



## Cadmium immobilization in contaminated soil by nano-biochar and Fe-modified nano-biochar

Neda Moradi<sup>✉1</sup>, Abdolamir Moezzi<sup>2</sup>, Shila Khajavi-Shojaei<sup>3</sup>, Pardis Khaji<sup>4</sup>

1. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran, n.moradi@scu.ac.ir

2. Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. moezzi151@scu.ac.ir

3. Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. shila\_khajavi@yahoo

4. Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. pardism.khaji@gmail.com

### Article Info

**Article type:** Research Article

**Article history:**

**Received:** Jan. 23, 2022

**Received:** March. 11, 2022

**Accepted:** Apr, 24, 2022

**Published online:** June. 22, 2022

**Keywords:**

Soil contamination,  
Organic absorbent,  
Cadmium availability,  
mobility factor

### ABSTRACT

In the past few decades, accumulation of heavy metals in soils has increased as a result of human activities. The objective of this study was to evaluate the effect of common reed nano-biochar and Fe-modified nano-biochar on cadmium (Cd) mobility and fractionation in a Cd-contaminated soil. This study was carried out in 1399-1400 as a factorial experiment based on a completely randomized design (CRD) with two factors including absorbent type (at four levels including biochar, modified biochar, nano-biochar and modified nano-biochar), and biochar application levels (0, 0.5 and 1% w/w) in three replications under laboratory conditions. After treatments' application, the soil samples were incubated for 90 days. At the end of incubation period, Cd availability and fractionation were measured and Cd mobility factor was determined. The results indicated that with the application of all absorbents (especially at 1% w/w level), concentration of available Cd, exchangeable and Cd bound to carbonate fraction were significantly decreased, while Cd bound to Fe-Mn oxides, Cd bound to organic matter and residue fraction of Cd significantly ( $P < 0.05$ ) increased. The Cd availability in modified nano-biochar treatment (1%) decreased by 26.37 % compared to the control. Results also indicated that nano-biochar had a more significant impact than raw biochar on the immobilization of Cd and decrease its mobility in the soil. In addition, modified-biochar and nano-biochar had more efficiency than raw biochars on the Cd stabilization in the soil. In general, the results revealed that common reed nano-biochar and modified nano-biochar with  $FeCl_2$  can be suitable absorbent for stabilization of Cd in contaminated soils.

Cite this article: Moradi, N., Moezzi, A., Khajavi-Shojaei, Sh., & Khaji, P. (2022). Cadmium immobilization in contaminated soil by nano-biochar and Fe-modified nano-biochar. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (4), 795-808.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.337907.669193>



## تثبیت کادمیوم در خاک آلوده با استفاده از نانوبیوچار اصلاح شده با آهن

ندا مرادی<sup>۱</sup>، عبدالامیر معزی<sup>۲</sup>، شیلا خواجوی شجاعی<sup>۳</sup>، پردیس خاجی<sup>۴</sup>

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، n.moradi@scu.ac.ir

۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، moeZZi151@scu.ac.ir

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، shila\_khajavi@yahoo

۴. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، pardism.khaji@gmail.com

| اطلاعات مقاله             | چکیده   |
|---------------------------|---|
| نوع مقاله: مقاله پژوهشی   | تجمع فلزات سنگین در سال‌های اخیر به دلیل فعالیت‌های بشری در حال افزایش است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر نانوبیوچار و نانوبیوچار اصلاح شده با آهن، تهیه شده از گیاه نی بر تحرک و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در یک خاک آلوده بود. این پژوهش در سال ۱۴۰۰-۱۳۹۹ به صورت آزمایش فاکتوریل، با دو فاکتور شامل نوع جاذب (در چهار سطح شامل بیوچار، بیوچار اصلاح شده، نانوبیوچار و نانوبیوچار اصلاح شده) و کاربرد بیوچار (در سه سطح شامل صفر، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی، در سه تکرار و در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. پس از اعمال تیمارها، نمونه‌های خاک به مدت ۹۰ روز در شرایط انکوباسیون نگهداری شدند. در پایان آزمایش غلظت قابل دسترس و شکل‌های شیمیایی کادمیوم اندازه‌گیری شد. همچنین فاکتور تحرک کادمیوم تعیین شد. نتایج نشان داد در اثر کاربرد تمامی جاذب‌ها (به ویژه در سطح ۱ درصد وزنی) غلظت کادمیوم قابل دسترس خاک، کادمیوم تبادل‌ی و کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها به طور معنی‌داری کاهش یافت، در حالی که کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، کادمیوم پیوند شده با مواد آلی و کادمیوم باقی‌مانده در خاک، به طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) افزایش یافت. بطوریکه مقدار کادمیوم قابل دسترس در تیمار ۱ درصد نانوبیوچار اصلاح شده در مقایسه با تیمار شاهد ۲۶/۳۷ درصد کاهش یافت. نتایج همچنین نشان داد تیمار نانوبیوچار در تثبیت کادمیوم و کاهش تحرک آن در خاک مؤثرتر از بیوچار اولیه بود. افزون بر این، بیوچار و نانوبیوچار اصلاح شده در مقایسه با بیوچارهای اولیه کارایی بالاتری در تثبیت کادمیوم در خاک داشتند. به طور کلی نتایج نشان داد نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده با کلرید آهن، می‌توانند جاذب‌های مناسبی برای تثبیت کادمیوم در خاک‌های آلوده باشند. |
| تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۳   |   |
| تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ |   |
| تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۴     |   |
| تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۴/۱    |   |
| واژه‌های کلیدی:           |   |
| آلودگی خاک،               |   |
| جاذب آلی،                 |   |
| فراهمی کادمیوم،           |   |
| فاکتور تحرک               |   |

استاد: مرادی، ندا؛ معزی، عبدالامیر؛ خواجوی شجاعی، شیلا؛ و خاجی، پردیس (۱۴۰۱). تثبیت کادمیوم در خاک آلوده با استفاده از نانوبیوچار اصلاح شده با آهن. مجله

تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۳ (۴)، ۷۹۵-۸۰۸.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.337907.669193>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

## مقدمه

گسترش سریع صنعت در دهه‌های اخیر و افزایش فعالیت‌های بشری از جمله استخراج معادن، استفاده از فاضلاب‌ها و پساب‌های خانگی و صنعتی در کشاورزی سبب افزایش آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین شده است (Karimi et al., 2018; Khodaverdiloo et al., 2020). فلزات سنگین مدت زمانی طولانی در خاک باقی می‌مانند و تهدیدی جدی برای کیفیت و سلامت خاک و محصولات کشاورزی به‌شمار می‌روند (Lu et al., 2017). کادمیوم یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که در خاک تحرک بالایی دارد و می‌تواند اثر بازدارنده بر عملکرد گیاهان و ریزجانداران خاک داشته باشد (Moradi and Karimi, 2021a; Khodaverdiloo et al., 2020). بنابراین پالایش خاک‌های آلوده به کادمیوم برای محدود کردن آسیب‌های زیست‌محیطی آن ضروری است (Tan et al., 2020).

تثبیت درجای فلزات سنگین در خاک، به‌عنوان یکی از روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست برای کاهش فراهمی و تحرک فلزات سنگین در خاک‌های آلوده شناخته شده است. در سال‌های اخیر کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی مانند بیوچار برای تثبیت درجای فلزات سنگین در خاک‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته است (Chen et al., 2020; Tu et al., 2020). بیوچار یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی زیست‌توده‌های مختلف در دماهای گوناگون و در شرایط بدون اکسیژن یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود (Liu et al., 2008; Yu et al., 2019). بیوچار به دلیل دارا بودن ساختار متخلخل، کربن آلی بالا، گروه‌های عاملی فعال و سطح ویژه بالا می‌تواند به‌عنوان جاذب فلزات سنگین در پالایش خاک‌های آلوده بسیار مؤثر باشد (Khajavi-Shojaei et al., 2020; Yuan et al., 2019).

به‌منظور افزایش جذب فلزات سنگین از طریق تغییر ویژگی‌های سطحی بیوچار از جمله سطح ویژه، حجم منافذ و محتوای گروه‌های عاملی به‌ویژه گروه‌های حاوی اکسیژن، راهکارهایی برای افزایش توانایی جذب بیوچار مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است (Ahmad et al., 2016). نتایج مطالعات نشان داده است که اصلاح شیمیایی بیوچار با استفاده از برخی نمک‌ها مانند کلریدمنیزیم، کلرید آهن و کلرید روی می‌تواند با افزایش سطح ویژه و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح بیوچار، برهمکنش بین بیوچار و فلزات سنگین را از طریق مکانیسم‌های مختلفی مانند تبادل یونی، کمپلکس سطحی و رسوب، افزایش دهد (Yu et al., 2020; Feng et al., 2020). نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داده اصلاح بیوچار با  $FeCl_3$  می‌تواند کارایی بیوچار در جذب فلزات سنگین را افزایش دهد (Feng et al., 2018; Xu et al., 2020).

نانو بیوچار هم که اندازه آن بسیار کوچک‌تر از بیوچار معمولی است، به دلیل ساختار منافذ توسعه یافته و سطح ویژه بالاتر در جذب و احیای آلاینده‌های محیطی به‌طور گسترده استفاده می‌شود (Ma et al., 2019). گزارش شده است که بیوچار با اندازه کمتر از  $0.45$  میکرومتر حاوی مقادیر بیش‌تری اکسیژن و گروه‌های عاملی قطبی است، اما ترکیبات آروماتیک کم‌تر و حلقه‌های آروماتیک با چگالی پایین‌تری نسبت به بیوچار معمولی دارد (Qu et al., 2016). نانوبیوچار از بیوچار معمولی با روش‌های مختلف تشکیل می‌شود. به‌طور کلی، آسیاب بطور مکانیکی برای تولید ذرات در اندازه نانو استفاده می‌شود. براساس منابع موجود، تولید نانوبیوچار از طریق روش آسیاب گلوله‌ای مناسب‌ترین روش است که بیش‌تر ترجیح داده می‌شود (Fan et al., 2016). بنابراین نانوکردن بیوچار می‌تواند سبب افزایش برهمکنش‌های بین فلزات سنگین و نانوبیوچار از طریق مکانیسم‌های مختلف مانند تشکیل کمپلکس سطحی، رسوب، تبادل یونی می‌شود. افزون بر این، پتانسیل زتا منفی بیش‌تر، شعاع هیدرودینامیک کوچک‌تر سبب افزایش توانایی جذب نانوبیوچار نسبت به بیوچار معمولی می‌شود (Noreen and Abd-Elsalam, 2021).

فلزات سنگین می‌توانند با ترکیبات گوناگون خاک از جمله مواد آلی، کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های کربناته و یا در ساختمان شبکه‌ای سیلیکات‌ها پیوند شوند. بنابراین قدرت پیوند آن‌ها با ترکیبات مختلف متفاوت بوده، قابلیت نگهداری و آزادسازی آن‌ها متفاوت خواهد بود (Palansooriya et al., 2020; Wang et al., 2020). جهت برآورد صحیح از خطر آلودگی خاک به فلزات سنگین بر اساس فراهمی این فلزات در خاک، و همچنین پیش‌بینی مقدار کاهش آنها در نتیجه استفاده از اصلاح‌کننده‌های مختلف، ضروری است که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، قابلیت تحرک و فراهمی آن‌ها در خاک بررسی شود. به‌دلیل این‌که فراهمی و تحرک کادمیوم در خاک به توزیع شکل‌های شیمیایی آن در خاک بستگی دارد (Wang et al., 2020). افزون بر این، تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک‌های آلوده تیمار شده با بیوچار روش مناسبی برای ارزیابی کارایی بیوچار در تثبیت کادمیوم می‌باشد (Wang et al., 2020; Moradi and Karimi, 2021a, b). تغییر شکل‌های با فراهمی بالا (شکل‌های تبادلی و پیوند شده با کربنات‌ها) به شکل‌های با فراهمی کم‌تر (شکل‌های پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، پیوند شده با مواد آلی و شکل باقی‌مانده) سبب کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک می‌شود (Karimi et al., 2019; Wang et al., 2020). Xu et al. (2020) گزارش کاربرد بیوچار کاه ذرت در یک خاک آلوده به کادمیوم با تبدیل شکل‌های با فراهمی بالا به شکل‌های با فراهمی کم‌تر، تحرک کادمیوم در خاک را کاهش می‌دهد.

تاکنون مطالعات چندانی در زمینه تأثیر افزودن نانوبیوچار و نانوبیوچارهای اصلاح شده بر تحرک و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک‌های آلوده انجام نشده است. بنابراین با توجه به پیامدهای منفی کادمیوم در خاک، هدف از این پژوهش بررسی تأثیر نانوبیوچار و نانوبیوچار (تهیه شده از نی) اصلاح شده با کلرید آهن بر تحرک و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در یک خاک آلوده به کادمیوم و مقایسه کارایی آن‌ها در تثبیت کادمیوم با بیوچارهای اولیه آن‌ها بود.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش در سال ۱۴۰۰-۱۳۹۹ در آزمایشگاه خاکشناسی دانشگاه شهیدچمران اهواز اجرا شد که در این مطالعه از گیاه نی برای تهیه بیوجارها استفاده شد. زیست‌توده نی از نی‌زارهای اطراف زهکش‌های مزارع اطراف شهر اهواز تهیه شد. پس از خشک شدن زیست‌توده آسیاب شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس بیوجار در کوره الکتریکی در شرایط بدون اکسیژن و دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه و به مدت ۳ ساعت گرم‌ماکافت شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Cantrell *et al.*, 2012). به‌منظور تهیه بیوجار اصلاح شده، پیش از فرآیند گرم‌ماکافت، زیست‌توده گیاه نی با محلول یک مولار از  $FeCl_2$  با نسبت ۱ به ۵ (زیست‌توده به  $FeCl_2$ ) به مدت ۲ روز مخلوط و هم زده، سپس صاف شده و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد. سپس بیوجار اصلاح شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس گرم‌ماکافت گردید (Khajavi-Shojaei *et al.*, 2021; Usman *et al.*, 2016). برای تهیه نانوبیوجار نی و نانوبیوجار نی اصلاح شده با کلرید آهن از دستگاه آسیاب گلوله‌ای در محیط آزمایشگاهی به روش سنتز سبز استفاده شد (Naghdi *et al.*, 2017). برای تعیین ساختار ذرات بیوجار و بیوجار اصلاح‌شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SEM, AIS-2100, 5.0 kV, Korea) و برای نانوبیوجار و نانوبیوجار اصلاح شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میانی (FE-SEM) مدل (MIRA4) استفاده شد. همچنین برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی تیمارها، مانند pH و EC در سوسپانسیون ۱:۱۰ بیوجار به آب مقطر (Singh *et al.*, 2017) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش اصلاح شده جانشین با استات آمونیوم تعیین شد (Domingues *et al.*, 2017). مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن کل در بیوجار با آنالیز عنصری (CHNSO Analyzer ECS 4010) تعیین شد. سطح ویژه هر یک از بیوجارها با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) و با دستگاه (Micromeritics Gemini 2380, US) در حضور گاز نیتروژن تعیین شد (Chen *et al.*, 2011). برای آنالیز گروه‌های عاملی بیوجارها و نانوبیوجارها از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل Spectrum Perkin Elmer GX استفاده شد (Domingues *et al.*, 2017). نمونه خاک مورد مطالعه در این پژوهش از اطراف معدن انگوران در استان زنجان از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری نمونه‌برداری شد. نمونه خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک اندازه‌گیری شد (Carter and Gregorich, 2008) که نتایج آن در جدول (۱) آمده است (Piri *et al.*, 2020).

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

| ویژگی | رس   | سیلت | شن   | ماده آلی | CCE | pH   | EC           | CEC                | کادمیوم قابل دسترس | کادمیوم کل    |
|-------|------|------|------|----------|-----|------|--------------|--------------------|--------------------|---------------|
| واحد  | %    | %    |      | %        | %   | -    | $dS\ m^{-1}$ | $cmol\ c\ kg^{-1}$ | $mg\ kg^{-1}$      | $mg\ kg^{-1}$ |
| مقدار | ۱۲/۵ | ۲۵/۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۸     | ۱۳  | ۷/۰۵ | ۰/۱۵         | ۹/۵۹               | ۹۹                 | ۴۷۱           |

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل

خاک مورد مطالعه دارای بافتی لومی شنی، آهکی، غیر شور، دارای مقدار ماده آلی کم و آلوده به کادمیوم بود (جدول ۱). غلظت کادمیوم در خاک مورد مطالعه بیش‌تر از حداکثر غلظت مجاز آن در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست و سازمان بهداشت جهانی (۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (EPA, 2008; WHO, 1984).

برای اجرای آزمایش انکوباسیون جهت بررسی تأثیر بیوجارها و نانوبیوجارها بر تحرک و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک، به ۳۰۰ گرم از نمونه خاک هواخشک شده، مقدار ۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی از تیمارهای بیوجار، بیوجار اصلاح شده با کلرید آهن، نانوبیوجار و نانوبیوجار اصلاح شده با کلرید آهن به خاک اضافه گردید. پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شدند و رطوبت نمونه با افزودن آب مقطر به صورت اسپری در حد ۸۰ درصد رطوبت ظرفیت مزرعه رسانده شد. برای جلوگیری از اتلاف رطوبت در دوره انکوباسیون دهانه ظروف پلی‌اتیلنی بوسیله درپوش پلاستیکی بسته شدند و در روی درپوش‌ها جهت انجام تبادلات گازی، ۴ منفذ ریز یکنواخت تعبیه گردید. تیمارها به مدت ۹۰ روز در شرایط کنترل شده و در دمای ثابت (دمای  $25 \pm 2$  درجه سلسیوس) قرار گرفتند. در طول مدت انکوباسیون ظروف توزین شده تا اگر وزن آن‌ها کم شده باشد، با افزودن آب مقطر جبران گردد. در پایان دوره انکوباسیون، از هریک از تیمارها مقدار مشخصی از خاک برداشت شده و غلظت قابل دسترس کادمیوم و شکل‌های شیمیایی آن‌ها اندازه‌گیری شد. غلظت کادمیوم قابل دسترس خاک با استفاده از DTPA عصاره‌گیری شد و توسط دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری (Shimadzu-6300 AA) اندازه‌گیری شد (Lindsay, 1987). برای خاکهای آهکی و نزدیک خشتی، استفاده از عصاره‌گیر DTPA توصیه شده است چون این عصاره‌گیر از انحلال و آزاد شدن فلزات پیوند شده با آهک جلوگیری می‌کند (Feng *et al.*, 2005). شکل‌های شیمیایی کادمیوم با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی اندازه‌گیری شد (Tessier *et al.*, 1979). در این روش عصاره‌گیری متوالی، کادمیوم موجود در شکل‌های تبادلی، کربناتی، پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی و بخش باقیمانده استخراج می‌شود. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی کادمیوم از خاک

| شماره | جزء                              | عصاره‌گیر   | دما (°C) | زمان (h) |
|-------|----------------------------------|---|----------|----------|
| ۱     | تبادلی                           | استات آمونیوم ۱ مولار (pH=۸/۵)  | ۲۵       | ۱        |
| ۲     | پیوند شده با کربنات‌ها           | استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)   | ۲۵       | ۵        |
| ۳     | پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز | ۰/۰۴ NH <sub>2</sub> OH.HCl مولار (در اسید استیک ۲۰٪ با pH=۲)             | ۹۵       | ۵-۶      |
| ۴     | پیوند شده با ماده آلی            | ۰/۰۲ HNO <sub>3</sub> مولار + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (۳۰٪ با pH=۲) | ۸۵       | ۲-۳      |
| ۵     | بخش باقیمانده                    | هضم با اسیدکلریدریک و اسید نیتریک   | ۹۵       | ۵-۰/۵    |

برای کمی‌سازی شدت پیوند کادمیوم خاک و بررسی تأثیر تیمارها، نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Han et al., 2003):

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در این رابطه  $i$  شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (۱: جزء تبادلی، ۲: جزء پیوندشده با کربنات‌ها، ۳: جزء پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: جزء پیوندشده با ماده آلی و ۵: جزء باقیمانده)،  $F_i$  سهم نسبی جزء  $i$  از کل غلظت فلز در خاک،  $k$  تعداد مراحل عصاره‌گیری و  $n$  عددی صحیح (عموماً بین ۱ تا ۲) است (Han et al., 2003). انتخاب مقدار  $n$  اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ( $n=2$ )، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش  $i$  در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار  $n$  برابر با ۲ و مقدار  $k$  نیز برابر با ۵ (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، بنابراین مقدار  $I_R$  از ۰/۰۴ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد. پارامتر  $I_R$  برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. بطوریکه مقادیر پایین  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگوی توزیع است که در آن بیشتر فلز در اجزای محلول و تبادلی جای گرفته‌اند، در حالیکه مقادیر بالای  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگوی هستند که فلز به‌طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. نمایه  $I_R$  از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تأثیر می‌پذیرد (Han et al., 2003).

شاخص یا فاکتور نسبی تحرک کادمیوم به‌عنوان شاخصی برای ارزیابی تأثیر تیمارها با استفاده از رابطه (۲) زیر محاسبه شد (Sipos et al., 2009):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این رابطه  $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5$  و  $F_6$  غلظت فلز سنگین در شکل‌های به‌ترتیب تبادلی، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده است. مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر تحرک بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (Anegebe et al., 2014). این آزمایش به صورت فاکتوریل با دو فاکتور نوع بیوچار (در ۴ سطح شامل بیوچار نی، بیوچار نی اصلاح شده با آهن، نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده با آهن) و سطح کاربرد بیوچار (در سه سطح صفر، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی و در ۳ تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزار SPSS و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. نمودارها در محیط Excel رسم شدند.

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های بیوچار

ویژگی‌های بیوچار نی، بیوچار اصلاح شده با آهن، نانوبیوچار نی و نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در جدول ۳ آمده است. pH بیوچار اصلاح شده با کلرید آهن نسبت به pH اولیه بیوچار نی کاهش نشان داد. pH نمونه‌های نانو نسبت به نمونه‌های آسیاب نشده و در مقیاس ماکرو افزایش یافت. بیوچار اصلاح شده با کلرید آهن و بیوچارهای نانو ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تری نسبت به بیوچار نی نشان دادند. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در اثر اصلاح بیوچار با نمک فلزات می‌تواند به‌دلیل افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن از جمله گروه‌های فنول، کربوکسیل و هیدروکسیل باشد (Lehmann and Joseph, 2009). نتایج بدست آمده از طیف مادون قرمز نمونه‌ها نیز افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را تأیید می‌کند (شکل ۲). نتایج مطالعات مختلف نیز نشان داده است که با اصلاح شیمیایی بیوچار، محتوای کربن کاهش و محتوای اکسیژن افزایش می‌یابد و به‌دنبال آن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نیز افزایش می‌یابند (Sizmur et al., 2017; Chemerys et al., 2017; Tao et al., 2019). ظرفیت تبادل کاتیونی به

نوع و محتوای گروه‌های عاملی مثل هیدروکسیل، کربوکسیل، فنول و کربوکسیل وابسته است. با اینحال، کاهش اندازه ذرات در حد نانو می‌تواند تبادل کاتیونی را با افزایش سطح ویژه، تسهیل کند (Liang *et al.*, 2006). بیوجار نی اصلاح شده با کلرید آهن در مقایسه با بیوجار اصلاح نشده سطح ویژه بالاتری داشت. همچنین با تغییر اندازه ذرات از مقیاس ماکرو به مقیاس نانو افزایش قابل توجهی در سطح ویژه بیوجارها ایجاد شد. ساختارهای اکسی هیدروکسید فلزات که در اثر اصلاح شیمیایی با نمک فلزات در سطح و ساختمان بیوجار تشکیل می‌شود به افزایش سطح ویژه بیوجار می‌انجامد (Lawrinenko *et al.*, 2017). تغییرات اندازه منافذ و ساختمان بیوجارها در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها قابل مشاهده است (شکل ۱). به‌طور کلی پس از اصلاح محتوای کربن کاهش و محتوای اکسیژن افزایش یافت، در حالی که تغییرات هیدروژن و نیتروژن چندان مشهود نبود (جدول ۳). با تغییر اندازه ذرات از مقیاس ماکرو به مقیاس نانو کاهش قابل توجهی در محتوای کربن بیوجارها مشاهده شد. (Ramanayaka *et al.*, 2020). نیز گزارش کردند که محتوای کربن بیوجار خرده چوب با کاهش اندازه ذرات کاهش یافته است، به‌طوری که محتوای کربن بیوجار در مقیاس ماکرو، میکرو و نانو به‌ترتیب ۸۱/۲، ۶۳ و ۱۷/۷ درصد بوده است.

جدول ۳. ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی بیوجارها و نانوبیوجارهای نی

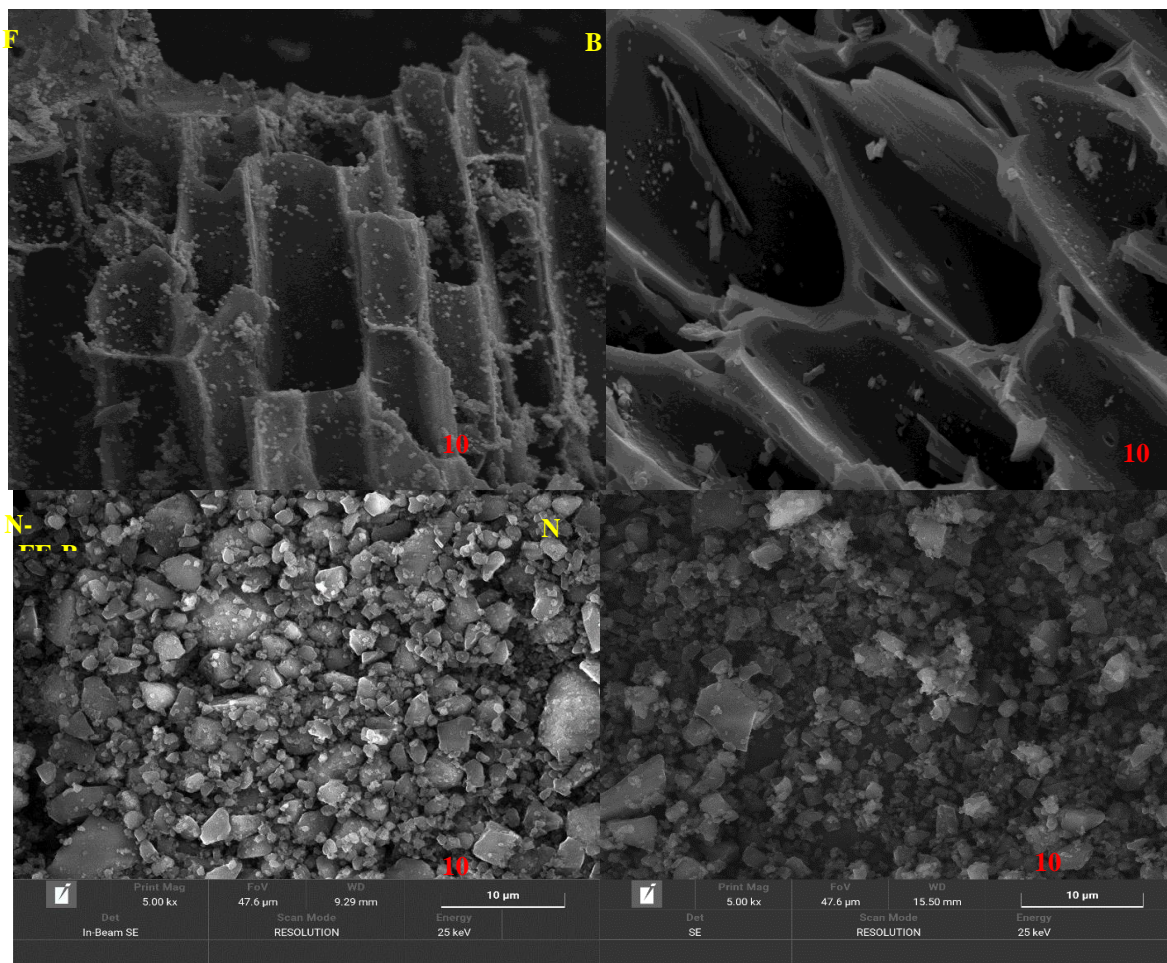
| O     | N    | H    | C     | سطح ویژه<br>( $m^2 g^{-1}$ ) | ظرفیت تبادل کاتیونی<br>( $cmol_c kg^{-1}$ ) | pH   | ویژگی‌ها                     |
|-------|------|------|-------|------------------------------|---|------|------------------------------|
| %     |      |      |       |                              |   |      |                              |
| ۳/۰۴  | ۰/۸۸ | ۱/۰۶ | ۶۱/۱۰ | ۶۸/۸۶                        | ۲۳/۴۵                                       | ۸/۲۴ | بیوجار                       |
| ۱۲/۰۴ | ۰/۸۲ | ۱/۰۵ | ۴۹/۵۴ | ۱۱۷/۹۴                       | ۱۰۱/۴۳                                      | ۸/۴۰ | بیوجار اصلاح شده با آهن      |
| ۹/۵۲  | ۰/۹۲ | ۱/۵۲ | ۵۷/۱۵ | ۱۶۶/۹۱                       | ۸۰/۶۵                                       | ۸/۲۹ | نانو بیوجار                  |
| ۱۳/۳۲ | ۱/۳۶ | ۱/۳۸ | ۴۴/۸۲ | ۲۵۴/۱۷                       | ۱۴۹/۳۴                                      | ۸/۶۴ | نانو بیوجار اصلاح شده با آهن |

C: کربن؛ H: هیدروژن؛ N: نیتروژن؛ O: اکسیژن

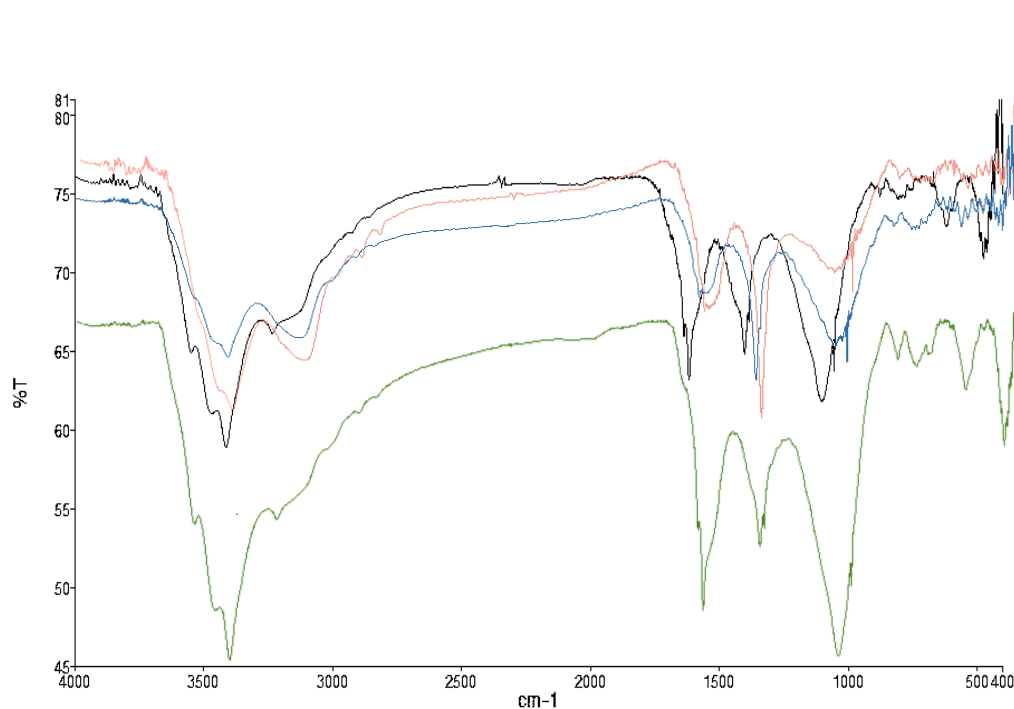
تصاویر SEM مربوط به بیوجار نی و بیوجار نی اصلاح شده نشان داد (شکل ۱)، حفرات بیوجار نی به شکل لانه زنبوری بود، که طبق نتایج Zhang *et al.* (2015) نشانه‌ای از ساختار کربناتی زیست توده لیگنوسلولزی است. همچنین تصاویر FE-SEM مربوط به نانوبیوجارها نشان داد که شکل این ذرات به صورت ذرات کروی نامنظم می‌باشد (شکل ۱). Li *et al.* (2019) نیز دریافتند که پس از آسیاب بیوجار با گلوله، ذرات نامنظم کروی مانند تشکیل می‌شود که نشان می‌دهد آسیاب قادر است به طور موثر بیوجار را به ذرات نانو تبدیل کند. نتایج به خوبی با مشاهدات مربوط به تغییرات سطح ویژه مطابقت داشتند زیرا آسیاب سبب کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح می‌شود.

بررسی طیف مادون قرمز بیوجارها (شکل ۲) نشان داد همه تیمارهای بیوجار در محدوده  $3100-3800 cm^{-1}$  پیک مشاهده شد که نشان‌دهنده ارتعاش کششی OH- قابل تبادل (Usman *et al.*, 2016)، کشش پیوندهای N-H و OH- به دلیل تشکیل آمونیاک (Zhang *et al.*, 2013)، گروه‌های هیدروکسیل فنول، کشش پیوند آمین و کشش OH- اسید و متانول (Li *et al.*, 2014) است. یک پیک پهن در محدوده  $3400 cm^{-1}$  در طیف همه بیوجارها مشاهده شد که در مورد تیمارهای نانوبیوجار، به‌ویژه نانوبیوجار اصلاح شده شدت و پهنای بیشتری داشت، این پیک احتمالاً به دلیل حضور گروه‌های فنولی و یا ایجاد کمپلکس آهن و یون هیدروکسیل در ساختار آن است (Usman *et al.*, 2016). پیک مربوط به گروه‌های عاملی  $C=C$  و  $C=O$  کربونیل در محدوده طول موج  $1630-1600 cm^{-1}$  در طیف مربوط به تمامی بیوجارها مشاهده شد (شکل ۲). این پیک در نانوبیوجار اصلاح شده شدت بیشتری داشت. پیک‌های در محدوده  $1400 cm^{-1}$  در بیوجارها احتمالاً به دلیل حضور پیوندهای C-H، C-C، C=O و C=C است شدت این پیک نیز در نانوبیوجار اصلاح شده بیشتر تر سایر تیمارها بود. وجود پیک در ناحیه  $1102 cm^{-1}$  در هر دو نانوبیوجار مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سلولز و همی‌سلولز شامل OH- الکلی و C-O-C آلیفاتیک و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد که با پهنای و شدت کمتر در تیمارهای بیوجار و بیوجار اصلاح شده نیز مشاهده شد (Cantrell *et al.*, 2012). پیک مربوط به محدوده  $454 cm^{-1}$  و  $1060 cm^{-1}$  به پیوند هیدروکسید فلزات (مانند Fe-OH) مربوط است و نشان‌دهنده غیرمتحرک شدن آن‌ها در بیوجارهای اصلاح شده است (Krishnan *et al.*, 2008). به‌طور کلی نتایج نشان داد برخی پیک‌های طیف مادون قرمز در نمونه‌های نانوبیوجار و نانوبیوجار اصلاح شده به‌ویژه پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نسبت به نمونه‌های آسیاب نشده بیوجار با شدت بیشتری مشاهده شدند.





شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیوچار و نانوبیوچار  
B: بیوچار نی، Fe-B: بیوچار اصلاح شده، NB: نانوبیوچار نی و N-FE-B: نانوبیوچار اصلاح شده با آهن



شکل ۲. طیف مادون قرمز A: بیوچار، B: بیوچار اصلاح شده با آهن، C: نانوبیوچار و D: نانوبیوچار اصلاح شده با آهن.

### فراهمی و شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر اصلی نوع و سطح جاذب بر غلظت قابل دسترس کادمیوم در خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۴). همچنین نتایج تجزیه واریانس اثر متقابل داده‌ها نشان داد اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر غلظت کادمیوم قابل دسترس خاک نیز معنی‌دار ( $P < 0.01$ ) بود (جدول ۴).

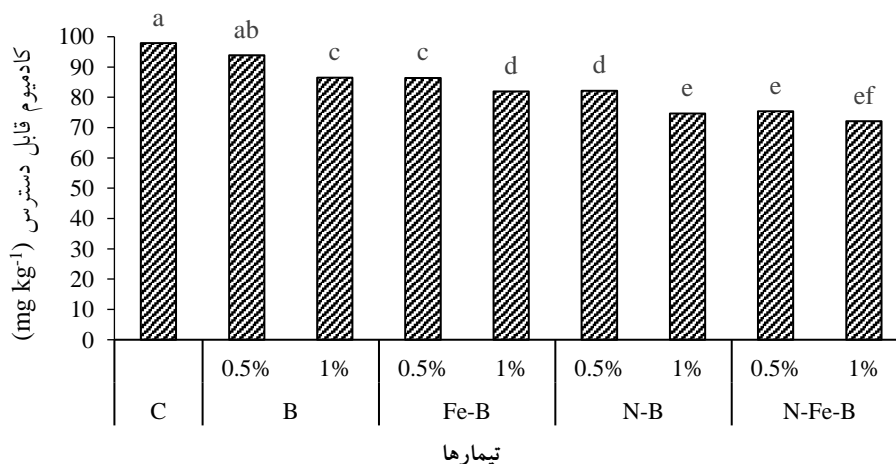
جدول ۴. نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک

| IR       | MF      | RES     | میانگین مربعات |         |         |         |         | DTPA | درجه آزادی       | منابع تغییرات |
|----------|---------|---------|----------------|---------|---------|---------|---------|------|------------------|---------------|
|          |         |         | OM             | OX      | CAR     | EX      | OX      |      |                  |               |
| ۰/۰۶۸**  | ۱۶۶/۳** | ۸۱۵/۳** | ۲۳/۴۵**        | ۲۵۲/۳** | ۲۲۰/۱** | ۴۰۴/۹** | ۳۰۸/۹** | ۳    | نوع جاذب         |               |
| ۰/۰۰۶**  | ۱۷۲۵**  | ۶۹۷۸**  | ۱۳۴/۹**        | ۱۱۸۶**  | ۲۰۴۵۹** | ۶۵۷۱**  | ۲۹۹۵**  | ۲    | سطح جاذب         |               |
| ۰/۰۰۰۹** | ۱۷/۳۷** | ۱۳۰/۱** | ۲/۲۳**         | ۹۷/۶**  | ۱۲۶/۸** | ۱۱۴/۹** | ۱۴/۲۸** | ۶    | سطح × مقدار جاذب |               |
| ۰/۰۰۰۱   | ۵/۰۳    | ۱۸/۰۹   | ۸/۴۹           | ۵۰/۲۴   | ۲۴/۴۲   | ۳۴/۲۹   | ۴/۶۹    | ۱۲   | خطا              |               |
| ۰/۵۸     | ۱/۲۵    | ۱/۱۰    | ۱/۸۵           | ۱/۲۹    | ۴/۲۶    | ۱/۸۱    | ۰/۶۲    |      | ضریب تغییرات (%) |               |

DTPA: کادمیوم قابل دسترس؛ EX: بخش تبادل؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ MF: شاخص تحرک فلز؛ IR: شاخص پایداری فلز.

\*\* معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

قابلیت زیست فراهمی عناصر در خاک به ویژگی‌های متمایز گیاه و شکل شیمیایی و توزیع فلز در خاک بستگی دارد (Zha et al., 2004). معمولاً این بخش قسمت کوچکی از مقدار کل فلز در خاک است و نسبت به مقدار کل تغییرات زمانی و مکانی زیادی از خود نشان می‌دهد. نتایج مقایسه میانگین تأثیر نوع و مقدار جاذب‌ها بر غلظت کادمیوم قابل دسترس نشان داد، با افزایش درصد جاذب‌های مورد مطالعه در خاک غلظت فراهم کادمیوم به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) کاهش یافت (شکل ۳). به‌طور کلی غلظت قابل دسترس کادمیوم در تیمار شاهد بطور معنی‌دار بیش‌تر از تیمارهای بیوچار و نانوبیوچار بود که بیان‌گر کاهش غلظت قابل دسترس کادمیوم با کاربرد بیوچار و نانوبیوچار و همچنین افزایش سطح آنها است. بیشترین کاهش در مقدار قابل دسترس کادمیوم در خاک تیمار شده با نانوبیوچار اصلاح شده با آهن مشاهده شد. به‌طوری‌که غلظت کادمیوم قابل دسترس در تیمار ۱ درصد نانوبیوچار اصلاح شده در مقایسه با تیمار شاهد ۲۶/۳۷ درصد کاهش یافت. اما از لحاظ آماری اختلاف معنی‌دار با تیمارهای ۰/۵ درصد نانوبیوچار اصلاح شده و ۱ درصد نانوبیوچار نداشت. نتایج مقایسه میانگین نشان داد که تیمارهای نانوبیوچار در مقایسه با تیمارهای بیوچار در کاهش غلظت قابل دسترس کادمیوم کارایی بالاتری داشتند. تثبیت بیش‌تر کادمیوم در تیمارهای نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار می‌تواند به دلیل سطح ویژه بیش‌تر آن (جدول ۳) و بیش‌تر بودن گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار (مانند فنولیک و کربوکسیلیک) (شکل ۲) و در نتیجه افزایش پیدایش کمپلکس‌های پایدار کادمیوم - نانوبیوچار در خاک باشد. این نتایج با نتایج Liu et al., (2020) مشابه بود که بیان کردند نانوبیوچار گندم سبب کاهش قابلیت استفاده کادمیوم در خاک می‌گردد. به‌طور کلی نتایج نشان دهنده تأثیر بیش‌تر تیمارهای نانوبیوچار در کاهش قابلیت دسترسی فلزات مورد مطالعه در خاک، در مقایسه با تیمارهای اولیه آنها بود.



شکل ۳. مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر کادمیوم قابل دسترس خاک

C= شاهد، B= بیوچار نی، Fe-B= بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B= نانوبیوچار نی، N-Fe-B= نانوبیوچار اصلاح شده با آهن



مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد کاربرد تمامی تیمارهای بیوچار سبب کاهش معنی‌دار غلظت شکل تبادل کادمیوم در خاک شد (جدول ۵). این کاهش در سطح کاربرد ۱ درصد بیوچارها به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) بیش‌تر از سطح کاربرد ۰/۵ درصد آن‌ها بود. نتایج نشان داد تیمارهای بیوچارهای اصلاح شده با آهن در کاهش غلظت کادمیوم تبدلی خاک مؤثرتر از تیمارهای اصلاح نشده بودند. همچنین تیمارهای نانوبیوچار در کاهش غلظت کادمیوم تبدلی خاک مؤثرتر از تیمارهای اولیه آن‌ها بودند (جدول ۴). کاربرد بیوچار و نانوبیوچار در خاک می‌تواند سبب افزایش غلظت کاتیون‌های قلیایی مانند پتاسیم، کلسیم و منیزیم در خاک شده و بنابراین جذب کادمیوم از طریق تبادل یونی افزایش یافته و غلظت شکل تبادل آن در خاک کاهش یابد (Xu et al., 2020). تثبیت بیش‌تر کادمیوم در تیمارهای بیوچار و نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در مقایسه با بیوچار اصلاح نشده آن‌ها و همچنین غلظت کم‌تر کادمیوم تبدلی در تیمارهای کاربرد نانوبیوچار در مقایسه با بیوچار می‌تواند به دلیل سطح ویژه بیش‌تر آن‌ها و احتمالاً بیش‌تر بودن گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار (مانند فنولیک و کربوکسیلیک) و در نتیجه افزایش تشکیل کمپلکس‌های پایدار کادمیوم - بیوچار در خاک باشد. Tu et al. (2020) نیز گزارش کردند کاربرد بیوچار بقایای ذرت سبب کاهش غلظت کادمیوم قابل استخراج با DTPA در یک خاک قلیایی شد. مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد کاربرد تمامی تیمارهای بیوچار سبب کاهش معنی‌دار غلظت کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها شد (جدول ۵). کم‌ترین غلظت کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها مربوط به تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در سطح کاربرد ۱ درصد بود. مقایسه سطوح ۰/۵ و ۱ درصد تیمارهای بیوچار نشان داد تأثیر کاربرد سطوح ۱ درصد بیوچارها در کاهش غلظت کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها، بیش‌تر از کاربرد سطوح ۰/۵ درصد آن‌ها بود (جدول ۵). نتایج نشان داد تیمارهای نانوبیوچار در کاهش غلظت کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها مؤثرتر از تیمارهای اولیه آن‌ها، بودند (جدول ۵). کاهش غلظت کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها در اثر کاربرد تیمارهای مختلف بیوچار می‌توان به دلیل جذب کادمیوم پیوند شده با کربنات‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلفی مانند جذب فیزیکی، رسوب و تشکیل کمپلکس باشد (Chen et al., 2018).

جدول ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک

| RES   | OM      | OX     | CAR    | EX      | سطح جاذب (%) | نوع جاذب                       |
|-------|---------|--------|--------|---------|--------------|--------------------------------|
| ۷۲ i  | ۳۲/۵ e  | ۱۱۴ f  | ۱۵۸ a  | ۹۵/۱ a  | ۰            | شاهد                           |
| ۷۵ h  | ۳۵/۵ de | ۱۱۹ ef | ۱۵۲ ab | ۹۳/۲ ab | ۰/۵          | بیوچار نی                      |
| ۸۰ g  | ۳۶/۵ d  | ۱۳۱ c  | ۱۴۴ b  | ۸۹/۴ b  | ۱            |                                |
| ۸۶ f  | ۳۷/۲ c  | ۱۲۸ d  | ۱۳۸ c  | ۸۵/۴ c  | ۰/۵          | بیوچار نی اصلاح شده با آهن     |
| ۹۹ d  | ۳۸/۳ cd | ۱۳۴ b  | ۱۲۵ d  | ۷۷/۸ d  | ۱            |                                |
| ۹۵ de | ۳۷/۱ c  | ۱۲۸ d  | ۱۲۹ d  | ۷۶/۱۵ d | ۰/۵          | نانوبیوچار نی                  |
| ۱۱۰ b | ۳۹/۴ b  | ۱۳۳ b  | ۱۰۸ e  | ۶۸/۷۵ e | ۱            |                                |
| ۱۰۲ c | ۳۸/۹ b  | ۱۳۱ c  | ۹۹ f   | ۵۹/۱ f  | ۰/۵          | نانوبیوچار نی اصلاح شده با آهن |
| ۱۲۱ a | ۴۱/۸ a  | ۱۴۷ a  | ۹۱ g   | ۴۷/۴ g  | ۱            |                                |

حروف مشترک در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند.

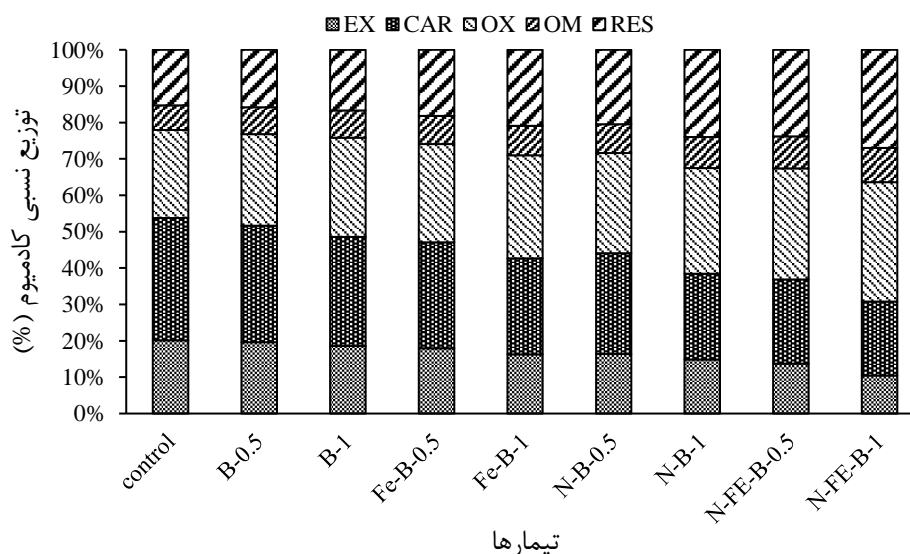
مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد کاربرد تمامی تیمارهای بیوچار سبب افزایش معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) (۷/۸ تا ۲۸/۸ درصد) غلظت کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک شد (جدول ۵). بیش‌ترین غلظت کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز مربوط به تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در سطح کاربرد ۱ درصد بود، که مقدار آن ۲۸/۸ درصد بیش‌تر از تیمار شاهد بود. افزایش غلظت کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمارهای سطح کاربرد ۱ درصد بیوچارها به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) بیش‌تر از سطح کاربرد ۰/۵ درصد آن‌ها بود. حضور گروه‌های عاملی سطحی اکسیژن‌دار در تیمارهای کاربرد بیوچار از جمله نانوبیوچار و بیوچارهای اصلاح شده با آهن و واکنش آن‌ها با کادمیوم می‌تواند از جمله دلایل افزایش غلظت کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز باشد. این نتایج با نتایج سایر پژوهش‌های انجام شده در خاک‌های آهکی آلوده به فلزات سنگین مشابه بود (Hamzenejad and Sepehr, 2018; Boostani et al., 2018; Moradi and Karimi, 2021a).

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد در تمامی تیمارهای بیوچار غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) بیش‌تر (۹/۲ تا ۲۹/۱ درصد) از تیمار شاهد بود (جدول ۵). غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی در تیمارهای سطح ۱ درصد بیوچارها بیش‌تر از تیمارهای سطح ۰/۵ درصد آن‌ها بود (جدول ۵). نتایج همچنین نشان داد میان غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی در تیمارهای نانوبیوچار در مقایسه با

بیوچارهای اولیه آن‌ها، اختلاف معنی‌داری وجود داشت و غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی در تیمارهای نانوبیوچار بیش‌تر از تیمارهای بیوچارهای اولیه بود (جدول ۵). نتایج همچنین نشان داد غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی در تیمارهای بیوچارهای اصلاح شده با آهن بیش‌تر از تیمارهای بیوچارهای اصلاح نشده بود. افزایش غلظت کادمیوم پیوند شده با مواد آلی در اثر کاربرد تیمارهای بیوچار می‌تواند به دلیل افزایش مواد آلی خاک در اثر کاربرد بیوچارها و تشکیل پیوند ماده آلی افزایش یافته خاک با بیوچار و بیوچارهای اصلاح شده باشد. بیش‌ترین غلظت کادمیوم پیوند باقی‌مانده در خاک مربوط به تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در سطح کاربرد ۱ درصد بود که بیش‌تر از تیمار شاهد بود (جدول ۵). افزایش غلظت کادمیوم باقی‌مانده در تیمارهای سطح کاربرد ۱ درصد بیوچارها به‌طور معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) بیش‌تر از سطح کاربرد ۰/۵ درصد آن‌ها بود. مقایسه میانگین تیمارهای کاربرد بیوچار نشان داد، غلظت کادمیوم باقی‌مانده در تیمارهای بیوچارهای اصلاح شده با آهن به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از تیمارهای بیوچارهای اصلاح نشده بود. همچنین تیمارهای نانوبیوچار در افزایش غلظت کادمیوم باقی‌مانده خاک بسیار مؤثرتر از تیمارهای اولیه آن‌ها، بودند (جدول ۵).

### توزیع نسبی کادمیوم در خاک

توزیع کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک شاهد بصورت کربناتی < اکسیدی < تبدالی < باقیمانده < آلی می‌باشد به دلیل آهکی بودن خاک‌ها، شکل کربناتی بیشترین شکل اندازه‌گیری شده کادمیوم را در خاک شاهد به خود اختصاص داده است که می‌توان بیان کرد کربنات کلسیم فعال خاک یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده رفتار کادمیوم در این خاک‌ها می‌باشد. توزیع کادمیوم در تیمار نانوبیوچار اصلاح شده با آهن به صورت اکسیدی < باقیمانده < کربناتی < تبدالی < آلی تغییر یافت (شکل ۴). Rajaei *et al.* (2006) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی و قلیایی ایران، بخش کربناتی بیشترین بخش کادمیوم در خاک‌های آلوده را تشکیل می‌دهد. شکل‌های تبدالی و کربناتی در خاک متحرک هستند و در نتیجه به راحتی توسط گیاهان جذب شده و یک تهدید بزرگ برای آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌باشند (Adriano, 2001). افزایش بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمارهای بیوچار و نانوبیوچار را می‌توان تا حد زیادی به رسوب کادمیم به فرم  $Cd(OH)_2$  یا اکسید و هیدروکسیدهای  $Cd(II)/Fe(III)$  نسبت داد.



شکل ۴. توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیوم در تیمارهای مختلف بیوچار و نانوبیوچار  
 B=بیوچار نی، Fe-B=بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B=نانوبیوچار نی، N-FE-B=نانوبیوچار اصلاح شده با آهن

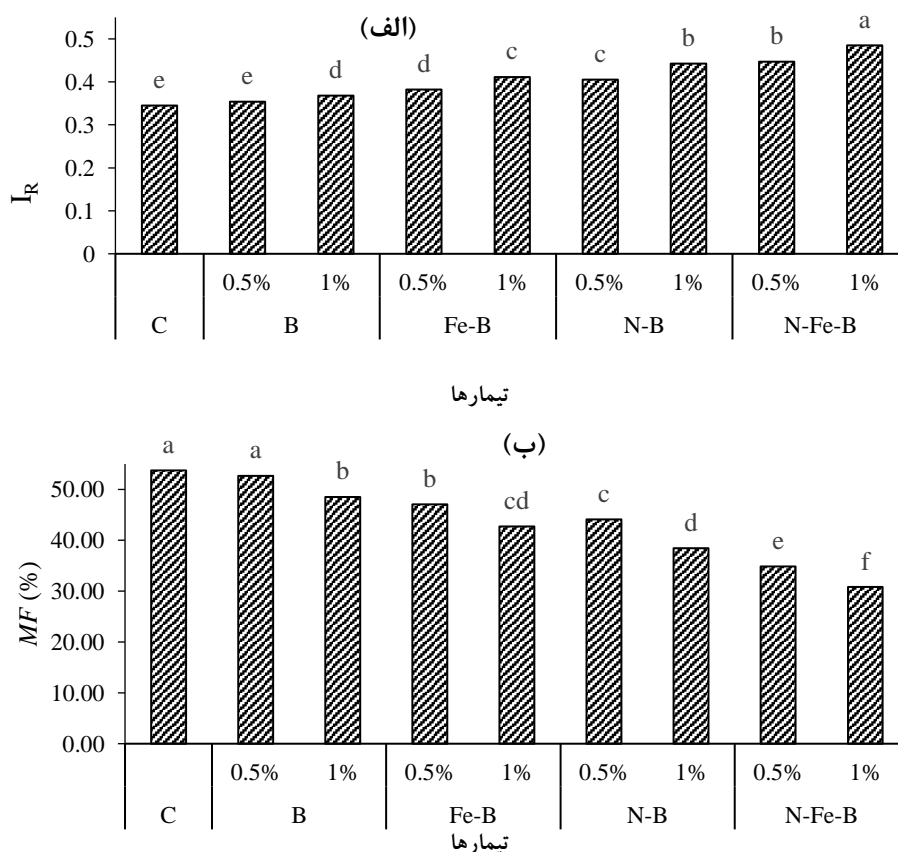
Liu *et al.*, (2020) بیان کردند که کاربرد نانوبیوچار مقدار کادمیوم تبدالی و کربناتی را کاهش داد، در حالی که مقدار کادمیوم را در سه بخش دیگر شامل بخش پیوند با اکسیدها، بخش آلی و بخش باقیمانده را افزایش داد که به دلیل سطح ویژه بزرگتر، اندازه ذرات کوچکتر و واکنش بالاتر آن از طریق کمپلکس سطحی و جذب سطحی است. همچنین Nasiri *et al.*, (2013) درصدهای ۰، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ نانوذره آهن صفر ظرفیتی را به خاک افزوده و شکل‌های شیمیایی کادمیوم را با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی استخراج و مشاهده نمودند که با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک، میزان کادمیوم تبدالی و کادمیوم پیوندخورده با کربنات کاهش و میزان کادمیوم پیوندخورده با اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافت.

### شاخص تفکیک پیوند کاهش یافته (IR) و فاکتور تحرک کادمیوم

نتایج مقایسه میانگین نشان داد، مقدار  $I_R$  با کاربرد جاذب‌ها (بویژه نانوبیوچارها) در خاک به‌طور معنی‌داری ( $P \leq 0.01$ ) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش

یافت که بیانگر افزایش مقدار کادمیوم موجود در جزءهای پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) با کاربرد جاذب‌ها است. با افزایش سطوح جاذب‌ها، مقادیر  $I_R$  افزایش معنی‌داری نشان داد. مقادیر  $I_R$  در تیمارهای ۱ درصد نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده به ترتیب ۲۲/۱۷ و ۳۱/۸۱ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت و بالاترین مقدار  $I_R$  در تیمار نانوبیوچار نی اصلاح شده در سطح ۱ درصد مشاهده شد (شکل ۵ الف). همچنین بین سطح ۰/۵ درصد نانوبیوچار اصلاح شده با آهن و سطح ۱ درصد نانوبیوچار اختلاف معنی‌داری وجود ندارد. افزایش  $I_R$  بیانگر افزایش مقدار کادمیوم در جزءهای پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) با کاربرد جاذب‌ها است. همچنین در این مطالعه زمانی که نانوبیوچار بویژه نانوبیوچار اصلاح شده با آهن در خاک استفاده شد، سبب افزایش بیشتر شکل پایدار (باقیمانده) شدند. بنابراین افزودن نانوبیوچار و بیوچار اصلاح شده می‌تواند خطرات زیست محیطی کادمیوم را کاهش دهد چون مقدار  $I_R$  شاخصی از زیست‌فراهمی کادمیوم در خاک است.

در میان شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، جزء تبادلی و کربناتی تعیین‌کننده خطر زیست محیطی می‌باشند. از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبادلی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های خاک در غیرمتحرک‌سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از بیوچار افزوده شده به خاک، درصد کادمیوم موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر ( $MF$ ) بکار رفت (Kabala and Singh, 2001). بر اساس  $MF$ ، تحرک فلز را به چهار دسته طبقه‌بندی می‌کنند: کم ( $10 \leq MF \leq 30$ ٪)، متوسط ( $30 \leq MF \leq 50$ ٪)، بالا ( $50 \leq MF \leq 70$ ٪) و بسیار بالا ( $MF > 70$ ٪) (Rodríguez et al., 2009). همان‌طور که در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود، شاخص تحرک کادمیوم در خاک با کاربرد جاذب‌ها کاهش یافت. بیش‌ترین کاهش درصد شاخص تحرک در تیمار نانوبیوچار نی اصلاح شده ۱ درصد بود که به طور معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) کمتر از تیمار شاهد بود. کاربرد نانوبیوچار نی و نانوبیوچار نی اصلاح شده در سطح ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد شاخص تحرک کادمیوم را به ترتیب ۲۸/۴۹ و ۴۲/۲۷ درصد کاهش دادند. نتایج همچنین نشان داد بین سطح ۰/۵ درصد نانوبیوچار و ۱ درصد بیوچار اصلاح شده با آهن اختلاف معنی‌داری وجود نداشت. به‌طور کلی کاهش فاکتور تحرک کادمیوم در خاک در اثر کاربرد بیوچارها و نانوبیوچارها می‌تواند به دلایل مختلفی از جمله افزایش pH خاک، افزایش مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک و همچنین سایر مکانیسم‌ها از جمله تبادل یونی، جذب سطحی و تشکیل کمپلکس و در نتیجه تبدیل شکل‌های کادمیوم با تحرک بیش‌تر به شکل‌های با تحرک کم‌تر در خاک باشد.



شکل ۵. مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح جاذب بر شاخص تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) (الف) و شاخص تحرک ( $MF$ ) (ب) کادمیوم در خاک میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) ندارند. C=شاهد، B=بیوچار نی، Fe-B=بیوچار نی اصلاح شده با آهن، N-B=نانوبیوچار نی، N-Fe-B=نانوبیوچار اصلاح شده با آهن



## نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد فراهمی کادمیوم و شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک به اندازه بیوپچار و سطح کاربرد آنها بستگی دارد. کاربرد بیوپچار در اندازه نانو (نانوبیوپچار) به جهت ویژگی‌های آن سبب کاهش فراهمی کادمیوم در خاک گردید که بین نانوبیوپچار اصلاح شده در هر دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد و نانوبیوپچار در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار وجود نداشت. همچنین با افزایش سطح ویژه بیوپچار اصلاح شده و نانوبیوپچارها، فراهمی کادمیوم نسبت به بیوپچار کاهش یافت. کاربرد تمامی جاذب‌ها در نانوبیوپچار اصلاح شده سبب کاهش کادمیوم مورد مطالعه در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش در بخش‌های پیوند شده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز و بخش باقی‌مانده نسبت به خاک شاهد گردید. نانوبیوپچار نی اصلاح شده با آهن در سطح ۱ درصد بیشترین افزایش را در شاخص  $I_R$  نشان داد اما بین تیمارهای نانوبیوپچار اصلاح شده در سطح ۰/۵ درصد و نانوبیوپچار در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار وجود نداشت. همچنین مقدار  $MF$  در نتیجه کاربرد نانوبیوپچار اصلاح شده با آهن در هر دو سطح کاهش بیشتری نشان داد. براساس نتایج به‌دست آمده در این تحقیق می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، نانوبیوپچار در سطح ۱ درصد می‌تواند اصلاح‌کننده و جاذب آلی بهتری برای کاهش فراهمی کادمیوم در خاک آلوده طبیعی باشد. چون تهیه آن نسبت به نانوبیوپچار اصلاح شده ساده‌تر است و دارای صرفه اقتصادی می‌باشد. بطور کلی افزودن بیوپچار در اندازه نانو در مقایسه با بیوپچار معمولی منجر به کاهش تحرک کادمیوم در خاک آلوده می‌شود.

## سپاس‌گزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهیدچمران اهواز برای تامین اعتبار این طرح تشکر می‌گردد. هزینه اجرای این طرح به شماره ۱۳۳۷ از محل اعتبارات پژوهانه واحد پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز (شماره پژوهانه: SCU.AS99.38670) تامین شده است.  
"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

## REFERENCES

- Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metal (2nd ed). New York: Springer Verlag (pp. 879).
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., & Chen, M. (2016). Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource technology*, 214, 836-851.
- Boostani, H. R., Hardie, A. G., Najafi-Ghiri, M., and Khalili, D. (2018). Investigation of cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil as influenced by biochars and natural zeolite application. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(11), 2433-2446.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., and Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, 107, 419-428.
- Carter, M. R., and Gregorich, E. G. (2008). *Soil sampling and methods of analysis*. CRC press.
- Chemerys, V., and Baltrėnaitė, E. (2017, February). Effect of Modification with  $FeCl_3$  and  $MgCl_2$  on Adsorption Characteristics of Woody Biochar. In 10th International Conference Environmental Engineering.
- Chen, D., Wang, X., Wang, X., Feng, K., Su, J., and Dong, J. (2020). The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 714, 136550.
- Chen, H., Xie, A., and You, S. (2018). A review: advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 301, No. 1, p. 012160). IOP Publishing.
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, I. C. N. D., Melo, L. C., Magriotis, Z. M., and Sanchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PloS one*, 12(5), e0176884.
- EPA. (2003). Environmental Protection Agency.
- Fan, X., Chang, D. W., Chen, X., Baek, J. B., and Dai, L. (2016). Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications. *Current opinion in chemical engineering*, 11, 52-58.
- Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S. Z., and Wen, B. (2005). Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59(7), 939-949.
- Feng, Y., Liu, P., Wang, Y., Liu, W., Liu, Y., and Finck, Y. Z. (2020). Mechanistic investigation of mercury removal by unmodified and Fe-modified biochars based on synchrotron-based methods. *Science of the Total Environment*, 719, 137435.
- Feng, Z., Chen, N., Feng, C., and Gao, Y. (2018). Mechanisms of Cr (VI) removal by  $FeCl_3$ -modified lotus stem-based biochar ( $FeCl_3@LS-BC$ ) using mass-balance and functional group expressions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 551, 17-24.
- Hamzenezad Taghliadabad, R., and Sepehr, E. (2018). Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(8), 1041-1052.

- Han, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X., Zheng, S. J., and Ding, W. X. (2003). New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 113-120.
- Kabala, C., and Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of environmental quality*, 30(2), 485-492.
- Karimi, A., Khodaverdiloo, H., and Rasouli-Sadaghiani, M. H. (2018). Microbial-enhanced phytoremediation of lead contaminated calcareous soil by *Centaurea cyanus* L. *Clean-Soil, Air, Water*, 46(2), 1700665.
- Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., and Enayatizamir, N. (2019). Chemical fractions and availability of Zn in a calcareous soil in response to biochar amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4), 851-864.
- Khajavi-Shojaei, S., Moezzi, A., Norouzi Masir, M., and Taghavi, M. (2021). Investigating the Effect of Various Surface and Chemical Modification Approaches on Corn Residue and Common Reed Derived-biochar Traits. *Applied Soil Research*, 9(2), 73-86.
- Khodaverdiloo, H., Han, F. X., Hamzenejad Taghliadab, R., Karimi, A., Moradi, N., and Kazery, J. A. (2020). Potentially toxic element contamination of arid and semi-arid soils and its phytoremediation. *Arid Land Research and Management*, 34(4), 361-391.
- Lawrinenko, M., Jing, D., Banik, C., and Laird, D. A. (2017). Aluminum and iron biomass pretreatment impacts on biochar anion exchange capacity. *Carbon*, 118, 422-430.
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management, Science and Technology*.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., and Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., and Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730.
- Lindsay, W. L., and Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Liu, J., Xie, J., Chu, Y., Sun, C., Chen, C., and Wang, Q. (2008). Combined effect of cypermethrin and copper on catalase activity in soil. *Journal of Soils and Sediments*, 8(5), 327-332.
- Liu, W., Li, Y., Feng, Y., Qiao, J., Zhao, H., Xie, J., ... and Liang, S. (2020). The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil. *Scientific reports*, 10(1), 1-10.
- Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y. S., Niazi, N. K., ... and Wang, H. (2017). Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of environmental management*, 186, 285-292.
- Ma, S., Jing, F., Sohi, S. P., and Chen, J. (2019). New insights into contrasting mechanisms for PAE adsorption on millimeter, micron-and nano-scale biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18636-18650.
- Moradi, N., and Karimi, A. (2021a). Fe-modified common reed biochar reduced cadmium (Cd) mobility and enhanced microbial activity in a contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(1), 329-340.
- Moradi, N. and Karimi, A. (2021b). Effect of modified corn residue biochar on chemical fractions and bioavailability of cadmium in contaminated soil. *Chemistry and Ecology*, 37(3), 252-267.
- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S. K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R. Y., and Valero, J. R. (2017). A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1394-1405.
- Nasiri, J., Gholami, A., and Panahpour, E. (2013). Removal of cadmium from soil resources using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Civil Engineering and Urbanism*, 3(6), 338-341.
- Noreen, S., and Abd-Elsalam, K. A. (2021). Biochar-based nanocomposites: A sustainable tool in wastewater bioremediation. In *Aquananotechnology* (pp. 175-190). Elsevier.
- Palansooriya, K. N., Shaheen, S. M., Chen, S. S., Tsang, D. C., Hashimoto, Y., Hou, D., ... and Ok, Y. S. (2020). Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. *Environment international*, 134, 105046.
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K. H., Alizadeh, M. (2020). Contaminated soil amendment by diatomite: chemical fractions of zinc, lead, copper and cadmium. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(5), 1191-1200.
- Qu, X., Fu, H., Mao, J., Ran, Y., Zhang, D., and Zhu, D. (2016). Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars. *Carbon*, 96, 759-767.
- Rajaie, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, J., and Assad, M. T. (2006). Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*, 136(3-4), 533-541.
- Ramanayaka, S., Vithanage, M., Alessi, D. S., Liu, W. J., Jayasundera, A. C., and Ok, Y. S. (2020). Nanobiochar: production, properties, and multifunctional applications. *Environmental Science: Nano*, 7(11), 3279-3302.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., and Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of environmental management*, 90(2), 1106-1116.
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., and Lehmann, J. (Eds.). (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. Csiro Publishing.
- Sipos, P. (2009). Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central European*



*Journal of Geosciences*, 1(2), 183-192.

- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., and Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource technology*, 246, 34-47.
- Tan, Z., Yuan, S., Hong, M., Zhang, L., and Huang, Q. (2020). Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd. *Journal of hazardous materials*, 384, 121370.
- Tao, Q., Li, B., Li, Q., Han, X., Jiang, Y., Jupa, R., and Li, T. (2019). Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata*. *Science of the Total Environment*, 659, 1448-1456.
- Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., and Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tu, C., Wei, J., Guan, F., Liu, Y., Sun, Y., and Luo, Y. (2020). Biochar and bacteria inoculated biochar enhanced Cd and Cu immobilization and enzymatic activity in a polluted soil. *Environment international*, 137, 105576.
- Usman, A. R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y. S., Sallam, A. S., ... and Al-Wabel, M. I. (2016). Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO<sub>3</sub> removal from aqueous solutions. *Environmental geochemistry and health*, 38(2), 511-521.
- Wang, L., Bolan, N. S., Tsang, D. C., and Hou, D. (2020). Green immobilization of toxic metals using alkaline enhanced rice husk biochar: Effects of pyrolysis temperature and KOH concentration. *Science of The Total Environment*, 720, 137584.
- Xu, C., Zhao, J., Yang, W., He, L., Wei, W., Tan, X., ... and Lin, A. (2020). Evaluation of biochar pyrolyzed from kitchen waste, corn straw, and peanut hulls on immobilization of Pb and Cd in contaminated soil. *Environmental Pollution*, 261, 114133.
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., ... and Gao, B. (2019). Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of environmental management*, 232, 8-21.
- Yu, Y., An, Q., Jin, L., Luo, N., Li, Z., and Jiang, J. (2020). Unraveling sorption of Cr (VI) from aqueous solution by FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub>-modified corn stalks biochar: implicit mechanism and application. *Bioresource technology*, 297, 122466.
- Yuan, P., Wang, J., Pan, Y., Shen, B., and Wu, C. (2019). Review of biochar for the management of contaminated soil: Preparation, application and prospect. *Science of the Total Environment*, 659, 473-490.
- Zha, H. G., Jiang, R. F., Zhao, F. J., Vooijs, R., Schat, H., Barker, J. H. A., and McGrath, S. P. (2004). Co-segregation analysis of cadmium and zinc accumulation in *Thlaspi caerulescens* interecotypic crosses. *New Phytologist*, 163(2), 299-312.
- Zhang, J., Liu, J., and Liu, R. (2015). Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, 176, 288-291.