

بررسی اثر بیوجار و هیدروچار جلبک کلرلا ولگاریس فعال شده بر توزیع شکل‌ها و زیست‌فراهمی کادمیوم در خاک

چکیده

آلودگی خاک به فلزات سنگین، خطرات زیست‌محیطی قابل توجهی دارد که بر امنیت غذایی و سلامت انسان اثرگذار است. در این پژوهش اثر بیوجار و هیدروچار فعال مشتق شده از جلبک کلرلا ولگاریس بر شکل‌های مختلف کادمیوم در خاک بررسی شد. این پژوهش شامل سطوح ۰، ۵/۰ و یک درصد وزنی بیوجار و هیدروچار فعال تولید شده از جلبک کلرلا ولگاریس در خاک‌هایی با غلظت کادمیوم ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. بیوجار و هیدروچار به ترتیب در دمای ۴۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید و با هیدروکسید پتاسیم فعال شدند. شکل‌های مختلف کادمیوم در خاک شامل قابل تبادل، متصل مواد آلی، کربناتی و متصل به اکسید آهن و منگنز اندازه‌گیری شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها، مقدار کالری ناخالص، کربن، نیتروژن، هیدروژن، سطح ویژه و زیست‌توده هیدروچار و بیوجار فعال شده تعیین شدند. نتایج نشان داد که در تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم، افزودن یک درصد بیوجار باعث کاهش ۲/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم (تیمار شاهد) قابل تبادل شد. افزایش غلظت بیوجار و هیدروچار از ۵/۰ به یک درصد باعث افزایش کادمیوم متصل به اجزای آلی و اکسیدهای منگنز و آهن شد. در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم، بالاترین مقدار کادمیوم در شکل اکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب ۳۳ و ۲۴/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که بیوجار و هیدروچار فعال تولید شده از جلبک کلرلا ولگاریس با افزایش شکل‌های زیستی کم محلول کادمیوم می‌تواند گام مهمی در مسیر کشاورزی پایدار باشد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح خاک، اکسیدهای آهن و منگنز، آلودگی، محیط زیست، مقدار کالری ناخالص

Investigating the Effect of Activated *Chlorella vulgaris* Algae Biochar and Hydrochar on the Distribution and Bioavailability of Cadmium in Soil

ABSTRACT

Soil contamination with heavy metals, especially cadmium, poses significant environmental risks that affect food security and human health. This study investigated the effect of activated biochar and hydrochar derived from *Chlorella vulgaris* algae on different forms of cadmium in soil. The research utilized biochar and activated hydrochar at 0, 1, and 4% by weight in soils contaminated with cadmium at 50 and 100 mg kg⁻¹ concentrations. Biochar and hydrochar were produced at 450 and 200°C, respectively, and activated with potassium hydroxide. Using atomic absorption, the different forms of cadmium in soil—exchangeable, bound to organic matter, carbonate, iron, and manganese oxides—were measured. The surface morphology, gross calorific value, carbon, nitrogen, hydrogen content, specific surface area and biomass of the activated hydrochar and biochar were also determined. The results indicated that with a cadmium concentration of 50 mg kg⁻¹, adding 4% biochar reduced the exchangeable cadmium by 2.9 mg kg⁻¹. This reduction is attributed to the high specific surface area of biochar and hydrochar, providing numerous adsorption sites for cadmium ions. Increasing the concentration of biochar and hydrochar from 1% to 4% led to increased cadmium bonded to organic components and manganese and iron oxides. At cadmium concentrations of 50 and 100 mg kg⁻¹, the highest amounts of cadmium in the form of iron and manganese oxides were 23 and 24.8 mg kg⁻¹, respectively. The study demonstrated that biochar and activated hydrochar produced from *Chlorella vulgaris* algae could play a crucial role in sustainable agriculture by increasing the low-solubility biological forms of cadmium in contaminated soils.

Keywords: Soil amendment, Iron and manganese oxides, Pollution, Environmental, Gross calorific value

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین یک موضوع مهم زیست‌محیطی است که می‌تواند عواقب جدی برای امنیت غذایی و سلامت انسان داشته باشد. فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم و روی می‌توانند از طریق فعالیت‌های انسانی مختلف از جمله کاربرد کودها و آفت‌کش‌ها، آبیاری با فاضلاب، عملیات معدنی و دفع نامناسب ضایعات حاوی فلزات سنگین در خاک تجمع یابند (Hu et al., 2019; Latosińska et al., 2021; Chernysh et al., 2024). محصولات زراعی که در خاک‌های آلوده رشد می‌کنند، می‌توانند فلزات سنگین را جذب و سپس وارد زنجیره غذایی انسان کرده و خطرات بالقوه‌ای برای سلامتی ایجاد کنند. گزارش‌های فراوانی مربوط به افزایش سطوح فلزات سنگین مانند کادمیوم در

محصولات کشاورزی در سال‌های اخیر منتشر شده است (Angon et al., 2023; Wang et al., 2023; Sánchez-Castro et al., 2023).

کادمیوم یک فلز سنگین است که به دلیل سمیت و توانایی انباشته شدن در خاک، خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی قابل توجهی دارد (Genchi et al., 2020; Charkiewicz et al., 2023). مطالعات نشان داده است که آلودگی کادمیوم در خاک می‌تواند منجر به جذب آن توسط محصولات زراعی و سبزی‌ها شده و وارد زنجیره غذایی انسان شود و به‌طور بالقوه باعث مشکلات سلامتی گردد (Huang et al., 2020; Xin, 2024). قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض کادمیوم می‌تواند باعث آسیب به کلیه‌ها شود (Nordberg, 1993; Amzal et al., 2009). قرار گرفتن در معرض کادمیوم با اثرات نامطلوب بر استخوان‌ها از جمله افزایش خطر پوکی استخوان و شکستگی مرتبط است (Staessen et al., 1999; Rodríguez and Mandalunis, 2018). شواهد بسیاری وجود دارد که نشان می‌دهد کادمیوم سرطان‌زا است و این اثر را می‌توان به‌عنوان اثر حیاتی مواجهه طولانی‌مدت با کادمیوم در نظر گرفت (Waalkes 2000; Luevano and Damodaran, 2014; Cirovic and Satarug, 2024). کادمیوم می‌تواند در سلول‌های ایمنی تجمع پیدا کند، عملکرد سیستم ایمنی را تعدیل کند، پاسخ‌های ایمنی را تحریک کرده و منجر به مشکلات مختلف شود. کادمیوم با تنظیم فعالیت و آپوپتوز¹ سلول‌های ایمنی، تغییر ترشح سیتوکین‌های ایمنی، القای استرس اکسیداتیو و تغییر فرکانس زیرمجموعه‌های لنفوسیت T به‌عنوان یک عامل ایمونوتوکسیک عمل می‌کند (Wang et al., 2021; Mitra et al., 2023; Lee et al., 2023). پژوهش‌های مختلفی نشان داده‌اند که قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض کادمیوم با اختلالات باروری همراه خواهد بود (Nasiadek et al., 2019; Maretta and Maretová, 2022).

کادمیوم می‌تواند در شکل‌های مختلف از جمله محلول در آب و قابل تبادل (WsEx)، اکسیدهای منگنز (MnOx)، کربنات (Car)، مواد آلی (OM)، اکسیدهای آهن آمورف (AFexOx)، اکسیدهای کریستالی آهن (CFexOx) و جزء باقیمانده (Res) وجود داشته باشد (Boostani et al., 2019; Rassaei, 2022; Boostani et al., 2024). توزیع کادمیوم در بین این شکل‌ها تحت تأثیر عواملی مانند زمان انکوباسیون، ترکیبات آلی، افزودن روی یا فسفر، بافت خاک و رژیم رطوبتی است (Rassaei et al., 2020 a,b; Rahimi et al., 2023; Usman et al., 2023). در خاک‌های آهکی، ۶۸ تا ۷۲ درصد کادمیوم افزوده شده در شکل‌های WsEx و MnOx یافت شد که متحرک‌ترین و در دسترس‌ترین شکل‌های کادمیوم محسوب می‌شوند (Rassaei, 2022). شرایط غرقابی غلظت کادمیوم را در شکل WsEx کاهش و شکل Fe-MnOx و Car آلی را افزایش می‌دهد. وجود ZnS می‌تواند انحلال اکسیداتیو سولفیدهای کادمیوم را مختل کند، درحالی‌که CuS می‌تواند آن را در طول زهکشی خاک تقویت کند (Rassaei et al., 2020 a,b).

کلرلا ولگاریس (*Chlorella vulgaris*) گونه‌ای از جلبک‌ها از خانواده کلرلاسه (Chlorellaceae) است. این یک ارگانیسیم یوکاریوتی است که معمولاً در محیط‌های آبی یافت می‌شود و توانایی بالایی در فتوسنتز دارد و برای رشد به نور، آب و دی‌اکسید کربن نیاز دارد. کلرلا ولگاریس گونه‌ای همه‌کاره با کاربردهای مختلف در شاخه‌های مختلف از جمله تولید مواد غذایی، خوراک دام، کودهای زیستی، رنگدانه‌ها، تصفیه فاضلاب و ترسیب دی‌اکسید کربن است (Ahmad et al., 2020; Ibrahim and Elbaily, 2020; Kondzior and Butarewicz, 2021). جلبک‌های کلرلا ولگاریس نیز در تصفیه بیولوژیکی آلاینده‌ها و فلزات سنگین در خاک و فاضلاب شهری مؤثر هستند. مطالعات توانایی کلرلا ولگاریس را در حذف آلاینده‌هایی مانند نیترات‌ها، نیتريت‌ها، فسفات‌ها، آمونیاک و فلزات سنگین مانند کادمیوم و مس از آب‌و خاک آلوده را نشان داده‌اند. در مطالعات نشان داده شده است که جلبک‌ها در از بین بردن این آلاینده‌ها بسیار کارآمد هستند (Sayadi et al., 2019; Joo et al., 2021; Zibarev et al., 2024).

بیوپلار یک ماده غنی از کربن است که از طریق پیرولیز (گرمایش در غیاب اکسیژن) زیست‌توده آلی مانند زباله‌های کشاورزی، چوب یا سایر مواد آلی تولید می‌شود. این ماده متخلخل و بسیار جاذب است که می‌تواند برای کاربردهای مختلف از جمله اصلاح

¹ Apoptosis

² Immune cytokines

خاک و محیط زیست استفاده شود. بیوپچار شکل پایداری از کربن است که می‌تواند کربن را در خاک برای سالیان دراز جذب کند و با کاهش میزان دی اکسید کربن در جو به کاهش تغییرات آب و هوایی کمک کند. بیوپچار با حفظ مواد مغذی ضروری و جلوگیری از شسته شدن آن‌ها توسط باران، حاصلخیزی خاک را بهبود می‌بخشد، در نتیجه نیاز به کودهای شیمیایی را کاهش می‌دهد. این ماده باعث افزایش ساختار خاک، افزایش تخلخل و حفظ آب می‌شود که به رشد گیاه کمک می‌کند. بیوپچار از رشد میکروارگانیسم‌های مفید خاک پشتیبانی می‌کند که می‌تواند سلامت و عملکرد گیاه را بهبود بخشد (Seow et al., 2022; Bolan et al., 2022; Seroka et al., 2024).

کاربرد بیوپچار در خاک‌های آلوده به کادمیوم به‌طور مؤثر تثبیت و زیست‌فراهمی کادمیوم را کاهش می‌دهد. بیوپچار می‌تواند کادمیوم را جذب کند و میزان کادمیوم قابل جذب توسط گیاه را در خاک کاهش دهد (Sui et al., 2018; Qiao et al., 2019; Nguyen et al., 2024). کاربرد بیوپچار می‌تواند خواص خاک مانند pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و محتوای مواد آلی خاک را بهبود بخشد که می‌تواند توانایی خاک را برای تثبیت کادمیوم افزایش دهد (Majeed et al., 2021; Himaya et al., 2023). مطالعات نشان داده‌اند که کاربرد بیوپچار در خاک‌های آلوده به کادمیوم می‌تواند به‌طور قابل توجهی جذب کادمیوم توسط گیاهانی مانند گندم و برنج را کاهش دهد و در نتیجه پتانسیل ورود کادمیوم به زنجیره غذایی را کاهش می‌دهد (Sui et al., 2018; Nguyen et al., 2024).

هیدروچار یک ماده غنی از کربن است که از طریق فرآیندی به نام کربن سازی هیدروترمال³ (HTC) تولید می‌شود که شامل حرارت دادن مواد آلی در آب در دماها و فشارهای بالا است. هیدروچار دارای کاربردها و مزایای متعددی است که آن را به یک راه‌حل پایدار بالقوه در زمینه‌های مختلف تبدیل می‌کند. مواد آلی در آب در دمای بین ۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار تا ۲ مگاپاسکال گرم می‌شوند. این فرآیند زیست‌توده را به یک هیدروچار غنی از کربن جامد با محصولات جانبی مایع و گاز تبدیل می‌کند؛ مانند بیوپچار، هیدروچار می‌تواند کربن را در خاک تثبیت کند و به‌طور بالقوه به کاهش تغییرات آب و هوایی با کاهش سطح دی اکسید کربن جو کمک کند. هیدروچار می‌تواند به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک برای بهبود حاصلخیزی خاک، ساختار و حفظ آب استفاده شود. هیدروچار می‌تواند برای جذب آلاینده‌های آب‌و‌خاک از جمله فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و داروها استفاده شود و کیفیت آب‌و‌خاک را بهبود بخشد (Cavali et al., 2023; Supraja et al., 2023; Al-Nuaimy et al., 2023; Dhull et al., 2024).

مطالعات فراوانی در مورد اثر بیوپچار و هیدروچار حاصل از ترکیبات مختلف بر ویژگی‌های خاک به‌ویژه حذف آلودگی و کاهش سمیت فلزات سنگین صورت گرفته است، با وجود پژوهش‌های گسترده، بررسی اثر بیوپچار و هیدروچار فعال شده حاصل از جلبک کلرلا ولگاریس بر حذف کادمیوم در خاک آهکی و تأثیر آن‌ها بر شکل‌های مختلف کادمیوم به صورت جامع صورت نگرفته است. کادمیوم به شکل‌های شیمیایی مختلف در خاک وجود دارد که هر کدام دارای سطوح مختلف زیست‌فراهمی برای گیاهان و میکروارگانیسم‌ها هستند. دانستن این که کدام شکل موجود است به تعیین اینکه چقدر کادمیوم می‌تواند توسط گیاهان به راحتی جذب شود، کمک می‌کند که این موضوع مستقیماً بر ایمنی مواد غذایی و سلامت اکوسیستم تأثیر می‌گذارد. شکل‌های ناپایدار بیشتر متحرک هستند و بیشتر آب‌های زیرزمینی را آلوده می‌کنند و یا توسط گیاهان جذب می‌شوند، در حالی که شکل‌های پایدارتر حرکت یا جذب کمتری دارند. هنگام استفاده از مواد اصلاحی خاک مانند بیوپچار یا هیدروچار برای کاهش سمیت کادمیوم، مهم است که بدانیم چگونه این تیمارها بر شکل کادمیوم در خاک تأثیر می‌گذارد. از این‌رو هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر بیوپچار و هیدروچار فعال شده به دست آمده از جلبک کلرلا ولگاریس بر مقدار کادمیوم و شکل‌های کادمیوم در یک خاک آهکی است.

مواد و روش‌ها

جلبک کلرلا ولگاریس

ذخایر ریز جلبک کلرلا ولگاریس از آزمایشگاه کشت جلبک گوهر سبز تهیه شده و به‌طور مداوم در شرایط آزمایشگاهی کنترل شده نگهداری شدند. فرآیند نگهداری شامل حفظ دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دوره نوری ۱۲ ساعت نور و سپس ۱۲ ساعت تاریکی بود.

³ Hydrothermal carbonization

ریزجلبک‌ها با استفاده از محیط کشت F/2 کشت شدند. با توجه به حساسیت جلبک‌ها به شرایط محیطی، کلیه مراحل با رعایت اصول پاکیزگی و جداسازی دقیق انجام شد. یک اتاق اختصاصی و کاملاً ایزوله به‌طور ویژه برای کشت جلبک برای اطمینان از شرایط بهینه و جلوگیری از هرگونه آلودگی خارجی تعیین شد. کشت اولیه ریزجلبک‌ها به مدت هفت روز به طول انجامید. هنگامی که ریزجلبک‌ها وارد فاز رشد لگاریتمی شدند به یک ظرف بزرگ‌تر انتقال داده شدند (Pena-Castro et al. 2004). پس از یک دوره رشد دو هفته‌ای، زیست‌توده برداشت شد. برای از بین بردن هرگونه تأثیر احتمالی از نمک‌های باقیمانده، زیست‌توده جلبکی تحت پنج مرحله شستشو کامل با آب مقطر قرار گرفت. سپس در یک کوره در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک، آسیاب شد و سپس الک شد (Abdel-Aty et al. 2013).

روش تولید بیوچار

زیست‌توده خشک شده جلبک کلرلا ولگاریس در آسیاب خرد شد و سپس از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. برای شروع فرآیند تولید بیوچار، نمونه‌ها به‌دقت در یک حالت کاملاً فشرده در داخل یک سیلندر فلزی مجهز به درب در شرایط اکسیژن کم قرار گرفتند، برای دستیابی به این هدف، ابتدا نمونه‌ها به‌طور دقیق وزن شده و سپس با دقت در ظروف استوانه‌ای با درب‌های کاملاً بسته‌بندی شدند. برای به حداقل رساندن در معرض اکسیژن، هر دو درب ظرف و درب اجاق گاز محکم بسته شدند و از ایجاد شرایط کم اکسیژن لازم برای فرآیند پیرولیز اطمینان حاصل شد. سپس نمونه‌های جلبک به مدت دو ساعت در یک کوره الکتریکی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند که در مجموع به سه ساعت زمان برای فرآیند کامل تولید بیوچار صرف شد (Gabhane et al., 2020).

روش تولید هیدروچار

زیست‌توده جلبک در ابتدا به پودر تبدیل شد و سپس به اندازه دو میلی‌متر در کوره ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در مرحله بعدی، جلبک پودر شده با دقت در ظروف درب‌دار مخصوص قرار داده شد و تحت فرآیند گرمایش در اتوکلاو فولاد ضدزنگ قرار گرفت و از آب دیونیزه شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت استفاده کرد. پس از این مرحله، هنگامی که ظرف حاوی هیدروچار به دمای اتاق رسید، محتویات آن از کاغذ صافی عبور داده شد. ذرات جامدی که روی کاغذ صافی به دام افتاده بودند با استفاده از آب دیونیزه شده چندین بار شستشو داده شدند و سپس در آن به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (Elaigwu and Greenway 2016).

فعال‌سازی بیوچار و هیدروچار

بیوچار و هیدروچار با استفاده از هیدروکسید پتاسیم فعال شدند. بیوچار و هیدروچار تولید شده با هیدروکسید پتاسیم به نسبت ۰/۵ به یک مورد استفاده قرار گرفت. برای این کار محلول غلیظی از هیدروکسید پتاسیم (یک مولار) تهیه و به‌خوبی با بیوچار و هیدروچار به‌صورت دستی مخلوط شد. بیوچار و هیدروچار آغشته به محلول هیدروکسید پتاسیم یک‌شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. پس از توزین به مدت یک ساعت در بوتله‌های سرامیکی که دما به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط خلأ و وجود گاز نیتروژن رسید، نگهداری شد. بیوچار و هیدروچار فعال شده پس از سرد شدن تا دمای اتاق از مواد گیاهی استخراج شدند. سپس بیوچار و هیدروچار استخراج شده با استفاده از محلول اسید کلریدریک (HCl) نیم نرمال تحت شستشوی متعدد قرار گرفتند. سپس با آب مقطر داغ شستشو داده شدند. پس از آن بیوچار و هیدروچار که یک‌شب در کوره بودند، خشک شدند و وزن آن‌ها دوباره اندازه‌گیری شد (Sun et al., 2015; Wang et al., 2021; Guan et al., 2023).

ویژگی‌های بیوچار و هیدروچار

سطح ویژه، زیست‌توده، هیدروچار و بیوچار فعال شده و هیدروچار فعال شده در ابتدا با استفاده از روش جذب متیلن بلو (Kaewprasit et al., 1998) تعیین شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. مقدار pH با قرار دادن ۰/۱ گرم نمونه در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر، تکان دادن به مدت ۱/۵ ساعت و اندازه‌گیری با pH متر تعیین شد (Godlewska et

al., 2018). علاوه بر این، مقادیر کربن، نیتروژن و هیدروژن در نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزر CHN (ThermoFinnigan Flash EA 1112) تعیین شدند.

ویژگی‌های خاک

بافت خاک به روش هیدرومتری و الک (Gee and Bauder, 1986)، ماده آلی (OM) خاک به روش (Walkley and Black (1934)، هدایت الکتریکی خاک (EC) به روش (Roades (1996)، اسیدیته خاک در سوسپانسیون ۱:۲/۵ (McLean, 1982) با استفاده از دستگاه pH متر مدل اوربون اندازه‌گیری شدند. همچنین کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Spark, 1996) تعیین شدند.

تیمارها

به‌منظور بررسی تأثیر تغییرات مختلف بر زیست‌فراهمی و توزیع اشکال شیمیایی کادمیوم، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. از نمک نیترات کادمیوم برای آلوده کردن خاک در سه سطح آلودگی کادمیوم (صفر، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) استفاده شد و نمونه‌های آلوده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ هفته انکوبه شدند. رطوبت در حدود ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه با استفاده از آب مقطر حفظ شد. پس از دوره انکوباسیون، نمونه‌ها در هوا خشک شده و از طریق الک دو میلی‌متری الک شدند. سپس خاک و اصلاح‌کننده خاک در ظروف پلاستیکی در سه سطح (صفر، ۰/۵ و یک درصد وزنی) قرار داده شد. پس از ۳۲ هفته، زیست‌فراهمی کادمیوم با استفاده از استخراج‌کننده EDTA ارزیابی شد و محتوای کل کادمیوم از طریق روش هضم (۱:۳) HNO₃/HCl تعیین شد (Capelli et al., 2014; Sungur et al., 2014; Bankaji et al., 2023). توزیع کادمیوم در نمونه‌های خاک با استفاده از روش Tessier و همکاران (۱۹۷۹) انجام شد. این روش پنج شکل کادمیوم؛ قابل تبادل، آلی، کربناتی و متصل به اکسید آهن و منگنز را استخراج می‌کند. به طور خلاصه این روش شامل پنج مرحله متوالی است. ابتدا، برای جداسازی کادمیوم قابل تبادل از استات سدیم یک مولار (pH = 5) استفاده شد و مخلوط به مدت یک ساعت در دمای اتاق تکان داده شد. سپس، کادمیوم متصل به مواد آلی با پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (pH = 2) و استات آمونیوم یک مولار استخراج می‌شوند که این مرحله شامل یک ساعت حرارت دادن در ۸۵ درجه سانتی‌گراد و ۳۰ دقیقه تکان دادن است. در مرحله سوم، کادمیوم متصل به کربنات‌ها با استات آمونیوم یک مولار (pH = 5) به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق استخراج شد. در ادامه، فلزات کادمیوم به اکسیدهای آهن و منگنز با هیدروکسید آمونیوم بافری و ۶ ساعت تکان دادن در دمای ۹۶ درجه سانتی‌گراد جدا شد. در نهایت، کادمیوم باقیمانده در ساختارهای معدنی، با استفاده از اسید نیتریک غلیظ و حرارت دادن کامل استخراج شد. عصاره‌های به دست آمده در هر مرحله جمع‌آوری شده و با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی (مدل Varian 220 دارای کوره گرافیتی) غلظت کادمیوم اندازه‌گیری شد.

تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 انجام شد. میانگین‌ها با استفاده از آزمون ANOVA یک‌طرفه با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد مقایسه شدند. نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel 2016 رسم شدند.

نتایج و بحث

خصوصیات خاک

خواص فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. pH خاک مورد مطالعه ۷/۷ است. pH خاک نقش مهمی در تنظیم دسترسی به فلزات سنگین در خاک دارد. میزان مواد آلی و کربنات کلسیم خاک به ترتیب ۱/۶۶ و ۱۷/۹ درصد بود.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی	مقدار	واحد
شن	۳۰	(%)
سیلت	۴۶	(%)

(%)	۲۴	رس
-	Silty loam	کلاس بافت
-	۷/۷	pH
(ds m ⁻¹)	۰/۴۴	EC
(%)	۱۷/۹	CaCO ₃
(%)	۱/۶۶	OM
(meq 100gr soil ⁻¹)	۲۳	CEC
mg kg soil ⁻¹	۰/۲	کادمیوم قابل دسترس
mg kg soil ⁻¹	۲/۲	کادمیوم کل

ویژگی‌های بیوجار و هیدروچار

جدول ۲ نتایج تجزیه عنصری بیوجار و هیدروچار را نشان می‌دهد. بیوجار عمدتاً از کربن تشکیل شده و به دلیل فرآیند پیرولیز، محتوای هیدروژن و نیتروژن آن نسبت به زیست‌توده اولیه کمتر است. پیرولیز اجزای فرار حاوی نیتروژن و هیدروژن را حذف می‌کند. در مقابل، هیدروچار از طریق کربن‌سازی هیدروترمال در محیطی پر از آب تولید شده و محتوای هیدروژن و نیتروژن بیشتری نسبت به بیوجار دارد، زیرا این فرآیند ترکیبات اصلی زیست‌توده را بیشتر حفظ می‌کند. به طور کلی، هیدروچار دارای هیدروژن و نیتروژن بیشتری نسبت به بیوجار است. در زمینه محتوای اکسیژن، هر دو بیوجار و هیدروچار مقادیر متفاوتی را نشان می‌دهند، مشخصه‌ای که تحت تأثیر عواملی مانند نوع ماده مورد استفاده و روش شناسی خاص به کار رفته در طول تولید آن‌ها قرار می‌گیرد (Kambo and Dutta, 2015; Fu et al., 2019).

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های بیوجار و هیدروچار مورد مطالعه

بیوجار	هیدروچار	ویژگی	بیوجار	هیدروچار	ویژگی
۴۳/۲	۴۸/۸	Volatile matter (%)	۵۶/۲	۶۱/۵	Yield (%)
۱۸/۵	۱۹/۵	GCV (MJ kg ⁻¹)	۴۵/۹۲	۴۸/۵۵	C (%)
۷/۹	۶/۷	pH	۳/۸۸	۵/۰۴	H (%)
۴/۵	۳/۴	EC (dS m ⁻¹)	۴/۱۲	۴/۴۱	N (%)
۸/۵	۸/۱	SSA (m ² g ⁻¹)	۰/۵۷	۰/۵۱	S (%)
۲۲/۳	۱۲/۸	Pore diameter (nm)	۱۳/۱۱	۱۰/۹۸	O (%)
			۳۲/۱	۳۰/۸	Ash (%)

شناسایی با XRF

در جدول ۳ میزان پتاسیم موجود در بیوجار بیشتر از هیدروچار است در حالی که مقدار کلسیم در هیدروچار نسبت به بیوجار بیشتر است. در مقایسه میزان آهن و آلومینیوم موجود در بیوجار و هیدروچار می‌توان دریافت که این عناصر در بیوجار بیشتر از هیدروچار هستند که این اختلاف مربوط به فرآیند ساخت این دو ماده است. میزان سیلیس، روی و منیزیم در هر دو ماده نسبتاً مشابه است.

جدول ۳. ترکیب عنصری (XRF) بیوجار و هیدروچار فعال شده

ماده	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	ZnO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)
بیوجار	۱/۲۶	۰/۷۴	۱/۱۰	۲/۲۰	۱/۱۶	۰/۰۰۶	۲/۹۰	۳/۴۲
هیدروچار	۱/۱۹	۰/۲۶	۱/۰۶	۲/۳۰	۱/۰۶	۰/۰۰۵	۳/۷۰	۳/۱۲

بیوجار و هیدروچار فعال شده

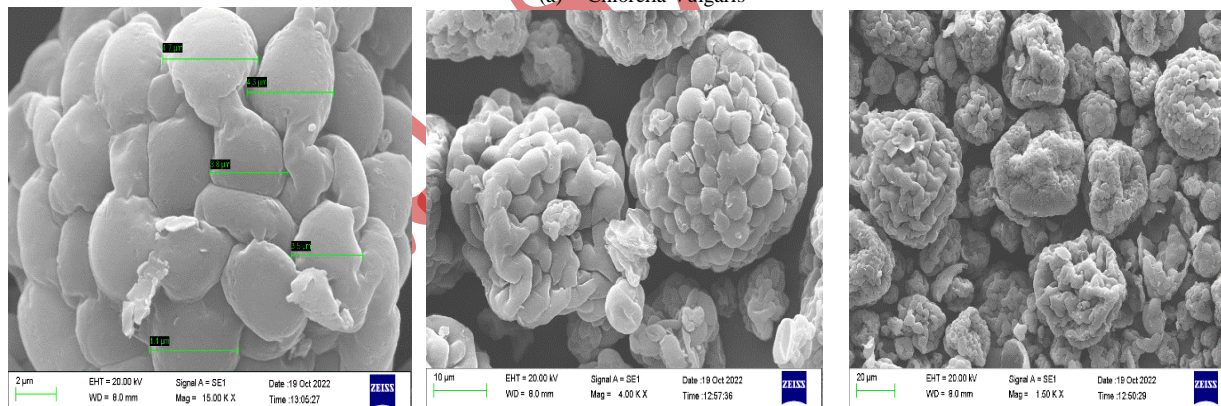
جدول ۴ یافته‌های آنالیز شیمیایی بیوجار و هیدروچار فعال شده (حاصل از جلبک کلرلا ولگاریس) را نشان می‌دهد. pH در بیوجار بیشتر از هیدروچار است. pH بیوجار و هیدروچار بسته به عواملی مانند مواد اولیه مورد استفاده، فرآیند تولید و هرگونه اصلاح بعدی می‌تواند بسیار متفاوت باشد (Fornes et al., 2015; Dieguez-Alonso et al., 2018). به طور کلی، بیوجار اغلب با pH قلیایی بین ۷ تا

۱۰ است، در حالی که هیدروچار بسته به ماده اولیه و فرآیند کربن سازی هیدروترمال می‌تواند دارای pH متغیری از اسیدی تا خنثی یا قلیایی باشد. مساحت سطح ویژه بیوچار و هیدروچار بسته به عواملی مانند مواد اولیه مورد استفاده، فرآیند تولید و هرگونه اصلاح بعدی می‌تواند بسیار متفاوت باشد (Dieguez-Alonso et al., 2018; Zhang et al., 2019). بیوچار مساحت سطح ویژه بالاتری نسبت به هیدروچار دارد. مقدار کالری ناخالص (GCV) بیوچار و هیدروچار می‌تواند تغییرات قابل توجهی را نشان دهد که تحت تأثیر عواملی مانند نوع ماده اولیه مورد استفاده با شد. بیوچار در مقایسه با هیدروچار دارای GCV کمتری است. نتایج به دست آمده با یافته‌های Suman (2020) و Mukhopadhyay et al. (2022) همخوانی دارد. GCV که در طی فرآیند پیرولیز که برای تولید بیوچار استفاده می‌شود، بخش قابل توجهی از انرژی ذخیره شده در زیست‌توده به صورت گازهای فرار آزاد می‌شود (Mukhopadhyay et al., 2022). هیدروچار که از طریق کربن سازی هیدروترمال تولید می‌شود، می‌تواند یک GCV نزدیک‌تر به زیست‌توده اصلی داشته باشد، زیرا این فرآیند در یک محیط غنی از آب انجام می‌شود که به حفظ بیشتر محتوای انرژی کمک می‌کند (Oktaviananda et al. 2014). شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از جلبک‌های اصلاح شده، بیوچار و هیدروچار را نشان می‌دهد.

جدول ۴. ویژگی‌های بیوچار و هیدروچار فعال شده

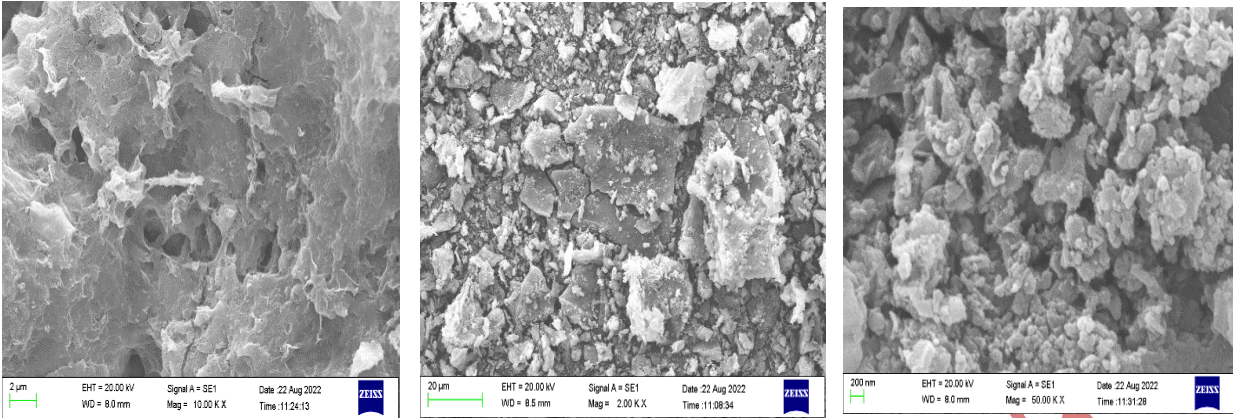
بیوچار	هیدروچار	ویژگی
۸/۱	۶/۹	pH
۴/۸	۳/۶	EC
۹۴۸/۰۹	۸۳۹/۶۱	SSA (m ² g ⁻¹)
۳/۶۱	۳/۴۹	Mean pore diameter (nm)
۵۲/۴	۵۴/۳	Yield (%)
۱۷/۲	۱۷/۹	GCV
۸۳/۶	۷۴/۷	V _{micro} (vol%)

(a) *Chlorella Vulgaris*

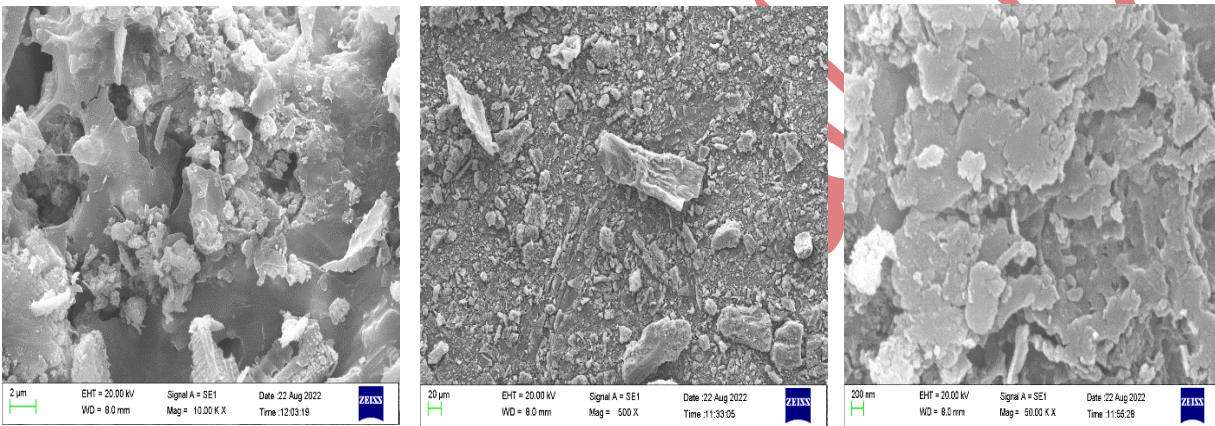


(b) بیوچار

⁴ Gross Calorific Value



هیدروچار (ج)



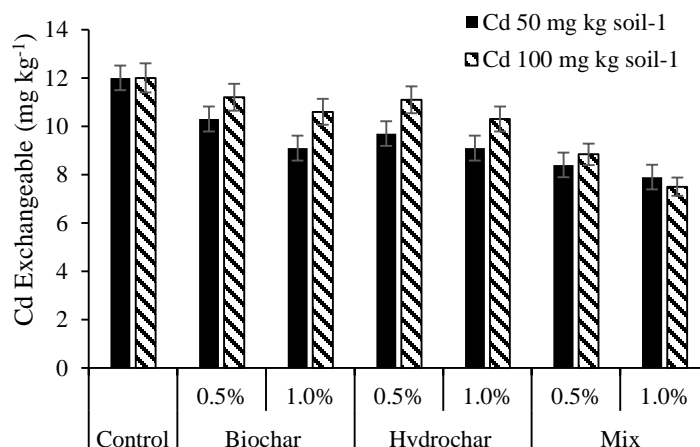
شکل ۱. تصاویر SEM (الف) کلرلا و لگاریس، (ب) بیوچار فعال شده و (ج) هیدروچار فعال شده

کادمیوم قابل تبادل

در شکل ۲ مقایسه میانگین اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش این دو بر توزیع شکل کادمیوم قابل تبادل در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک نمایش داده شده است. همان گونه که در شکل ۲ قابل مشاهده است اثر بیوچار و هیدروچار بر کادمیوم قابل تبادل در هر دو غلظت در سطح پنج درصد معنی دار بوده است. مشاهده می شود که در غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم با اضافه شدن بیوچار و هیدروچار مقدار کادمیوم در جزء قابل تبادل کاهش یافته است. نتایج نشان می دهد که در غلظت ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیوم با اضافه شدن یک درصد بیوچار مقدار کادمیوم قابل تبادل نسبت به تیمار شاهد $2/9$ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافته است، این موضوع در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم برابر با $1/4$ میلی گرم بر کیلوگرم است. همچنین در غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم نیز مشاهده می شود که اضافه شدن هیدروچار به میزان یک درصد به ترتیب سبب کاهش $2/9$ و $1/7$ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیوم در جزء قابل تبادل شد. نتایج نشان می دهد که در غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیوم استفاده توأم از بیوچار و هیدروچار سبب کاهش این شکل از کادمیوم شده است.

نتایج نشان داد که استفاده توأم از بیوچار و هیدروچار فعال به میزان یک درصد سبب کاهش ۴۵ درصدی در شکل تبدالی کادمیوم شده است. به دلیل تولید بیوچار در دماهای بالا، سطح ویژه آن به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. این افزایش سطح، همراه با خواص جذب سطحی فراوان بیوچار، منجر به ایجاد یک سویه میکروبی بسیار مساعد در محیط های خاک آلوده شده است. در نتیجه، حضور بیوچار نه تنها رشد و فعالیت میکروبی را تقویت می کند، بلکه نقش مهمی در تأثیر و محدود کردن حرکت آلاینده های فلزی در ماتریکس خاک دارد. افزایش سطح، محل های اتصال بیشتری را برای یون های فلزی فراهم می کند، در نتیجه زیست فراهمی و تحرک آن ها را کاهش می دهد. علاوه بر این، ساختار متخلخل بیوچار تهویه خاک و حفظ آب را افزایش می دهد و شرایط مطلوبی را برای

تکثیر میکروبی و فرایندهای متابولیکی ایجاد می‌کند. این میکروارگانیسم‌ها می‌توانند فلزات سنگین را از طریق فرایندهای مختلفی از جمله جذب، تجمع و تبدیل زیستی تبدیل و بی‌حرکت کنند. در نتیجه، ادغام بیوچار در خاک‌های آلوده می‌تواند منجر به کاهش قابل توجهی در شستشو و انتشار آلاینده‌های فلزی شود و به بهبود کلی سلامت خاک و پایداری اکوسیستم کمک کند (Steinbeiss et al., 2009; Zhang et al., 2013). مطالعات نشان داده‌اند که بیوچار می‌تواند شکل قابل تبادل کادمیوم در خاک را کاهش دهد و منجر به کاهش تحرک و در دسترس بودن کادمیوم برای جذب توسط گیاهان شود (Beesley et al., 2010; Fiaz et al., 2014; Younis et al., 2015).



شکل ۲. اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش آن‌ها بر مقدار کادمیوم قابل تبادل در دو غلظت کادمیوم

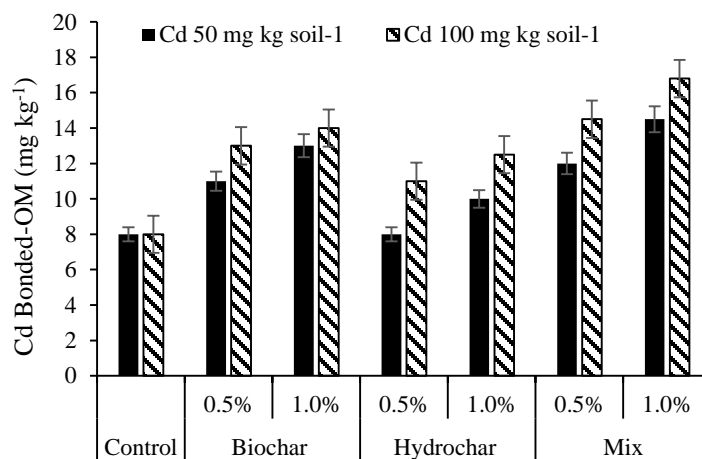
کادمیوم متصل به مواد آلی

در شکل ۳ مقایسه میانگین اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش این دو بر توزیع شکل کادمیوم متصل به مواد آلی در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نمایش داده شده است. کمترین مقدار کادمیوم متصل به ماده آلی در تیمار شاهد معادل هشت میلی‌گرم بر کیلوگرم و بیشترین مقدار آن در تیمار ترکیبی بیوچار و هیدروچار به میزان یک درصد، برابر با ۱۶/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در هر دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم، مشاهده می‌شود که افزایش مقدار بیوچار و هیدروچار از ۰/۵ به یک درصد سبب افزایش کادمیوم متصل به ماده آلی شد.

نتایج شکل ۳ نشان داد که استفاده همزمان از هیدروچار و بیوچار به میزان یک درصد، در مقایسه با تیمار شاهد (در هر دو سطح کادمیوم)، باعث افزایش دو برابری کادمیوم متصل به ماده آلی شده است. همچنین، به طور میانگین مشخص شد که افزایش غلظت کادمیوم از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، منجر به افزایش مقدار کادمیوم متصل به ماده آلی شده است. با اضافه شدن بیوچار و هیدروچار به خاک بخش آلی افزایش می‌یابد، بنابراین با فراهم شدن کادمیوم در خاک و جذب آن توسط ترکیبات آلی سبب افزایش کادمیوم شکل آلی می‌شود. مکانیسم جذب کادمیوم توسط بیوچار شامل چندین فرآیند فیزیکی و شیمیایی است. ابتدا، جذب سطحی فیزیکی بر اساس نیروهای واندروالسی و تعاملات سطحی ضعیف بین کادمیوم و سطح متخلخل بیوچار انجام می‌شود که سطح ویژه زیادی برای جذب فراهم می‌کند. سپس، جذب شیمیایی با پیوندهای قوی‌تر، از جمله پیوندهای کووالانسی یا یونی بین یون‌های کادمیوم و گروه‌های عاملی موجود در بیوچار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل شکل می‌گیرد. همچنین، رسوب‌دهی کادمیوم به صورت ترکیبات نامحلول و تبادل یونی با گروه‌های آنیونی بیوچار از دیگر مکانیسم‌ها است. در نهایت، کمپلکس‌سازی یون‌های کادمیوم با گروه‌های اکسیژن‌دار نیز نقش مهمی در تثبیت فلز دارد. این مکانیسم‌ها به عواملی چون pH و نوع بیوچار بستگی دارند (Chen et al., 2015; Zhang et al., 2020; Liu et al., 2022). اسیدهای هیومیک و فولویک اجزای اصلی ماده آلی خاک هستند و دارای گروه‌های عملکردی متعددی می‌باشند (مانند کربوکسیل و فنولیک) که می‌توانند یون‌های کادمیوم را از طریق کمپلکس شدن به هم

متصل کنند (Senesi and Loffredo, 2005; Zhao et al., 2021). لیگاندهای آلی با کادمیوم کمپلکس‌های کلات پایدار تشکیل می‌دهند و تحرک و زیست‌فراهمی آن را کاهش می‌دهند (Elliott and Denneny, 1982; Hamid et al., 2020). مواد آلی خاک می‌توانند مکان‌های کاتیونی خود (مانند کلسیم و منیزیم) را با یون‌های کادمیوم مبادله کنند که منجر به حفظ کادمیوم در ماتریکس خاک می‌شود (Naidu et al., 1997).

ویژگی‌های خاک مانند pH، مقدار مواد آلی، ترکیب رس، وجود کربنات‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بر قابلیت دسترسی و تحرک کادمیوم تأثیر بگذارد. pH خاک یک عامل حیاتی است که در دسترس بودن کادمیوم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در خاک‌های اسیدی، کادمیوم محلول‌تر و زیست‌فراهم‌تر است و خطر جذب توسط گیاهان و شسته شدن در آب‌های زیرزمینی بالاتر می‌باشد. برعکس، در خاک‌های قلیایی کادمیوم تمایل به رسوب به‌عنوان ترکیبات کمتر محلول دارد و باعث کاهش تحرک و زیست‌فراهمی آن می‌شود. مواد آلی خاک با کمپلکس‌سازی و جذب کادمیوم، دسترسی آن را کاهش می‌دهند. وجود مواد هیومیک در مواد آلی می‌تواند کمپلکس‌های پایداری با کادمیوم ایجاد کند و آن را بی‌حرکت کند و از جذب آن توسط گیاهان جلوگیری کند.

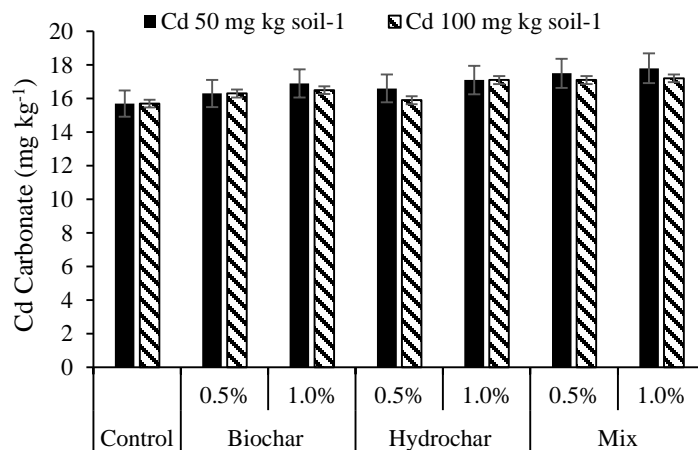


شکل ۳. اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش آن‌ها بر مقدار شکل آلی کادمیوم در دو غلظت کادمیوم

کادمیوم کربناتی

در شکل ۴ مقایسه میانگین اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش این دو بر توزیع شکل کربناتی کادمیوم در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم، بیشترین و کمترین مقدار کادمیوم کربناتی در تیمارهای ترکیبی بیوچار و هیدروچار (یک درصد) و تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۱۷/۸ و ۱۵/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمده است. همچنین در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشترین مقدار معادل ۱۷/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ترکیبی بیوچار و هیدروچار یک درصد به دست آمد. در هر دو غلظت کادمیوم مشاهده می‌شود که اختلاف معنی‌داری بین سطح ۰/۵ و یک درصد استفاده توأم از بیوچار و هیدروچار وجود ندارد. همچنین مشاهده شد که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نوع ماده اصلاح‌گر و سطح آن تأثیر معنی‌داری بر تغییرات کادمیوم کربناتی ندارد، اما با مقایسه تیمار شاهد با دیگر تیمارها می‌توان دریافت که استفاده از اصلاح‌گرهای آلی سبب ایجاد تغییرات معنی‌داری در کادمیوم کربناتی می‌کند. بیوچار و هیدروچار به دلیل ساختار و ترکیبات شیمیایی خاص خود می‌توانند بر توزیع شکل کربناتی کادمیوم در خاک تأثیرگذار باشند. این تأثیر از طریق افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، که به جذب و تثبیت کادمیوم در قالب یون‌های تبادلی یا کمپلکس‌های پایدار منجر می‌شود، صورت می‌گیرد. همچنین، بیوچار با افزایش pH خاک باعث کاهش انحلال کادمیوم و افزایش تمایل آن به تشکیل رسوبات کربناتی می‌شود. علاوه بر این، بیوچار و هیدروچار می‌توانند با یون‌های کادمیوم پیوند سطحی ایجاد کرده و از آزاد شدن آن جلوگیری کنند.

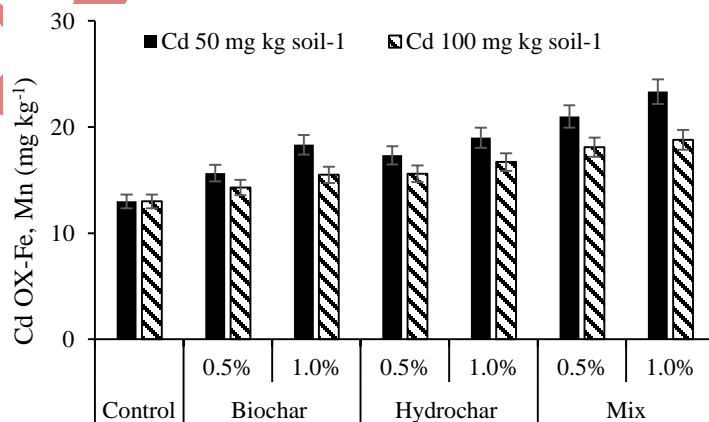
در نتیجه تحرک کادمیوم را کاهش داده و به ر سوب آن به شکل کربنات کمک می‌کنند. این فرایندها با تثبیت کادمیوم، توزیع آن را به سمت شکل‌های کربناتی و کمتر محلول سوق می‌دهند (Paz-Ferreiro et al., 2020; Yu et al., 2023; Meng et al., 2023).



شکل ۴. اثر بیوجاره، هیدروچار و برهمکنش آن‌ها بر مقدار کادمیوم کربناتی در دو غلظت کادمیوم

کادمیوم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز

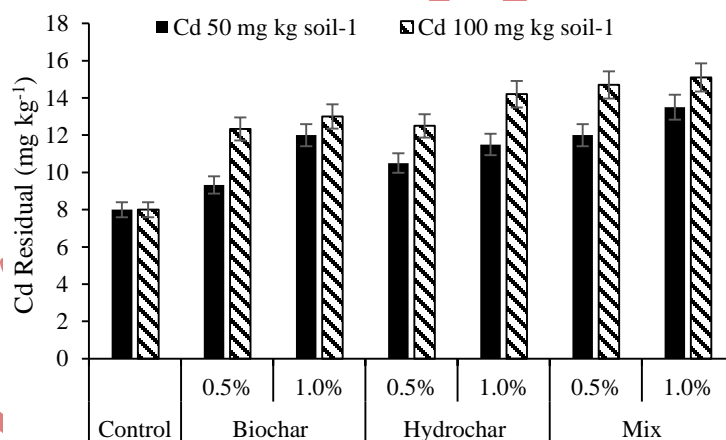
در شکل ۵ مقایسه میانگین اثر بیوجار، هیدروچار و برهمکنش این دو بر توزیع شکل کادمیوم جزء اکسیدهای آهن و منگنز در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نمایش داده شده است. در شکل ۵ نشان داده شده است که بیشترین مقدار کادمیوم جزء اکسیدهای آهن و منگنز در غلظت ۵۰ و ۱۰۰ در تیمار استفاده ترکیبی از بیوجار و هیدروچار به میزان یک درصد به ترتیب برابر با ۲۳ و ۲۴/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. در هر دو غلظت (۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تیمار ترکیبی یک درصد نسبت به تیمار شاهد سبب افزایش دو برابری در مقدار کادمیوم جزء اکسیدهای آهن و منگنز شده است. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش مقدار بیوجار و هیدروچار از ۰/۵ به یک درصد سبب افزایش معنی‌داری در کادمیوم جزء اکسیدهای آهن و منگنز شد، اما در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم این اختلاف معنی‌دار نبود. وجود اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی مانند آهن، منگنز و آلومینیوم نیز می‌تواند بر روی دسترس سی به کادمیوم تأثیر بگذارد. این اکسیدها و هیدروکسیدها می‌توانند کادمیوم را از طریق فرآیندهایی مانند رسوب هم‌زمان و جذب، روی سطوح خود جذب کنند و تحرک آن را کاهش دهند. برهمکنش‌های خاص بین کادمیوم و این اجزای خاک به عواملی مانند pH خاک، شرایط اکسیداسیون و کاهش و غلظت سایر یون‌های رقیب بستگی دارد (Singh et al., 1984; Suda Cao et al. Makino, 2016; Martikainen, 2021).



شکل ۵. اثر بیوجار، هیدروچار و برهمکنش آن‌ها بر مقدار کادمیوم جزء اکسیدهای آهن و منگنز در دو غلظت کادمیوم

کادمیوم باقیمانده

در شکل ۶ مقایسه میانگین اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش این دو بر توزیع شکل کادمیوم باقیمانده در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک نمایش داده شده است. نتایج شکل ۶ نشان می دهد که بیشترین مقدار کادمیوم جزء باقیمانده در هر دو غلظت در تیمار ترکیبی بیوچار و هیدروچار به دست آمد. مشاهده می شود که در هر دو غلظت هیدروچار نسبت به بیوچار تأثیر نسبتاً بیشتری (غیر معنی دار) بر مقدار کادمیوم جزء باقیمانده داشته است. در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم نشان داده شد که اضافه شده بیوچار و هیدروچار از ۰/۵ به یک در صد سبب افزایش مقدار کادمیوم جزء باقیمانده شده است که این افزایش معنی دار نبوده است. اضافه شدن اصلاح گرهای بیوچار و هیدروچار نسبت به تیمار شاهد سبب ایجاد تغییرات معنی داری در مقدار کادمیوم جزء باقیمانده شده است. He et al. (2019) و Azadi and Raiesi (2021) بیان کردند که ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و وجود گروه های عاملی سطحی متنوع در بیوچار می تواند به طور قابل توجهی بر تحرک فلزات سنگین در خاک تأثیر بگذارد. ظرفیت تبادل کاتیونی بالای بیوچار به آن اجازه می دهد تا یون های فلزی با بار مثبت را جذب و حفظ کند و در نتیجه تحرک و زیست فراهمی آن ها را کاهش دهد. علاوه بر این، گروه های عاملی سطح بیوچار، از جمله گروه های کربوکسیل، هیدروکسیل و فنولیک، با یون های فلزات سنگین از طریق مکانیسم های مختلفی مانند تبادل یون، کمپلکس سازی و رسوب در تعامل هستند. این فعل و انفعالات منجر به بی حرکت شدن فلزات سنگین و تبدیل آن ها به اشکال پایدارتر و کمتر سمی می شود. ساختار متخلخل بیوچار ظرفیت آن را برای به دام انداختن یون های فلزی افزایش می دهد و از شسته شدن آن ها در آب های زیرزمینی جلوگیری می کند (Li et al., 2017; Yang et al., 2019). اثر بخشی بیوچار در کاهش تحرک فلزات سنگین نیز تحت تأثیر شرایط تولید آن است، مانند نوع ماده اولیه مورد استفاده و دمای پیرولیز (Zhang et al., 2020; Ji et al., 2022).



شکل ۶. اثر بیوچار، هیدروچار و برهمکنش آن ها بر مقدار کادمیوم باقیمانده در دو غلظت کادمیوم

نتیجه گیری

یافته های این مطالعه نشان داد که بیوچار و هیدروچار فعال تولید شده از جلبک کلرلا ولگاریس بر تحرک و زیست فراهمی کادمیوم در خاک تأثیر دارد. به طوری که در غلظت های مختلف کادمیوم، افزودن بیوچار و هیدروچار به میزان یک درصد وزنی، کادمیوم قابل تبادل را کاهش داد. استفاده ترکیبی از بیوچار و هیدروچار حدود ۴۵ درصد کادمیوم قابل تبادل خاک را کاهش می دهد. کاهش در مقدار کادمیوم قابل تبادل را می توان به سطح ویژه بالای بیوچار و هیدروچار نسبت داد که در دماهای بالا تولید می شود که مکان های جذب فراوانی را برای یون های کادمیوم فراهم می کند و در نتیجه آن ها را بی حرکت می کنند. علاوه بر کاهش کادمیوم قابل تبادل، بیوچار و هیدروچار فعال شده بر توزیع کادمیوم در سایر شکل ها تأثیر گذار بودند. افزایش مقدار بیوچار و هیدروچار از ۰/۵ به یک درصد منجر به افزایش کادمیوم متصل به مواد آلی شد.

علاوه بر این، این مطالعه نشان داد که کربنات‌های خاک می‌توانند با کادمیوم واکنش داده و کربنات کادمیوم نسبتاً نامحلول تشکیل دهند و حلالیت و تحرک کادمیوم را به‌ویژه در خاک‌های آهکی کاهش دهند. افزودن بیوپچار از ۰/۵ به یک درصد به‌طور قابل‌توجهی باعث افزایش کادمیوم در بخش اکسید منگنز و آهن شد، اگرچه این اثر در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم معنی‌دار نبود.

به‌طور کلی، این مطالعه نشان می‌دهد که بیوپچار و هیدروچار می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی اشکال و تحرک کادمیوم را در خاک‌های آلوده تغییر دهند. افزودن این اصلاح‌گرها فراهمی زیستی کادمیوم را کاهش می‌دهد و در نتیجه سمیت بالقوه آن را کاهش دهد. ظرفیت جذب بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه بیوپچار، همراه با توانایی کمپلکس‌سازی مواد آلی خاک، نقش مهمی در این فرآیند ایفا می‌کنند. این یافته‌ها استفاده از بیوپچار و هیدروچار به‌عنوان اصلاحات پایدار و مؤثر خاک برای مدیریت آلودگی کادمیوم در خاک‌های کشاورزی را توصیه می‌کند. بیوپچار و هیدروچار با افزایش حفظ کادمیوم در شکل‌های زیستی کمتر، می‌توانند به محافظت از محصولات و آرگانیه‌سم‌های خاک در برابر سمیت کادمیوم، ترویج شیوه‌های کشاورزی ایمن‌تر و کمک به پایداری محیط‌زیست کمک کنند.

REFERENCES

- Abdel-Aty, A. M., Ammar, N. S., Abdel Ghafar, H. H., & Ali, R. K. (2013). Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. *Journal Advanced Research*, 4, 367-374.
- Ahmad, M. T., Shariff, M., Md. Yusoff, F., Goh, Y. M., & Banerjee, S. (2020). Applications of microalga *Chlorella vulgaris* in aquaculture. *Reviews in Aquaculture*, 12(1), 328-346.
- Al-Nuaimy, M. N. M., Azizi, N., Nural, Y., & Yabalak, E. (2023). Recent advances in environmental and agricultural applications of hydrochars: A review. *Environmental Research*, 117923.
- Amzal, B., Julin, B., Vahter, M., Wolk, A., Johanson, G., & Akesson, A. (2009). Population toxicokinetic modeling of cadmium for health risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, 117(8), 1293-1301.
- Angon, P. B., Islam, M. S., Kc, S., Das, A., Anjum, N., Poudel, A., & Suchi, S. A. (2023). Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. *Heliyon*.
- Azadi, N., & Raiesi, F. (2021). Sugarcane bagasse biochar modulates metal and salinity stresses on microbial functions and enzyme activities in saline co-contaminated soils. *Applied Soil Ecology*, 167, 104043.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., & Gomez-Eyles, J. L. (2010). Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158(6), 2282-2287.
- Bolan, N., Hoang, S. A., Beiyuan, J., Gupta, S., Hou, D., Karakoti, A., ... & Van Zwieten, L. (2022). Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage. *International Materials Reviews*, 67(2), 150-200.
- Boostani, H. R., Hardie, A. G., & Najafi-Ghiri, M. (2019). Chemical fractions and bioavailability of nickel in a Ni-treated calcareous soil amended with plant residue biochars. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 730-742
- Boostani, H. R., Hardie, A. G., Najafi-Ghiri, M., Bijanzadeh, E., Khalili, D., & Farrokhnejad, E. (2024). Investigating the synergistic potential Si and biochar to immobilize soil Ni in a contaminated calcareous soil after *Zea mays* L. cultivation. *EGUsphere*, 2024, 1-21.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., & Harris, W. (2011). Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4884-4889.
- Cavali, M., Junior, N. L., de Sena, J. D., Woiciechowski, A. L., Soccol, C. R., Belli Filho, P., ... & de Castilhos Junior, A. B. (2023). A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. *Science of The Total Environment*, 857, 159627.

- Charkiewicz, A. E., Omeljaniuk, W. J., Nowak, K., Garley, M., & Nikliński, J. (2023). Cadmium toxicity and health effects—a brief summary. *Molecules*, 28(18), 6620.
- Chen, T., Zhou, Z., Han, R., Meng, R., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 134, 286-293.
- Chernysh, Y., Chubur, V., Ablieieva, I., Skvortsova, P., Yakhnenko, O., Skydanenko, M., ... & Roubík, H. (2024). Soil Contamination by Heavy Metals and Radionuclides and Related Bioremediation Techniques: A Review. *Soil Systems*, 8(2), 36.
- Cirovic, A., & Satarug, S. (2024). Toxicity tolerance in the carcinogenesis of environmental cadmium. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(3), 1851.
- Dhull, S. B., Rose, P. K., Rani, J., Goksen, G., & Bains, A. (2024). Food waste to hydrochar: A potential approach towards the sustainable development goals, carbon neutrality and circular economy. *Chemical Engineering Journal*, 151609.
- Dieguez-Alonso, A., Funke, A., Anca-Couce, A., Rombolà, A. G., Ojeda, G., Bachmann, J., & Behrendt, F. (2018). Towards biochar and hydrochar engineering Influence of process conditions on surface physical and chemical properties, thermal stability, nutrient availability, toxicity and wettability. *Energies*, 11(3), 496.
- Elaigwu, S. E., Rocher, V., Kyriakou, G., & Greenway, G. M. (2014) Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis Africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (5), 3467-3473.
- Elliott, H. A., & Denny, C. M. (1982). Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands (Vol. 11, No. 4, pp. 658-663). *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America*, 11, 4, 658-663
- Fiaz, K., Danish, S., Younis, U., Malik, S. A., Raza Shah, M. H., & Niaz, S. (2014). Drought impact on Pb/Cd toxicity remediated by biochar in *Brassica campestris*. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 14(4), 845-854.
- Fornes, F., Belda, R. M., & Lidón, A. (2015). Analysis of two biochars and one hydrochar from different feedstock: focus set on environmental, nutritional and horticultural considerations. *Journal of Cleaner Production*, 86, 40-48.
- Fu, M. M., Mo, C. H., Li, H., Zhang, Y. N., Huang, W. X., & Wong, M. H. (2019). Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117637.
- Gabhane, J. W., Bhange, V. P., Patil, P. D., Bankar, S. T., & Kumar, S. (2020). Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review. *SN Applied Sciences*, 2, 1-21.
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. pp. 383-409. In Klute, A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and Soil Sci. Am. J. Madison, WI.
- Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 3782.
- Guan, J., Zhu, M., Zhou, J., Luo, L., Ferreira, L. F. R., Zhang, X., & Liu, J. (2023). Agricultural waste biochar after potassium hydroxide activation: Its adsorbent evaluation and potential mechanism. *Bioresource Technology*, 389, 129793.
- Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., Usman, M., Lin, Q., Rashid, M. S., ... & Yang, X. (2020). Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact on the soil-plant system: A review. *Science of the Total Environment*, 707, 136121.
- He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P. C., & Xu, J. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental Pollution*, 252, 846-855.

- Himaya, S. M. M. S., Kumara, A. D. N. T., Premanandarajah, P., & Thariq, M. G. M. (2023). Effective mitigation of Cadmium contamination in soil through Sawdust Biochar application. *AGRIEAST*, 17(2), 39-47.
- Hu, Z., Li, J., Wang, H., Ye, Z., Wang, X., Li, Y., ... & Song, Z. (2019). Soil contamination with heavy metals and its impact on food security in China. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 7(05), 168.
- Huang, L., Wang, Q., Zhou, Q., Ma, L., Wu, Y., Liu, Q., ... & Feng, Y. (2020). Cadmium uptake from soil and transport by leafy vegetables: a meta-analysis. *Environmental Pollution*, 264, 114677.
- Ibrahim, I. A., & Elbaily, Z. I. (2020). A review: Importance of chlorella and different applications. *Alexandria Journal of Veterinary Sciences*, 65(1).16-34.
- Jabir, T. F., Abbood, H. A. N., Salman, F. S., & Hafit, A. Y. (2021). Influence of pH, pesticide and radiation interactions on the chemical composition of *Chlorella vulgaris* algae. In IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 722(1), 012046
- Ji, M., Wang, X., Usman, M., Liu, F., Dan, Y., Zhou, L., ... & Sang, W. (2022). Effects of different feedstocks-based biochar on soil remediation: A review. *Environmental Pollution*, 294, 118655.
- Joo, G., Lee, W., & Choi, Y. (2021). Heavy metal adsorption capacity of powdered *Chlorella vulgaris* biosorbent: effect of chemical modification and growth media. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 25390-25399.
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Kondzior, P., & Butarewicz, A. (2021). Influence of Walls in a Container on the Growth of the *Chlorella vulgaris* Algae. *Journal of Ecological Engineering*, 22(10), 98-108.
- Latosińska, J., Kowalik, R., & Gawdzik, J. (2021). Risk assessment of soil contamination with heavy metals from municipal sewage sludge. *Applied Sciences*, 11(2), 548.
- Lee, J. W., Jo, A. H., Lee, D. C., Choi, C. Y., Kang, J. C., & Kim, J. H. (2023). Review of cadmium toxicity effects on fish: Oxidative stress and immune responses. *Environmental Research*, 236, 116600.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Liu, T., Lawluyv, Y., Shi, Y., Ighalo, J. O., He, Y., Zhang, Y., & Yap, P. S. (2022). Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106502.
- Luevano, J., & Damodaran, C. (2014). A review of molecular events of cadmium-induced carcinogenesis. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 33(3).
- Majeed, A., Niaz, A., Rizwan, M., Imran, M., Alsahli, A. A., Alyemeni, M. N., & Ali, S. (2021). Effects of biochar, farm manure, and pressmud on mineral nutrients and cadmium availability to wheat (*Triticum aestivum* L.) in Cd-contaminated soil. *Physiologia Plantarum*, 173(1), 191-200.
- Maretta, M., & Maretová, E. (2022). Toxic effects of cadmium on the female reproductive organs a review. *Folia Veterinaria*, 66(4), 56-66.
- Martikainen, M. (2021). Adsorption of phosphorous and arsenic oxyanions to metal hydroxide and oxide surfaces.
- McLean, E. Q. (1982). Soil pH and lime requirement. In: Page, A.L. Miller, R.H. Keeney, D.R (Eds). *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Ed Agronomy. 9: 199-224
- Meng, Z., Huang, S., & Lin, Z. (2023). Effects of modification and co-aging with soils on Cd (II) adsorption behaviors and quantitative mechanisms by biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 8902-8915.
- Mitra, P., Goyal, T., Sharma, P., Sai Kiran, G., Rana, S., & Sharma, S. (2023). Plasma microRNA expression and immunoregulatory cytokines in an Indian population occupationally exposed to cadmium. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 37(1), e23221.

- Mukhopadhyay, S., Masto, R. E., Sarkar, P., & Bari, S. (2022). Biochar washing to improve the fuel quality of agro-industrial waste biomass. *Journal of the Energy Institute*, 102, 60-69.
- Naidu, R., Kookana, R. S., Sumner, M. E., Harter, R. D., & Tiller, K. G. (1997). Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 26(3), 602-617.
- Nasiadek, M., Danilewicz, M., Klimczak, M., Stragierowicz, J., & Kilanowicz, A. (2019). Subchronic exposure to cadmium causes persistent changes in the reproductive system in female wistar rats. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2019.
- Nguyen, T. N. D., Vu, K. T., Nguyen, T. H. N., Nguyen, T. P., Pham, N. K., Nguyen, T. G., ... & Nguyen, L. V. (2024). Effects of biochar and rice straw application on rice (*Oryza Sativa* L.) growth, yield, and cadmium accumulation in contaminated soil. *Vegetos*, 37(1), 404-411.
- Nordberg, G. F. (1993). Cadmium carcinogenesis and its relationship to other health effects in humans. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 104-107.
- Nordberg, M., & Nordberg, G. F. (2022). Metallothionein and cadmium toxicology—Historical review and commentary. *Biomolecules*, 12(3), 360.
- Oktaviananda, C., Rahmawati, R. F., Prasetya, A., Purnomo, C. W., Yuliansyah, A. T., & Cahyono, R. B. (2017). Effect of temperature and biomass-water ratio to yield and product characteristics of hydrothermal treatment of biomass. *In AIP Conference Proceedings*, 1823 (1).
- Paz-Ferreiro, J., Álvarez-Calvo, M. L., Figueiredo, C. C. D., Mendez, A. M., & Gascó, G. (2020). Effect of biochar and hydrochar on forms of aluminium in an acidic soil. *Applied Sciences*, 10(21), 7843.
- Peña-Castro, J. M., Martínez-Jerónimo, F., Esparza-García, F., & Cañizares-Villanueva, R. O. (2004). Phenotypic plasticity in *Scenedesmus incrassatulus* (*Chlorophyceae*) in response to heavy metals stress. *Chemosphere*, 57(11), 1629-1636.
- Qiao, J., Yu, H., Wang, X., Li, F., Wang, Q., Yuan, Y., & Liu, C. (2019). The applicability of biochar and zero-valent iron for the mitigation of arsenic and cadmium contamination in an alkaline paddy soil. *Biochar*, 1(2), 203-212.
- Rahimi, M., Kamyab, T., Rahimi, G., Abadi, E. C. A., Ebrahimi, E., & Naimi, S. (2023). Modeling and identification of affective parameters on cadmium's durability and evaluating cadmium pollution indicators caused by using chemical fertilizers in long term. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(12), 8829-8850.
- Rassaei, F. (2022). Effect of monocalcium phosphate on the concentration of cadmium chemical fractions in two calcareous soils in Iran. *Soil Science Annual*, 73(2).
- Rassaei, F., Hoodaji, M., & Abtahi, S. A. (2020a). Adsorption kinetic and cadmium fractions in two calcareous soils affected by zinc and different moisture regimes. *Paddy and Water Environment*, 18, 595-606.
- Rassaei, F., Hoodaji, M., & Ali Abtahi, S. (2020b). Cadmium fractions in two calcareous soils affected by incubation time, zinc and moisture regime. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 51(4), 456-467.
- Roades, J. D. (1996) Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. *Method of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*. Madison. Wisconsin, USA. 417-436.
- Rodríguez, J., & Mandalunis, P. M. (2018). A review of metal exposure and its effects on bone health. *Journal of Toxicology*, 2018.
- Sánchez-Castro, I., Molina, L., Prieto-Fernández, M. Á., & Segura, A. (2023). Past, present and future trends in the remediation of heavy-metal contaminated soil—Remediation techniques applied in real soil-contamination events. *Heliyon*.
- Sayadi, M. H., Rashki, O., & Shahri, E. (2019). Application of modified *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* powder on the adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103169.
- Senesi, N., & Loffredo, E. (2005). Metal ion complexation by soil humic substances. *Chemical Processes in Soils*, 8, 563-617.

- Seow, Y. X., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Khalid, M., Ibrahim, M. L., & Ghasemi, M. (2022). A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107017.
- Seroka, N. S., Luo, H., & Khotseng, L. (2024). Biochar-Derived Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Batteries*, 10(5), 144.
- Singh, S. K., Subramanian, V., & Gibbs, R. J. (1984). Hydrous Fe and Mn oxides—scavengers of heavy metals in the aquatic environment. *Critical Reviews in Environmental Control*, 14(1), 33-90.
- Spark, D. (1996). Method of Soil Analysis, Part 3. Chemical Method. *Soil Science Society of America Book Series NO 5*. Soil Sci. Am. J. Madison. WI.
- Staessen, J. A., Roels, H. A., Emelianov, D., Kuznetsova, T., Thijs, L., Vangronsveld, J., & Fagard, R. (1999). Environmental exposure to cadmium, forearm bone density, and risk of fractures: prospective population study. *The Lancet*, 353(9159), 1140-1144.
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301-1310.
- Suda, A., & Makino, T. (2016). Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: a review. *Geoderma*, 270, 68-75.
- Sui, F., Zuo, J., Chen, D., Li, L., Pan, G., & Crowley, D. E. (2018). Biochar effects on uptake of cadmium and lead by wheat in relation to annual precipitation: a 3-year field study. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 3368-3377.
- Suman, S. (2020). Conversion of solid biomass into biochar: Act as a green, eco-friendly energy source and a substitute of fossil fuel inputs. *Proceedings*, 58 (1), p. 34.
- Sun, K., Tang, J., Gong, Y., & Zhang, H. (2015). Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 16640-16651.
- Supraja, K. V., Doddapaneni, T. R. K. C., Ramasamy, P. K., Kaushal, P., Ahammad, S. Z., Pollmann, K., & Jain, R. (2023). Critical review on production, characterization and applications of microalgal hydrochar: Insights on circular bioeconomy through hydrothermal carbonization. *Chemical Engineering Journal*, 145059.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry Journal*, 51,844–851.
- Usman, M., Zia-ur-Rehman, M., Rizwan, M., Abbas, T., Ayub, M. A., Naeem, A., ... & Ali, S. (2023). Effect of soil texture and zinc oxide nanoparticles on growth and accumulation of cadmium by wheat: a life cycle study. *Environmental Research*, 216, 114397.
- Waalkes, M. P. (2000). Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79(1-4), 241-244.
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37,29–38.
- Wang, C. C., Zhang, Q. C., Yan, C. A., Tang, G. Y., Zhang, M. Y., Ma, L. Q., ... & Xiang, P. (2023). Heavy metal (loid) s in agriculture soils, rice, and wheat across China: Status assessment and spatiotemporal analysis. *Science of The Total Environment*, 882, 163361.
- Wang, C., Li, X., Wu, W., Chen, G., & Tao, J. (2021). Removal of cadmium in water by potassium hydroxide activated biochar produced from *Enteromorpha prolifera*. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102201.
- Wang, Z., Sun, Y., Yao, W., Ba, Q., & Wang, H. (2021). Effects of cadmium exposure on the immune system and immunoregulation. *Frontiers in Immunology*, 12, 695484.
- Xin, J. (2024). Enhancing soil Health to minimize Cadmium accumulation in agro-products: The role of microorganisms, organic amendments, and nutrients. *Environmental Pollution*, 123890.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., ... & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608-621.

- Younis, U., Qayyum, M. F., Shah, M. H. R., Danish, S., Shahzad, A. N., Malik, S. A., & Mahmood, S. (2015). Growth, survival, and heavy metal (Cd and Ni) uptake of spinach (*Spinacia oleracea*) and fenugreek (*Trigonella corniculata*) in a biochar-amended sewage-irrigated contaminated soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 178(2), 209-217.
- Yu, W., Ren, T., Duan, Y., Huai, S., Zhang, Q., Cai, Z., & Lu, C. (2023). Mechanism of Al toxicity alleviation in acidic red soil by rice-straw hydrochar application and comparison with pyrochar. *Science of The Total Environment*, 877, 162849.
- Zhang, A., Li, X., Xing, J., & Xu, G. (2020). Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104196.
- Zhang, P., Zhang, X., Li, Y., & Han, L. (2020). Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure. *Bioresource Technology*, 302, 122850.
- Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., ... & Huang, H. (2013). Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8472-8483.
- Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., & Liu, L. (2019). Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. *Energy*, 171, 581-598.
- Zhao, Q., Qiu, Y., Lan, T., Li, J., Li, B., Wu, Z., ... & Wu, W. (2021). Comparison of lead adsorption characteristics onto soil-derived particulate organic matter versus humic acid. *Journal of Soils and Sediments*, 21, 2589-2603.
- Zibarev, N., Toumi, A., Politaeva, N., & Iljin, I. (2024). Nutrients recovery from dairy wastewater by *Chlorella vulgaris* and comparison of the lipid's composition with various chlorella strains for biodiesel production. *Plos one*, 19(4), e0297464.

Investigating the Effect of Activated *Chlorella vulgaris* Algae Biochar and Hydrochar on the Distribution and Bioavailability of Cadmium in Soil

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Soil contamination by heavy metals is a major environmental problem that can seriously affect food security and human health. Heavy metals such as lead, cadmium, and zinc accumulate in the soil due to human activities, including applying fertilizers and pesticides, irrigation with wastewater, mining, and improper waste disposal. Agricultural products grown in contaminated soils absorb these heavy metals and enter the human food chain, posing severe health risks. Cadmium, in particular, poses numerous environmental and health hazards due to its high toxicity and ability to accumulate in soil. Prolonged exposure to cadmium can lead to kidney damage and an increased risk of osteoporosis, bone fractures, and cancer. As an immunotoxicant, cadmium can alter the function of the immune system and cause various health problems. In addition, this heavy metal has been linked to reproductive issues.

Materials and Methods

Chlorella vulgaris microalgae stocks were obtained from the Goher Sabz Algal Culture Laboratory and maintained under controlled laboratory conditions. The process involved maintaining the temperature at 25°C with a photoperiod of 12 hours light and 12 hours dark. After the logarithmic growth phase of the microalgae, the biomass was harvested, washed, and dried. Biochar and hydrochar were produced from this biomass and activated with potassium hydroxide. To investigate the effect of biochar and hydrochar on the bioavailability and distribution of chemical forms of cadmium, an experiment was conducted using a completely randomized design with three replications. Cadmium nitrate was used to contaminate the soil at three contamination levels, and the contaminated samples were incubated for 16 weeks. After the incubation period, the bioavailability of cadmium was assessed using EDTA, and the total cadmium content was determined by the digestion method.

Results and Discussion

The results showed that applying 1% biochar and hydrochar by weight reduced exchangeable cadmium. At a concentration of 50 mg kg⁻¹, 1% biochar reduced exchangeable cadmium by 2.9 mg kg⁻¹, and at 100 mg kg⁻¹, this reduction was 4.1 mg kg⁻¹. Similarly, 1% hydrochar reduced exchangeable cadmium by 2.9 and 1.7 mg kg⁻¹,

respectively. The combined use of biochar and hydrochar reduced exchangeable cadmium by 45%. Due to its high specific surface area and adsorption properties, biochar can provide numerous adsorption sites for metal ions and reduce their mobility. In addition, the porous structure of biochar improves soil aeration and water retention, creating favorable conditions for microbial proliferation and metabolic processes. At concentrations of 50 and 100 mg kg⁻¹, the combined use of biochar and hydrochar increased the cadmium content in the iron and manganese oxide fractions by 23 and 24.8 mg kg⁻¹, respectively.

Conclusions

This study demonstrated that activated biochar and hydrochar produced from *Chlorella vulgaris* algae can significantly reduce the mobility and bioavailability of cadmium in soil. Adding these amendments at 1% by weight reduced exchangeable cadmium by up to 45%. By increasing specific surface area and adsorption capacity, biochar and hydrochar reduce cadmium mobility and its potential toxicity. These results recommend using biochar and hydrochar as sustainable and effective soil amendments for managing cadmium contamination in agricultural soils. These amendments can help protect crops and soil organisms from cadmium toxicity and contribute to environmental sustainability.

Keywords: Soil amendment, Iron and manganese oxides, Pollution, Environmental, Gross calorific

Author Contributions

Conceptualization, J.S. and M.B.S.; methodology, J.S. and S.M.; software, J.S. and A.A.; validation, M.B.S. and A.A. and S.M.; formal analysis, J.S.; investigation, J.S. and M.B.S.; resources, J.S. and A.A.; data curation, J.S. and S.M.; writing—original draft preparation, J.S. and M.B.S.; writing—review and editing, M.B.S. and A.A.; visualization, J.S. and M.B.S.; supervision, M.B.S.; project administration, M.B.S. and A.A.; funding acquisition, J.S. and S.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Yes

Acknowledgements

The authors would like to thank all participants of the present study.

Ethical considerations

The subject of plagiarism has been considered by the authors and this article is without problem