixing heavy metals. Pyrolysis temperature is among the most important factors affecting biochar's characteristics, such as pH, CEC and specific surface area and generally it's potential to sorb heavy metals. On the other hand, soil moisture regime could affect pH and EC and consequently the Cd availability. Iran is the second producer of pistachio in the world and consequently a large volume of pistachio waste byproducts would be created annually. Converting this byproduct to biochar may be an efficient tool to prevent its accumulation. On the other hand, the produced biochar could be used as a soil amendment. The present study was conducted to evaluate biochar produced from pistachio nutshell under different temperatures for reducing Cd availability under different moisture regimes.

Materials and Methods: The soil texture in the present study was sandy-loam. Raw pistachio nutshell (RPN) was used to produce biochar under different temperatures. RPN was rapped in aluminum foils and heated for 2 h in a muffle furnace under 200, 400 and 600 °C. The pH, EC and concentrations of P, K, Fe, Mn, Zn and Cu of RPN and produced biochars were determined. A completely randomized experimental design with factorial arrangement including nine biochar treatments (control (no amendment), RPN and biochars produced under 200, 400 and 600 °C at 2% and 4% rates), and two moisture regims (20% w/w and waterlogging) was carried out with two replications. The samples were spiked with 25 and 50 mg Cd kg^{-1} and incubated for 90 days under laboratory temperature. Available Cd extracted by DTPA-TEA on 15, 30, 60 and 90 days after incubation. Cadmium concentration determined by Atomic Absorption Spectrometry (Mark and Model: HITACHI- ZCAST 2300). Analysis of variance and compare of means used to evaluate the effects of various treatments on DTPA-Cd.

Results and Discussion: The nutrient concentrations of biochar were increased with increasing the production temperature. The RPN and biochar of 200 ºC had the least nutrient concentrations while the biochar of 600 ºC showed the highest nutrient concentrations. The increases of pH and EC occurred with increasing the biochar production temperature. The pH ranged from 6.36 to 9.36 and EC range was 13.5-31.9 dS m^{-1}. The analysis of variance showed that biochar, moisture regime and their interaction significantly affected DTPA-Cd on all of the studied times ($P< 0.01$) in both Cd levels. The cadmium availability was reduced by incubation times in all of the treatments and 600°C biochar caused the highest decrease of DTPA-Cd. In 25 mg Cd kg^{-1} level, the application of 600°C biochar caused significant decrease of DTPA-Cd by 54.2, 73, 53.5 and 60.5 % in comparison with control on 15, 30, 60 and 90 d, respectively. In 50 mg Cd kg^{-1} level, 600°C biochar in 4% w/w and 20% w/w moisture contents reduced DTPA Cd by 38.6, 43.4, 39.8 and 45.7 mg kg^{-1} on 15, 30, 60 and 90 d, respectively. The DTPA-Cd was reduced by increasing the biochar application rate to 4% w/w, but only for biochar of 600°C, this reduction had a significant difference with 2% application rate. Four percent biochar application rate on waterlogging condition reduced DTPA-Cd by 60.1%, 34.1 % and 53.6 % compared with 2% application rate on 30, 60 and 90 d, respectively. These changes on 50 mg Cd kg^{-1} in 20 % moisture level were 36.8, 43.8, 37.7 and 35.2 % on 15, 30, 60 and 90d, respectively. In 20% moisture level, the application of 600 °C biochar reduced DTPA-Cd compared with waterlogging while raw pistachio nuts and 200 and 400 °C biochars showed a reverse trend and increased DTPA-Cd in 20% moisture level compared with waterlogging.

Conclusion: Generally, regarding the decrease of DTPA-Cd by biochars, especially biochar of 600 °C, it can be concluded that biochar of pistachio nut shell particularly under 600 °C might be considered as an inexpensive and green environmental sorbent for Cd, however its potential to reduce Cd uptake by plants and Cd movement

1, 2 and 3 -Former M.Sc. student and Associat Professors of Soil Science Department, College of Agriculture, Yasouj University
(*- Corresponding Author Email: eadhami@gmail.com)

in environment requires further studies. Furthermore, the knowledge of the mechanisms that are responsible for Cd retention on biochar and desorption kinetic of sorbed Cd need further investigation.

Keywords: Biochar, Cadmium, Pistachio nutshell, Soil Pollution