



The effect of biochar and hematite on cadmium availability in a paddy soil under flooded and drained conditions

Mehrzad Seddigh¹ | Maryam Khalili Rad² | Nasrin Ghorbanzadeh³

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran. E-mail:

mehrzadseddigh@msc.guilan.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran. E-mail: m_khalilirad@guilan.ac.ir

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran. E-mail:

nghorbanzadeh@guilan.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Sep. 12, 2023

Revised: Nov. 27, 2023

Accepted: Dec. 2, 2023

Published online: Jan. 21, 2024

Keywords:

Drainage,
Flooding,
Fractionation,
Iron Oxide,
Redox Potential.

ABSTRACT

Flooding and drainage cycles affect the biological and chemical characteristics of the soil in paddy fields and play an important role in cadmium (Cd) availability. In this study, the effect of biochar (B), hematite (H), and their simultaneous application (HB) on pH, Eh, and calcium chloride extractable Cd was investigated in a Cd-contaminated soil during a flooding and drainage period. Also, the Cd fractionation at the end of the incubation period was studied. The pH value increased during the flooding period and decreased with the beginning of the drainage period. The Eh value decreased from the beginning of the flooding and showed an increasing trend during the drainage period. Calcium chloride extractable Cd decreased during the flooding period, while at the beginning of the drainage increased with a slight slope and followed a decreasing trend up to the end of the drainage period. Cd concentration reduced at the end of the flooding period in the B, H and HB treatments compared to the control by 16.8%, 20.5%, and 25.7%, respectively. Also, the reduction in Cd concentration compared to the control treatment at the end of the drainage period was 18.2, 23.1 and 28.2% respectively. HB treatment reduced the Cd availability by reducing the soluble and exchangeable fractions and increasing organic, iron, and manganese oxides fractions. The results indicated that the application of amendments can reduce Cd availability in paddy fields and its uptake by the rice plant.

Cite this article: Seddigh, M., Khalili Rad, M., & Ghorbanzadeh, N. (2024). The effect of biochar and hematite on cadmium availability in a paddy soil under flooded and drained conditions, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (11), 1667-1680. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.365268.669571>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.365268.669571>



تأثیر بیوجار و هماتیت بر فراهمی کادمیوم در یک خاک شالیزاری تحت شرایط غرقاب و زهکشی

مهرزاد صدیق^۱ | مریم خلیلی‌راد^۲ | نسرین قربان‌زاده^۳^۱ گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. رایانامه: mehrzadseddigh@msc.guilan.ac.ir^۲ نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. رایانامه: m_khalilrad@guilan.ac.ir^۳ گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. رایانامه: nghorbanzadeh@guilan.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

در اراضی شالیزاری چرخه‌های غرقاب و زهکشی ویژگی‌های خاک را تحت تأثیر قرار داده و نقش مهمی در فراهمی کادمیوم ایفا می‌کنند. در این پژوهش اثر بیوجار (B)، هماتیت (H) و کاربرد هم‌زمان آنها (HB) در یک خاک آلوده به کادمیوم بر تغییرات pH، Eh و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در طول یک دوره غرقاب و زهکشی بررسی شد. همچنین بخش‌بندی کادمیوم در پایان دوره انکوباسیون در خاک‌های تیمار شده مطالعه شد. در تمامی تیمارها در طول دوره غرقاب، pH افزایش و با شروع زهکشی کاهش یافت. با شروع غرقاب Eh کاهش یافت و در دوره زهکشی روند افزایشی داشت. کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در طول غرقاب روند کاهشی داشت و با شروع زهکشی با شیب ملایمی افزایش و سپس تا پایان دوره زهکشی روند کاهشی نشان داد. اعمال تیمارهای B، H و HB غلظت کادمیوم را در پایان دوره غرقاب به ترتیب ۱۶/۸، ۲۰/۵ و ۲۵/۷ درصد در مقایسه با تیمار شاهد کاهش دادند. همچنین این کاهش در مقایسه با تیمار شاهد در پایان دوره زهکشی به ترتیب ۱۸/۲، ۲۳/۱ و ۲۸/۲ درصد بود. تیمار HB فراهمی کادمیوم را با کاهش سهم کادمیوم در بخش محلول و تبادل و افزایش سهم آن در بخش‌های آلی و اکسیدهای آهن و منگنز کاهش داد. نتایج نشان داد که اعمال تیمارهای اصلاحی می‌تواند سبب کاهش فراهمی کادمیوم در اراضی شالیزاری و کاهش جذب آن توسط گیاه شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۲۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۹/۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۱۱

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۱/۱

واژه‌های کلیدی:

اکسید آهن،

بخش‌بندی،

پتانسیل ریداکس،

زهکشی،

غرقاب.

استناد: صدیق، مهرزاد؛ خلیلی‌راد، مریم؛ و قربان‌زاده، نسرین (۱۴۰۲). تأثیر بیوجار و هماتیت بر فراهمی کادمیوم در یک خاک شالیزاری تحت شرایط غرقاب و زهکشی،

مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۴ (۱۱)، ۱۶۶۷-۱۶۸۰. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.365268.669571>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.365268.669571>

مقدمه

آلودگی کادمیوم در اراضی شالیزاری و انتقال آن از طریق سیستم‌های خاک-برنج به زنجیره غذایی به سبب سمیت بالا و آلودگی گسترده آن نگرانی‌های عمده‌ای را در سطح جهان ایجاد کرده است (Li et al., 2021; Wang et al., 2023). دانه‌های برنج (*Oryza sativa*) که غذای غالب نیمی از جمعیت جهان محسوب می‌شود از پتانسیل بالایی برای برداشت و ذخیره کادمیوم نسبت به سایر غلات برخوردار هستند که این امر می‌تواند به دلیل بیان بیش‌تر و کارایی ژن *Nramp5* (مسئول جذب کادمیوم توسط ریشه) در گیاه برنج باشد (Zou et al., 2021; Sui et al., 2018). استفاده طولانی مدت از برنج آلوده به کادمیوم می‌تواند سبب مشکلات جدی سلامتی مانند اختلالات کلیوی، پوکی استخوان و حتی در موارد مسمومیت شدید سبب بیماری ایتای ایتای شود. بنابراین، انتقال کادمیوم از خاک‌های شالیزاری به زنجیره غذایی موضوع مهمی در امنیت غذایی محسوب می‌شود.

کشت برنج دارای دو فاز غرقابی و زهکشی است. پس از ایجاد شرایط غرقاب در اراضی شالیزاری اکسیژن خاک به سرعت کاهش می‌یابد. در این شرایط ریزجانداران برای تجزیه مواد آلی از ترکیب‌های اکسیدی مانند NO_3^- ، منگنز(IV)، آهن (III) و SO_4^{2-} به عنوان گیرنده‌های الکترونی استفاده می‌کنند و این گیرنده‌های الکترونی به صورت پی‌درپی به N_2/NH_4 ، منگنز (II)، آهن (II) و H_2S کاهش می‌یابند. در پی این فرآیند pH خاک افزایش می‌یابد، زیرا واکنش‌های کاهش‌ی پروتون‌ها را مصرف می‌کنند (Borch et al., 2009) و این افزایش pH می‌تواند سبب افزایش قابل ملاحظه جذب کادمیوم توسط خاک شود (Smolders et al., 2013). علاوه بر این پس از غرقاب طولانی مدت، کادمیوم ممکن است با کربنات‌ها (Khaokaew et al., 2011)، کانی‌های ثانویه آهن (Muehe et al., 2013)، یا سولفیدها (Fulda et al., 2013) به ترتیب در خاک‌های قلیایی، غنی از آهن یا دارای سولفات کافی رسوب نماید. بنابراین، به طور کلی ایجاد شرایط کاهش در خاک پس از غرقاب، تحرک کادمیوم را کاهش می‌دهد. به طور معمول در طول ۲ تا ۳ هفته‌ی پر شدن دانه و پیش از بلوغ گیاه، آب خاک‌های شالیزاری زهکشی می‌شود که این عمل می‌تواند سبب افزایش قابل توجه تحرک کادمیوم در خاک و در نتیجه افزایش غلظت کادمیوم در دانه شود (Wang et al., 2019). بنابراین، تغییرات در وضعیت اکسیداسیون خاک می‌تواند تاثیرات قابل ملاحظه‌ای بر بخش‌بندی و حلالیت این عنصر در خاک بر جای گذارد. ایناهارا و همکاران (Inahara et al., 2007) با انجام یک آزمایش مزرعه‌ای بر گزارش کردند که غلظت کادمیوم دانه از ۰/۰۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک غرقاب به ۰/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم پس از زهکشی خاک رسید. (Arao et al., 2009) نیز طی یک آزمایش گلدانی گزارش کردند که غلظت کادمیوم در دانه گیاهانی که به طور پیوسته تحت شرایط غرقاب رشد کرده بودند بین ۰/۰۵ تا ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود در حالی که پس از زهکشی خاک، این مقدار به ۰/۲۷ تا ۰/۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید.

از جمله روش‌های اصلاح خاک‌های آلوده به کادمیوم می‌توان به مدیریت آب، زیست‌پالایی، غیر متحرک کردن شیمیایی و آبشویی اشاره کرد (Guo et al., 2013). در روش‌های اصلاح شیمیایی به صورت درجا، اصلاح‌کننده‌هایی مانند مواد قلیایی، اکسیدهای آهن و اصلاح‌کننده‌های آلی برای کاهش فراهمی کادمیوم به خاک افزوده می‌شوند. اکسیدهای آهن توانایی به دام انداختن کادمیوم را دارند. اگرچه در شرایط غرقاب انحلال کاهشی اکسیدهای آهن سه ظرفیتی ممکن است سبب آزاد شدن کادمیوم جذب شده توسط این کانی‌ها شود، با این حال کاهش آهن می‌تواند سبب افزایش pH شده و به این ترتیب جذب سطحی کادمیوم را افزایش دهد. همچنین پژوهش‌ها نشان داده است که کاهش طولانی مدت آهن (بیش از ۲۰ روز) ممکن است سبب ناپویا شدن کادمیوم به دلیل جذب سطحی یا رسوب هم‌زمان آن در کانی‌های ثانویه آهن‌دار شود (Yuan et al., 2018; Muehe et al., 2013). ماده آلی (OM) نیز در ناپویا کردن فلزهای سنگین نقش مهمی دارد و بسیاری از پژوهش‌گران با افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی پویایی این فلزها را در خاک کاهش داده‌اند (Stanislawski-Glubiak et al., 2015). گزارش شده است که ماده آلی می‌تواند اکسیداسیون اجزای کاهش یافته خاک را پس از زهکشی خاک‌های غرقاب به تأخیر اندازد. چرا که ماده آلی و اجزای کاهش یافته خاک در استفاده از اکسیژن برای اکسید شدن رقابت می‌کنند. ماده آلی همچنین می‌تواند تغییرات pH را در خاک بافر نماید (Yuan et al., 2016). بنابراین افزایش ماده آلی ممکن است سبب تعدیل پویایی دوباره کادمیوم پس از زهکشی شود. یوان و همکاران (Yuan et al., 2019) حلالیت کادمیوم را در خاک شالیزاری پس از تیمار آن با ماده آلی، سولفات و اکسید آهن در شرایط رطوبتی متفاوت مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که افزودن ماده آلی پس از گذشت یک هفته از غرقاب، کادمیوم محلول را تا زیر حد تشخیص کاهش داد در حالی که در دو تیمار دیگر و نیز خاک شاهد، کادمیوم محلول پس از گذشت ۸ هفته از غرقاب همچنان بالا باقی ماند. همچنین با وجود گذشت ۵ هفته از زهکشی خاک، مقدار کادمیوم محلول در تیمار دارای ماده آلی همچنان پایین‌تر بود.

طی سال‌های اخیر تلاش‌ها و تحقیقات زیادی در زمینه‌ی رفتار کادمیوم در خاک‌های شالیزاری صورت گرفته است. علی‌رغم این که خاک‌های شالیزاری تحت چرخه‌های منظم غرقاب-زهکشی قرار می‌گیرند، بسیاری از پژوهش‌های گذشته به طور عمده بر روی تاثیر فرآیندهای کاهش خاک بر پویایی کادمیوم متمرکز شده‌اند و تنها در پژوهش‌های اندکی به تاثیر تیمارهای اصلاحی بر رفتار این عنصر پس از زهکشی و خشک شدن دوباره خاک پرداخته شده است. این در حالی است که بخش اعظم تجمع کادمیوم در دانه طی دوره زهکشی خاک پیش از برداشت صورت می‌گیرد. با توجه به وسعت اراضی شالیزاری در استان گیلان (۲۳۷۹۷۴ هکتار) و استفاده گسترده از کودهای فسفردار، آلودگی خاک به کادمیوم یک خطر بالقوه در دراز مدت محسوب می‌شود. بنابراین در پژوهش حاضر به بررسی تاثیر تیمارهای اصلاحی بر رفتار کادمیوم در اراضی شالیزاری در شرایط غرقاب-زهکشی پرداخته شد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و آماده‌سازی خاک

خاک مورد استفاده در این پژوهش از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری خاکی واقع در روستای چماچاء شهرستان شفت استان گیلان به مختصات جغرافیایی $32^{\circ} 07' 37''$ شمالی و $49^{\circ} 31' 07''$ شرقی نمونه‌برداری شد. نمونه خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، نخست هوا خشک و سپس کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک شامل بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲/۵ خاک به آب، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی-بلاک (Nelson and Sommers, 1982)، درصد کلسیم کربنات معادل به روش تیتراسیون برگشتی (Richards, 1969)، آهن (Fe)، منگنز (Mn) و کادمیوم کل با استفاده از دستگاه جذب اتمی و پس از هضم توسط اکواریجیا (Van Loon and Lichwa, 1973) اندازه‌گیری شد. نخست نمونه خاک با افزودن ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم از منبع نمک کادمیوم کلرید ($CdCl_2$) آلوده و سپس به مدت دو هفته در گلخانه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در شرایط رطوبتی معادل ۷۰ درصد حداکثر ظرفیت زراعی نگهداری شد تا برهم کنش و تعادل بین کادمیوم و خاک ایجاد شود.

تهیه بیوجار و هماتیت

در این پژوهش از بیوجار پوسته شلتوک برنج به عنوان ماده آلی و از هماتیت به عنوان اکسید آهن استفاده شد. پوسته شلتوک برنج پس از تهیه، نخست با آب مقطر به خوبی شسته شد و در دمای اتاق هواخشک و پس از آن آسیاب، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس به منظور تهیه بیوجار، زیست توده آماده شده در محفظه استیل قرار داده شد و فرآیند پیرولیز تحت شرایط محدود اکسیژن در کوره الکتریکی صورت گرفت. پیرولیز در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد (Kumar et al., 2023). محتوای کربن، هیدروژن، نیتروژن توسط دستگاه آنالیز عنصری کربن، نیتروژن و هیدروژن مدل (Flash EA 1112 series)، کادمیوم کل به روش هضم با آکواریجیا، pH و EC در نسبت ۱:۲۰ بیوجار به آب پس از گذشت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد (Rajkovich et al., 2012). هماتیت (Fe_2O_3) از شرکت کانیا مشهد تهیه و توسط آنالیز XRF مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایش انکوباسیون خاک

پس از تهیه بیوجار و هماتیت، خاک آلوده با هر یک از مواد اصلاح کننده به خوبی مخلوط شد. تیمارها شامل شاهد (خاک آلوده بدون افزایش بیوجار و هماتیت، C)، خاک آلوده + ۱۰ g/kg بیوجار (B)، خاک آلوده + ۱۰ g/kg هماتیت (H) و خاک آلوده + ۵ g/kg بیوجار + ۵ g/kg هماتیت (HB) بود (Yuan et al., 2019). پس از اعمال تیمارها نمونه‌های خاک به مدت ۶۰ روز انکوباسیون شدند. در طول مدت زمان انکوباسیون سیستم معمول کشت برنج به صورت غرقاب/زهکشی شبیه‌سازی شد. به این منظور هر یک از خاک‌های تیمار شده در سه تکرار در گلدان‌هایی که انتهای آن‌ها به طور کامل مسدود بود ریخته و سپس با افزودن آب مقطر به آن‌ها، شرایط غرقاب ایجاد شد. سپس خاک‌ها به مدت ۴۰ روز به صورت غرقاب در دمای آزمایشگاه نگهداری و در طول این مدت همواره تلاش شد که ۳ سانتی‌متر آب در بالای خاک حفظ شود. پس از گذشت ۴۰ روز، به منظور ایجاد شرایط اکسیداسیون اجازه داده شد آب روی نمونه‌های خاک به تدریج تبخیر شود. خاک به مدت ۲۰ روز در وضعیت اکسیداسیون نگهداری شد. به منظور بررسی تغییرات pH، پتانسیل ریداکس (Eh) و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در طول ۴۰ روز انکوباسیون در شرایط غرقاب در زمان‌های صفر، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ روز و در طی ۲۰ روز انکوباسیون در شرایط زهکشی در روزهای ۱، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ روز نمونه‌برداری از خاک انجام شد. در زمان‌های ذکر شده، Eh با قرار

دادن الکتروده در عمق ۵ سانتی متری سطح خاک و pH نیز توسط دستگاه pH متر اندازه گیری شد. برای اندازه گیری کادمیوم قابل عصاره گیری با کلسیم کلرید، به ۱ گرم از خاک (بر اساس وزن خشک) ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار کلسیم کلرید اضافه و سپس نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شدند. پس از سانتریفیوژ و عبور دادن محلول رویی از کاغذ صافی، مقدار کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی (مدل VARIAN 220) قرائت شد (McGrath and Cegarra, 1992). همچنین به منظور تاثیر وضعیت رطوبتی خاک و تیمارهای اعمال شده بر بخش بندی کادمیوم در خاک، بخش های مختلف کادمیوم با استفاده از روش تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) در خاک آلوده و پس از ۶۰ روز انکوباسیون در ۵ بخش F1: محلول و تبادل، F2: کربناتی، F3: متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، F4: آلی و F5: باقی مانده اندازه گیری شد.

آنالیز آماری

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و در سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایش شامل مواد اصلاحی در چهار سطح (خاک شاهد، خاک + بیوجار، خاک + هماتیت و خاک + بیوجار + هماتیت) و زمان نمونه برداری در ۱۲ سطح (صفر، ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۴۱، ۴۷، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ روز) بودند. نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار SAS مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت و برای مقایسه میانگین داده ها از آزمون LSD ($p < 0.05$) و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

ویژگی های خاک، بیوجار و هماتیت

ویژگی های خاک مورد مطالعه، بیوجار و هماتیت استفاده شده به ترتیب در جدول ۱ تا ۳ نشان داده شده است. خاک مورد مطالعه دارای بافت سنگین با pH اسیدی بود (جدول ۱). بیوجار پوسته شلتوک برنج استفاده شده در این پژوهش نیز دارای pH اسیدی با EC اندک بود. مقدار Fe در هماتیت ۸۱/۵۶ درصد بود و آلودگی کادمیوم در آن مشاهده نشد.

جدول ۱. برخی از ویژگی های خاک مورد مطالعه

| ویژگی های خاک | pH _{1:2.5w} ater | EC _{1:2.5} dSm ⁻¹ | CCE | OM | Fe _T | Cd _T | Mn _T | SP | شن | سیلت | رس | بافت |
|---------------|------------------------------|--|-----|----------------------|--------------------|-----------------|----------------------|----|----------------------|------|------|-----------------|
| | | | | g 100g ⁻¹ | mgkg ⁻¹ | | g 100g ⁻¹ | | g 100g ⁻¹ | | | |
| | ۶/۵ | ۰/۶۴ | ۷/۵ | ۱/۸۹ | ۲/۷۴ | ND | ۳۷۳/۳ | ۵۵ | ۱۶/۶ | ۴۷/۶ | ۳۵/۸ | Silty clay loam |

OM: ماده آلی، EC: قابلیت هدایت الکتریکی، CCE: کلسیم کربنات معادل، Fe_T، Cd_T و Mn_T به ترتیب کادمیوم، آهن و منگنز کل، SP: درصد رطوبت اشباع، ND: غیر قابل اندازه گیری

جدول ۲. ویژگی های بیوجار شلتوک برنج استفاده شده

| پارامتر | واحد | مقدار |
|----------------------|----------------------|-------|
| کربن کل | g 100g ⁻¹ | ۴۵/۴ |
| نیتروژن کل | g 100g ⁻¹ | ۰/۴۷ |
| هیدروژن کل | g 100g ⁻¹ | ۲/۴۳ |
| نسبت کربن به نیتروژن | - | ۹۷ |
| کادمیوم کل | mg kg ⁻¹ | ND |
| pH _{1:20} | - | ۶/۴۲ |
| EC _{1:20} | dS m ⁻¹ | ۰/۶۲ |
| جرم مخصوص ظاهری | g cm ⁻³ | ۰/۴۶ |

EC: قابلیت هدایت الکتریکی، ND: غیر قابل اندازه گیری

جدول ۳. نتایج آنالیز XRF کانی هماتیت

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | MgO | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | CaO | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | LOI |
|----------------------|--------------------------------|-------------------|------|------------------|------------------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|
| g 100g ⁻¹ | | | | | | | | | | | |
| ۱۶/۵۶ | ۰/۳۵ | ۰/۰۱ | ۰/۰۱ | ۰/۱۱ | ۰/۰۳ | ۰/۱۲ | ۰/۰۴ | ۰/۰۳ | ۸۱/۵۶ | ۰/۰۰ | ۰/۸۳ |

LOI: افت حرارتی

تغییرات pH، Eh و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در طول دوره انکوباسیون

نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که پیامد اثر متقابل تیمارها و زمان بر pH، Eh و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید معنی‌دار بود ($p < 0.001$) (جدول ۴).

جدول ۴. تجزیه واریانس پیامد تیمار، زمان و اثر متقابل آن‌ها بر ویژگی‌های مورد مطالعه خاک

| میانگین مربعات | | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|------------|--------------|
| Cd _{CaCl2} | Eh | pH | درجه آزادی | منبع تغییرات |
| ۲۷/۱*** | ۹۰.۷*** | ۰/۰۱۰ ^{ns} | ۳ | تیمار |
| ۸۴/۴*** | ۳۸۲۸۵۱*** | ۰/۷۸۰*** | ۱۱ | زمان |
| ۵/۶۶*** | ۷۶۵*** | ۰/۰۱۶*** | ۳۳ | تیمار*زمان |
| ۰/۸۶۵ | ۲۷۲ | ۰/۰۰۷ | ۹۶ | خطا |

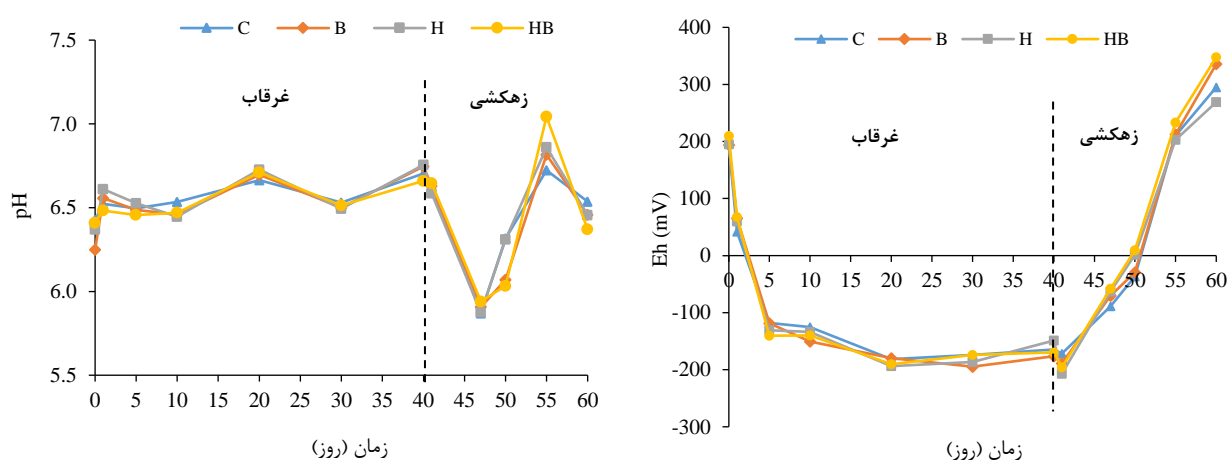
*** و ns به ترتیب بیانگر معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۱ درصد و عدم معنی‌داری است.

در تمامی تیمارها از آغاز دوره انکوباسیون تا پایان دوره غرقاب (روز ۴۰)، مقدار pH افزایش یافت و با شروع دوره زهکشی (روز ۴۱) تا روز ۴۷ کاهش و پس از آن تا روز ۵۵ افزایش و سپس تا پایان دوره زهکشی (روز ۶۰) کاهش یافت (شکل ۱-الف). از شروع دوره غرقاب تا روز ۵، مقدار Eh خاک به شدت کاهش و روند کاهشی Eh تا روز ۲۰ام با شیب کم‌تری ادامه یافت و پس از آن تا پایان دوره غرقاب به طور تقریبی ثابت باقی ماند (شکل ۱-ب). با شروع دوره زهکشی و پس از گذشت ۱ روز، Eh در تمامی تیمارها به کم‌ترین مقدار در طول دوره انکوباسیون رسید و پس از آن تا پایان دوره‌ی زهکشی روند افزایشی معنی‌داری نشان داد ($p < 0.05$). تغییرات در pH و Eh ناشی از فرایندهای معمول تنفس میکروبی در شرایط تخلیه اکسیژن در طول دوره غرقاب و جایگزینی اکسیژن در طول دوره زهکشی است (Furuya et al., 2016). در اراضی غرقاب شالیزار Eh خاک به شدت توسط ترکیب‌هایی مانند سولفات، نترات، آهن (سه ظرفیتی)، منگنز (چهار ظرفیتی) و هم‌چنین بسیاری دیگر از ترکیب‌های خاک که می‌توانند توسط زیر جانداران برای تنفس استفاده شوند تحت تاثیر قرار می‌گیرد (Cui et al., 2020). در شرایط غرقاب، سوپستراها در نتیجه دریافت الکترون، کاهش می‌یابند که این امر سبب کاهش مقدار Eh می‌شود (Lin et al., 2021). به طور معمول پس از ایجاد شرایط غرقاب نترات خاک به سرعت تخلیه و با ادامه شرایط غرقاب آهن دو ظرفیتی و سولفید تولید می‌شود. واکنش‌های کاهش میکروبی که پروتون‌ها را مصرف می‌کنند مسئول افزایش pH خاک هستند. در تمامی تیمارها pH خاک در سه هفته اول نسبت به آغاز دوره غرقاب افزایش یافت. این افزایش در pH را می‌توان به انحلال کاهشی کانی‌های اکسید آهن مانند فری‌هیدریت و گئوتیت مرتبط دانست که سبب آزادسازی آهن دو ظرفیتی و مصرف پروتون‌ها می‌شوند (Gotoh and Patrick, 1973). مقدار pH خاک در هفته ۴ام کاهش پیدا کرد که احتمالاً به دلیل تجمع کربن دی‌اکسید است. از هفته ۴ام تا پایان دوره غرقاب pH افزایش یافت. (Kashem and Singh, 2001) نیز گزارش کردند که کاهش آهسته و تدریجی در Eh و افزایش در pH تحت شرایط غرقاب به مصرف یون هیدروژن و تخلیه اکسیژن به دلیل تنفس بی‌هوازی میکروبی و تخمیر مواد آلی مرتبط است. به دنبال آزادسازی کربن دی‌اکسید به درون محلول خاک H_2CO_3 تشکیل می‌شود که نقش مهمی در بافر کردن pH خاک ایفا می‌کند (Chen et al., 2016). در دوره زهکشی با ورود اکسیژن به خاک در نتیجه اکسایش دوباره ترکیب‌های کاهش یافته و آزاد شدن پروتون‌ها، pH کاهش می‌یابد. به طور کلی در این پژوهش، در طول فاز غرقاب مقدار pH افزایش و به سمت خنثی میل کرد و در طی دوره زهکشی به تدریج کاهش و پس از ۲۰ روز زهکشی به مقدار کمی بیش‌تر از pH اولیه خاک در آغاز انکوباسیون رسید. نتایج مشابهی توسط (Wang et al., 2019) و (Fulda et al., 2013) گزارش شده است.

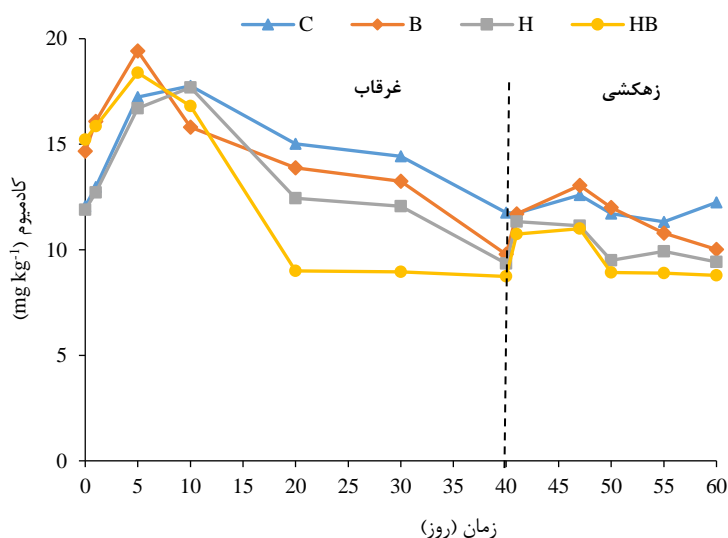
کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در تمامی تیمارها تا روز ۵ام دوره غرقاب به طور قابل توجهی افزایش یافت که این افزایش در تیمارهای B و HB نسبت به دو تیمار دیگر به طور معنی‌داری بیشتر بود، اگر چه اختلاف معنی‌داری بین این دو تیمار مشاهده نشد ($p < 0.05$) (شکل ۲). کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در دو تیمار B و HB از روز ۵ام دوره انکوباسیون تا پایان دوره غرقاب روند کاهشی داشت در حالی که در دو تیمار C و H این روند کاهشی از روز ۱۰ام دوره انکوباسیون شروع و تا پایان دوره غرقاب ادامه داشت. دلایل مختلفی سبب ناپویا شدن کادمیوم در شرایط غرقاب می‌شوند. در شرایط هوازی، آهن و منگنز به شکل‌های اکسید شده وجود دارند که بسیار کم محلول هستند و می‌توانند کادمیوم را ناپویا کنند. شرایط غرقاب سبب کاهش اکسیدهای آهن و منگنز می‌شود و پویایی کادمیوم خاک را افزایش می‌دهد با این حال غرقاب طولانی مدت ممکن است سبب ناپویا شدن کادمیوم به سبب جذب دوباره یا رسوب آن

شود (Charlatchka and Cambier, 2000). تشکیل ترکیب‌های نامحلول با سولفید به عنوان نمونه کادمیوم سولفید نیز می‌تواند در شرایط غرقاب سبب ناپویاسازی کادمیوم شود (Rinklebe et al., 2016). (Bolan et al., 2013) گزارش کردند که کادمیوم سولفید می‌تواند شکل غالب کادمیوم در خاک‌های اسیدی غرقابی باشد. از سوی دیگر کادمیوم ممکن است با سولفید آهن (FeS) هم‌رسوبی دهد یا در شرایط غرقاب جایگزین Fe در FeS شود. تغییرات در غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید، صرف نظر از فرآیندهای کاهش و اکسایش با تغییرات pH نیز مرتبط است. بررسی‌ها نشان داده است که کاهش pH به مقدار یک واحد، حلالیت کادمیوم را ۳ تا ۴ برابر افزایش می‌دهد که نشان‌دهنده این است که حلالیت کادمیوم در خاک‌های شالیزاری یک مکانیسم وابسته به pH است (Smolders et al., 2013). (Wang et al., 2019) نیز گزارش کردند که pH خاک تاثیر قابل توجهی بر جذب سطحی کادمیوم دارد زیرا H^+ یک کاتیون رقابت کننده‌ی عمده برای جذب کادمیوم توسط مواد آلی یا اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز محسوب می‌شود به طوری که یک واحد افزایش در pH سبب افزایش ۳ تا ۵ برابری جذب سطحی کادمیوم توسط خاک می‌شود.

الف



شکل ۱. تغییرات pH (الف) و Eh (ب) در طول دوره غرقاب و زهکشی



شکل ۲. تغییرات غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در طول دوره غرقاب و زهکشی

اعمال تیمارها غلظت کادمیوم خاک را تغییر داد به طوری که افزودن B، H و HB غلظت کادمیوم را در پایان دوره غرقاب (۴۰ روز) به ترتیب ۱۶/۸، ۲۰/۵ و ۲۵/۷ درصد در مقایسه با تیمار شاهد کاهش دادند ($p < 0.05$). همان‌طور که ملاحظه می‌شود بیشترین مقدار کاهش کادمیوم در انتهای دوره غرقاب و زهکشی مربوط به تیمار HB بود که با تیمار شاهد اختلاف آماری معنی‌داری داشت ($p < 0.05$). این نتایج



با این واقعیت که مواد آلی و اکسیدهای آهن جاذب‌های کارآمدی برای جذب سطحی کادمیوم هستند مطابقت دارد (Smolders et al., 2013). در واقع افزایش جذب سطحی کادمیوم با افزایش pH خاک در دوره غرقاب به سبب کاهش رقابت H^+ با کادمیوم برای مکان‌های پیوندی و افزایش بار منفی در سطح بیوچار و هماتیت است. علاوه بر این، بیوچار می‌تواند ظرفیت جذب سطحی کادمیوم بر روی سطوح کانی‌های خاک را افزایش دهد و کمپلکس‌های پایدار را با مواد هیومیکی ایجاد نماید (Chen et al., 2016). پس از شروع دوره غرقاب غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید به مقدار کمی افزایش پیدا کرد. به طوری که در تیمارهای B و HB پس از گذشت ۵ روز و در تیمارهای C و H پس از گذشت ۱۰ روز به بیش‌ترین مقدار در کل دوره انکوباسیون رسید. افزایش اولیه کادمیوم را می‌توان به انحلال کاهشی فازهای جاذب اکسی‌هیدروکسیدهای آهن ۳ و منگنز ۳ و ۴ ظرفیتی به دنبال کاهش Eh نسبت داد که سبب افزایش مقدار کاتیون‌های ۲ ظرفیتی محلول که توان رقابت با کادمیوم برای جذب روی سطوح مکان‌های جذبی را دارند می‌شود (Huang et al., 2013; Shaheen et al., 2013) و بنابراین سبب آزاد سازی کادمیوم پیوند یافته به درون محلول خاک و افزایش غلظت آن می‌شود (Yan et al., 2019; Wu et al., 2016; al., 2021). از آن‌جا که کاهش آهن فریک در pH ۶ تا ۷ در Eh صفر تا ۱۰۰ میلی‌ولت اتفاق می‌افتد (Yan et al., 2021) بنابراین به نظر می‌رسد در این پژوهش Eh در روزهای آغاز غرقاب به مقدار مناسب برای کاهش کانی‌های آهن فریک رسیده است و احتمال کاهش آهن سه ظرفیتی در دوره کوتاه مدت غرقاب (۵ روز) وجود دارد.

با ادامه شرایط غرقاب غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در تمامی تیمارها کاهش یافت که این کاهش در تیمار HB پس از گذشت ۱۰ روز از غرقاب نسبت به سایر تیمارها شدت بیشتری داشت و پس از آن تا انتهای دوره غرقاب روند کاهشی اندکی را نشان داد و در انتهای دوره غرقاب به کمترین مقدار ($8/73$ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در طول دوره انکوباسیون رسید. غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در تیمارهای H و B نیز پس از گذشت ۱۰ روز از شروع دوره غرقاب نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. همان‌طور که در شکل ۱ -الف مشاهده می‌شود پس از گذشت ۱۰ روز از شروع غرقاب pH خاک در این دو تیمار افزایش یافت. با توجه به این که جذب کادمیوم در اکسیدهای آهن به شدت وابسته به pH است (Liang et al., 2018) بنابراین با افزایش pH غلظت کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید به شدت کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش pH خاک تشکیل کادمیوم هیدروکسید سبب کاهش تحرک آن می‌شود (Gong et al., 2021). در تیمار B نیز تشکیل $CdCO_3$ به دنبال تولید CO_2 طی فرایند معدنی شدن بیوچار می‌تواند سبب کاهش غلظت کادمیوم در طول دوره غرقاب شود (Chen et al., 2016).

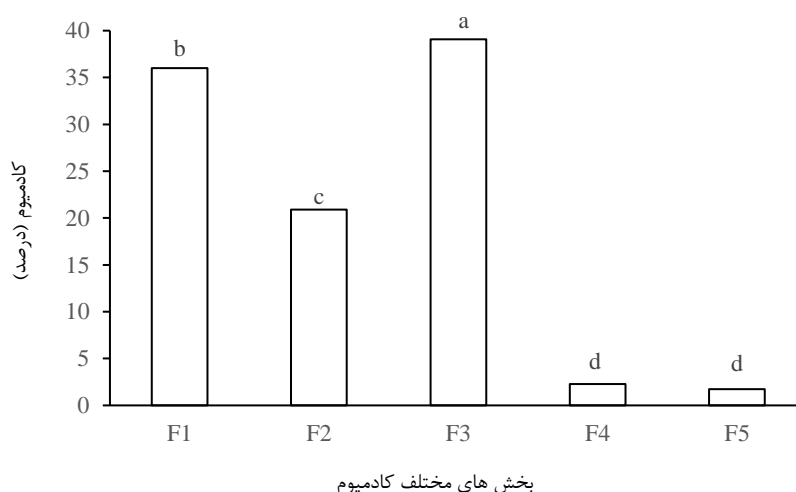
با شروع دوره زهکشی و پس از گذشت یک روز مقدار کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در تیمارهای B، H و HB افزایش معنی‌داری پیدا کرد ($p < 0.05$) و تا روز ۷ ام زهکشی این روند افزایشی در تیمارهای B و HB با شیب ملایم‌تری ادامه پیدا کرد و سپس تا پایان دوره زهکشی روند کاهشی داشت. مقدار کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید در تیمار C نیز تا روز ۷ ام روند مشابهی با سایر تیمارها نشان داد اما مقدار آن در انتهای دوره زهکشی به بیش‌تر از پایان دوره غرقاب رسید، اگرچه این افزایش معنی‌دار نبود ($p > 0.05$) (شکل ۲). کاهش غلظت کادمیوم در تیمارهای B، H و HB در مقایسه با تیمار شاهد در پایان دوره زهکشی (۶۰ روز) به ترتیب $18/2$ ، $23/1$ و $28/2$ درصد بود که این کاهش معنی‌دار بود ($p < 0.05$). افزایش کادمیوم در شروع دوره زهکشی می‌تواند به انحلال اکسایشی سولفیدهای کادمیوم مرتبط باشد (Fulda et al., 2013). (Khaokaew et al., 2011) نیز گزارش کردند که کادمیوم سولفید از ۳۰ درصد در یک خاک غرقاب به ۱۵ درصد هنگامی که خاک تا رسیدن به ظرفیت زراعی زهکشی شد کاهش یافت که بیانگر اکسایش سریع کادمیوم سولفید است. (Honma et al., 2016 a and b) گزارش کردند که زهکشی خاک شالیرازی تحت شرایط مزرعه سبب افزایش سریع غلظت کادمیوم می‌شود که بیانگر این است که تمام کانی‌های دارای کادمیوم که در شرایط غرقاب تشکیل شده‌اند در نتیجه افزایش Eh اکسید شده و کادمیوم به سرعت آزاد می‌شود. نتایج مشابهی نیز توسط (El-Naggar et al., 2018) گزارش شده است. علی‌رغم افزایش غلظت کادمیوم در دوره زهکشی نسبت به دوره غرقاب، در تمامی تیمارها غلظت کادمیوم در انتهای دوره زهکشی کم‌تر از آغاز دوره غرقاب بود که ممکن است به دلیل جذب سطحی دوباره کادمیوم بر روی اکسیدهای آهن و منگنز که در مراحل اولیه زهکشی رسوب نموده‌اند باشد (Calmano et al., 1994). نتایج این پژوهش نشان داد که اصلاح‌کننده‌های خاک، در شرایط غرقابی نسبت به زهکشی در کاهش غلظت کادمیوم موثرتر عمل می‌کنند که با نتایج (Chen et al., 2016) مطابقت دارد.

بخش‌بندی کادمیوم

سه‌م بخش‌های مختلف کادمیوم در خاک آلوده (C_0) به صورت $F3 > F1 > F2 > F4 > F5$ بود (شکل ۳). بیش‌ترین مقدار کادمیوم در بخش اکسیدهای آهن و منگنز مشاهده شد. با توجه به بالا بودن آهن کل در خاک مورد مطالعه ($2/74$ درصد) بالا بودن کادمیوم در این

بخش دور از انتظار نیست. هم‌چنین در این تیمار مقدار کادمیوم در بخش کربناتی حدود ۲۰ درصد بود که با توجه به شباهت بسیار زیاد شعاع یونی کادمیوم (0.97 Å) و کلسیم (0.99 Å) و امکان جایگزینی هم‌شکل کادمیوم به جای کلسیم، اتصال کادمیوم به بخش کربناتی محتمل است (McBride et al., 1980).

بخش‌بندی کادمیوم خاک پس از اعمال تیمارهای مختلف پس از ۶۰ روز انکوباسیون (پس از گذراندن دوره غرقاب و زهکشی) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود در تیمار C₆₀ سهم بخش‌های مختلف کادمیوم به صورت F₃ > F₁ > F₂ > F₅ > F₄ بود. مقدار کادمیوم در بخش کربناتی این تیمار نسبت به تیمار C₀ کاهش و در بخش اکسیدهای آهن و منگنز و باقی‌مانده افزایش یافت. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که بخش کربناتی کادمیوم پایداری زیادی نداشته و کادمیوم در طول دوره انکوباسیون می‌تواند با کانی‌های آهن‌دار و کانی‌های رسی بدون آهن پیوند برقرار نماید (Yan et al., 2021). در تیمار H₆₀ ترتیب سهم کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک به صورت F₃ > F₁ > F₂ > F₄ > F₅ بود. اعمال این تیمار سبب افزایش قابل توجه کادمیوم در بخش اکسیدهای آهن و منگنز (۱۶ درصد) و کاهش کادمیوم در بخش محلول و تبادلی (۱۳/۳۵ درصد) نسبت به تیمار C₆₀ شد ($p < 0.05$).

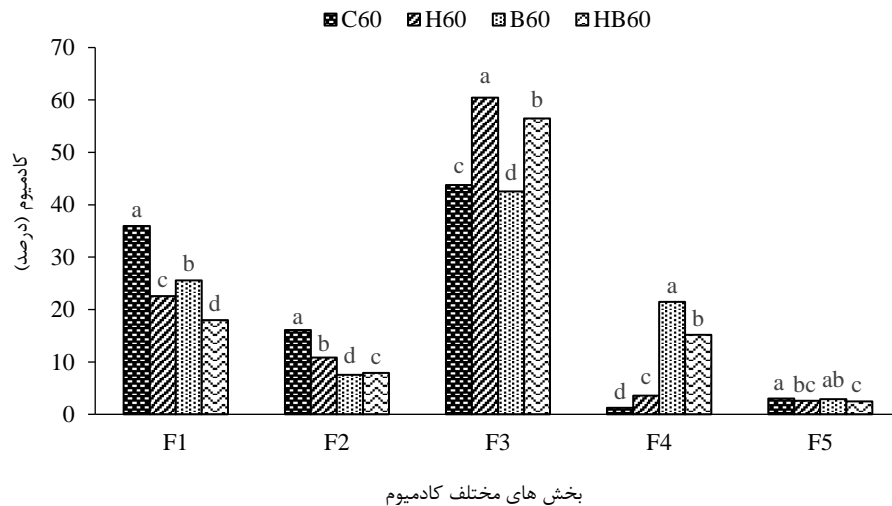


شکل ۳. بخش‌بندی کادمیوم در خاک آلوده (C₀). F₁: بخش محلول و تبادلی، F₂: بخش کربناتی، F₃: بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، F₄: بخش آلی، F₅: بخش باقی‌مانده

در تیمار B₆₀ افزایش معنی‌دار سهم کادمیوم در بخش آلی نسبت به تیمار C₆₀ مشاهده شد (۲۰/۲۱ درصد). هم‌چنین اعمال این تیمار سبب کاهش کادمیوم در بخش محلول و تبادلی (۱۰/۳۳ درصد) شد ($p < 0.05$). ترتیب سهم کادمیوم در این تیمار به صورت F₃ > F₁ > F₄ > F₂ > F₅ بود. (Hernandez-Soriano and Jimenez-Lopez, 2012) گزارش کردند که افزودن مواد آلی بدون توجه به شرایط رطوبتی سبب کاهش شدید فراهمی کادمیوم می‌شود. این کاهش را می‌توان به ویژگی‌های خاک و میل ترکیبی کادمیوم برای گروه‌های عاملی مختلف موجود در مواد آلی افزوده شده به خاک مرتبط دانست. (Chen et al., 2016) گزارش کردند که اعمال تیمار پیت به عنوان ماده آلی به خاک آلوده به کادمیوم سبب کاهش کادمیوم در بخش محلول و تبادلی از طریق افزایش جذب سطحی کادمیوم خاک با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون کادمیوم می‌شود. (Qin et al., 2006) نیز مشاهده کردند که فلزها کمپلکس‌های درون کره‌ای را با گروه‌های کربوکسیل پیت تشکیل می‌دهند. در این پژوهش تیمار B سبب کاهش سهم کادمیوم بخش کربناتی و افزایش سهم آن در بخش آلی شد که با نتایج (Chen et al., 2016) مطابقت دارد. (Liu et al., 2009) نیز گزارش کردند که پس از افزودن کمپوست به خاک، مقدار کادمیوم قابل تبادل کاهش و کادمیوم پیوند یافته با مواد آلی افزایش می‌یابد.

در تیمار HB₆₀ ترتیب سهم کادمیوم مشابه تیمار B₆₀ بود. اعمال این تیمار سبب کاهش کادمیوم در بخش محلول و تبادلی (۱۷/۹ درصد)، افزایش قابل توجه بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۱۲/۷ درصد) و بخش پیوند یافته با مواد آلی (۱۳/۹۶ درصد) شد ($p < 0.05$). در واقع در مرحله زهکشی و قرار گرفتن خاک در معرض اکسیژن، آهن ۲ ظرفیتی ناشی از انحلال کاهشی اکسی‌هیدروکسی‌های آهن در شرایط غرقاب، اکسید شده و سبب تشکیل کانی‌های آهن جدید (به طور کلی مخلوطی از گئوتیت و فری‌هیدریت) می‌شود

Cooper et al., 2006) که این فرآیند می‌تواند سبب به دام افتادن فلزهایی مانند کادمیوم در کانی‌های آهن تازه تشکیل شده و افزایش سهم این بخش شود. در این پژوهش بخش‌بندی کادمیوم تحت تاثیر شرایط غرقاب و زهکشی و همچنین افزودن اصلاح کننده‌ها قرار گرفت که با نتایج (Yan et al., 2021) مطابقت دارد.



شکل ۴. تغییرات بخش‌بندی کادمیوم در خاک‌های تیمار شده پس از ۶۰ روز انکوباسیون. F1: بخش محلول و تبادل، F2: بخش کربناتی، F3: بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، F4: بخش آلی، F5: بخش باقی‌مانده. C₆₀: شاهد، H₆₀: تیمار هماتیت، B₆₀: تیمار بیوجار، HB₆₀: تیمار بیوجار + هماتیت. در تمامی تیمارها بخش‌های مختلف کادمیوم به صورت جداگانه آنالیز شده‌اند.

نتیجه‌گیری

فراهمی کادمیوم در خاک آلوده تحت تاثیر تغییرات شرایط رطوبتی خاک و اعمال تیمارهای اصلاحی قرار می‌گیرد. به طور کلی کاربرد بیوجار، هماتیت و کاربرد هم‌زمان آنها در شرایط غرقاب سبب کاهش کادمیوم قابل عصاره‌گیری با کلسیم کلرید شد و با شروع دوره زهکشی غلظت کادمیوم دوباره افزایش یافت. با این حال در پایان دوره زهکشی در هیچ کدام از تیمارها، غلظت کادمیوم به مقدار اولیه آن در آغاز دوره انکوباسیون نرسید. با توجه به این که برداشت برنج در اراضی شالیزاری در دوره زهکشی صورت می‌گیرد، در صورت عدم کاربرد تیمارهای اصلاحی به سبب افزایش غلظت کادمیوم در این دوره می‌تواند توسط گیاه جذب و وارد چرخه غذایی می‌شود. علاوه بر این بررسی بخش‌بندی کادمیوم در خاک در پایان دوره زهکشی نشان داد که کاربرد بیوجار و هماتیت سبب کاهش کادمیوم در بخش محلول و تبادل و به ترتیب افزایش آن در بخش آلی و اکسیدهای آهن و منگنز شد. همچنین کاربرد هم‌زمان این تیمارها سبب کاهش بیشتر کادمیوم در بخش محلول و تبادل در مقایسه با سایر تیمارها شد. بنابراین با توجه به مصرف کودهای فسفردار در اراضی شالیزاری و پتانسیل آلودگی خاک به کادمیوم در دراز مدت، کاربرد این مواد اصلاحی می‌تواند در کاهش فراهمی کادمیوم خاک و کاهش جذب آن توسط گیاه برنج موثر باشد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Arao, T., Kawasaki, A., Baba, K., Mori, S., & Matsumoto, S. (2009). Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. *Environmental Science & Technology*, 43(24), 9361–9367. <https://doi.org/10.1021/es9022738>.
- Bolan, N. S., Makino, T., Kunhikrishnan, A., Kim, P. J., Ishikawa, S., Murakami, M., Naidu, R., & Kirkham, M. B. (2013). Cadmium contamination and its risk management in rice ecosystems. *Advances in Agronomy*, 119, 183–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407247-3.00004-4>.

- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P.V., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., & Campbell, K. (2009). Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44, 15–23. doi: 10.1021/es9026248
- Calmano, W.; Förstner, U., & Hong, J. (1994). Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River. In Alpers, C. N., & Blowes, D. W (Eds.), In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (ACS Symposium Series (pp. 298-321). Washington, DC: American Chemical Society.
- Charlatchka, R., & Cambier, P. (2000). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 118, 143–168. <https://doi.org/10.1023/A:1005195920876>.
- Chen, Y., Xie, T., Liang, Q., Liu, M., Zhao, M., Wang, M., & Wang, G. (2016). Effectiveness of lime and peat applications on cadmium availability in a paddy soil under various moisture regimes. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 7757–7766. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5930-4>.
- Cooper, D. C., Picardal, F. F., & Coby, A. J. (2006). Interactions between microbial iron reduction and metal geochemistry: effect of redox cycling on transition metal speciation in iron bearing sediments. *Environmental Science & Technology*, 1884-1891. doi: 10.1021/es051778t.
- Cui, H., Zhang, X., Wu, Q., Zhang, S., Xu, L., Zhou, J., Zheng, X., & Zhou, J. (2020). Hematite enhances the immobilization of copper, cadmium and phosphorus in soil amended with hydroxyapatite under flooded conditions. *Science of The Total Environment*, 708, 134590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134590>.
- El-Naggar, A., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., & Rinklebe, J. (2018). Biochar affects the dissolved and colloidal concentrations of Cd, Cu, Ni, and Zn and their phytoavailability and potential mobility in a mining soil under dynamic redox-conditions. *Science of The Total Environment*, 624, 1059–1071. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.190.
- Fulda, B., Voegelin, A., & Kretzschmar, R. (2013). Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper. *Science of The Total Environment*, 47, 12775–12783. <https://doi.org/10.1021/es401997d>.
- Furuya, M.; Hashimoto, Y.; & Yamaguchi, N. (2016). Time-course changes in speciation and solubility of cadmium in reduced and oxidized paddy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 80(4), 870-877. <https://doi.org/10.2136/sssaj2016.03.0062>.
- Gee, G.W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-Size Analysis. In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part1, Physical and Mineralogical Methods*, 2nd Edition. Madison. WI. ASA. SSSA.
- Gong, L., Wang, J., Abbas, T., Zhang, Q., Cai, M., Tahir, M., Wu, D., & Di, H. (2021). Immobilization of exchangeable Cd in soil using mixed amendment and its effect on soil microbial communities under paddy upland rotation system. *Chemosphere*, 262, 127828. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127828>.
- Gotoh, S., & Patrick, W. H. (1973). Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 38, 66-71. <https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800010024x>.
- Guo, X., Wei, Z., Penn, C., Xu, T., & Wu, Q. (2013). Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil. *Soil Science Society of America Journal*, 77, 432–441. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0371>.
- Hernandez-Soriano, M. C., & Jimenez-Lopez, J. C. (2012). Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Science of The Total Environment*, 423, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.033>.
- Honma, T., Ohba, H., Kaneko, A., Nakamura, K., Makino, T., & Katou, H. (2016a). Effects of soil amendments on arsenic and cadmium uptake by rice plants (*Oryza sativa L. cv. Koshihikari*) under different water management practices. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62, 349-356. <https://doi.org/10.1080/00380768.2016.1196569>.
- Honma, T., Ohba, H., Kaneko, A., Makino, T., Nakamura, K., & Katou, H. (2016b). Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains. *Environmental Science & Technology*, 50, 4178-4185. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05424>.
- Huang, J. H.; Wang, S. L.; Lin, J. H.; Chen, Y. M.; & Wang, M. K. (2013). Dynamics of cadmium concentration in contaminated rice paddy soils with submerging time. *Paddy and Water Environment*, 11(1-4), 483–491. <https://doi.org/10.1007/s10333-012-0339-x>.



- Inahara, M., Y. Ogawa & Azuma, H. (2007). Countermeasure by means of flooding in latter growth stage to restrain cadmium uptake by lowland rice. *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition*, 78, 149–155. doi: 10.20710/dojo.78.2_149.
- Kashem, M. A., & Singh, B. R. (2001). Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61, 247–255. doi: 10.1023/A:1013762204510.
- Khaokaew, S., Chaney, R. L., Landrot, G., Ginder-Vogel, M., & Sparks, D. L. (2011). Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions. *Environmental Science & Technology*, 45(10), 4249–4255. doi: 10.1021/es103971y.
- Kumar, R., Sharma, P., Sharma, P. K., Rose, P. K., Singh, R. K., Kumar, N., Sahoo, P. K., Maity, J. P., Ghosh, A., Kumar, M., Bhattacharya, P., & Pandey, A. (2023). Rice husk biochar - A novel engineered bio-based material for transforming groundwater-mediated fluoride cycling in natural environments. *Journal of Environmental Management*, 343(1), 118222. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118222.
- Li, Z., Liang, Y., Hu, H., Shaheen, S. M., Zhong, H., Tack, F. M. G., Wu, M., Li Y. F., Gao, Yuxi., Rinklebe, J., & Zhao, J. (2021). Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety. *Environment International*, 156, 106749. doi: 10.1016/j.envint.2021.106749.
- Liang, Y., Tian, L., Lu, Y., Peng, L., Wang, P., Lin, J., Cheng, T., Dang, Z., & Shi, Z. (2018). Kinetics of Cd(II) adsorption and desorption ferrihydrite: experiments and modeling. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20, 934–942. <https://doi.org/10.1039/C8EM00068A>.
- Lin, J., He, F., Owens, G., & Chen, Z. (2021). How do phytogenic iron oxide nanoparticles drive redox reactions to reduce cadmium availability in a flooded paddy soil? *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123736. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123736.
- Liu, L., Chen, H., Cai, P., Liang, W., & Huang, Q. (2009). Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.004>.
- McBride, M. B. (1980). Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 26–28. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400010006x>.
- McGrath, S. P., & Cegarra, J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage-sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43 (2), 313–321. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00139.x>.
- Muehe, E. M., Obst, M., Hitchcock, A., Tylliszczak, T., Behrens, S., Schröder, C., Byrne, J. M., Michel, F. M., Krämer, U., & Kappler, A. (2013). Fate of Cd during microbial Fe(III) mineral reduction by a novel and Cd-tolerant *Geobacter* species. *Environmental Science & Technology*, 47, 14099–14109. doi: 10.1021/es403365w.
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. In: A. L. Page et al (eds.), *Methods of Soil Analysis* (pp. 539–579). Madison, WI. ASA. SSSA.
- Qin, F., Wen, B., Shang, X., Xie, Y., Liu, T., Zhang, S., & Khan, S. U. (2006). Mechanism of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*, 144, 669–680. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.036>.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R., & Lehmann, J. (2012). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48, 271–284. Doi: 10.1007/s00374-011-0624-7.
- Richards, L. A. (1969). *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. US Salinity Laboratory Staff, Agricultural Handbook, No. 60. USA. USDA.
- Rinklebe, J., Shaheen, S. M., & Yu, K. (2016). Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under predefined redox conditions in different rice paddy soils originating from the USA and Asia. *Geoderma*, 270, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.10.011>.
- Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Frohne, T., White, J. R., & DeLaune, R. D. (2016). Redox effects on release kinetics of arsenic, cadmium, cobalt, and vanadium in Wax Lake Deltaic freshwater marsh soils. *Chemosphere*, 150, 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.043>.
- Smolders, E., & Mertens, J. (2013). Cadmium. In: B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability* (pp. 283–311). Netherlands, Dordrecht. Springer.
- Stanislawski-Glubiak, E., Korzeniowska, J., & Kocon, A. (2015). Effect of peat on the accumulation and translocation of heavy metals by maize grown in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4706–4714. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3706-x>.

- Sui, F. Q., Chang, J. D., Tang, Z., Liu, W. J., Huang, X. Y., & Zhao, F. J. (2018). Nramp5 expression and functionality likely explain higher cadmium uptake in rice than in wheat and maize. *Plant and Soil*, 433(1–2), 377–389. <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3849-5>.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- Van Loon, J. C., & Lichwa, L. (1973). A study of the atomic absorption determination of some important heavy metals in fertilizers and domestic sewage plant sludges. *Environmental Letters*, 3, 1–8. <https://doi.org/10.1080/00139307309435477>.
- Wang, F., Zhang, Y., Wu, T., Wu, L., Shi, G., & An, Y. (2023). The high-dimensional geographic dataset revealed significant differences in the migration ability of cadmium from various sources in paddy fields. *Scientific Reports*, 13, 1589. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28812-9>.
- Wang, J., Wang, P. M., Gu, Y., Kopittke, P. M., Zhao, F. J., & Wang, P. (2019). Iron-manganese (oxyhydro)oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems. *Environmental Science & Technology*, 53(5), 2500–2508. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06863>.
- Wu, C., Shi, L., Xue, S., Li, W., Jiang, X., Rajendran, M., & Qian, Z. (2019). Effect of sulfur iron modified biochar on the available cadmium and bacterial community structure in contaminated soils. *Science of The Total Environment*, 647, 1158–1168. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.087.
- Yan, J., Fischel, M., Chen, H., Siebecker, M. G., Wang, P., Zhao, F. J., & Sparks, D. L. (2021). Cadmium speciation and release kinetics in a paddy soil as affected by soil amendments and flooding-draining cycle. *Environmental Pollution*, 268(B), 115944. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115944>.
- Yuan, C., Li, F., Cao, W., Yang, Z., Hu, M., & Sun, W. (2019). Cadmium solubility in paddy soil amended with organic matter, sulfate, and iron oxide in alternative watering conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120672. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.065>.
- Yuan, C., Liu, T., Li, F., Liu, C., Yu, H., Sun, W., & Huang, W. (2018). Microbial iron reduction as a method for immobilization of a low concentration of dissolved cadmium. *Journal of Environmental Management*, 217, 747–753. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.023>.
- Yuan, C., Mosley, L. M., Fitzpatrick, R., & Marschner, P. (2016). Organic matter addition can prevent acidification during oxidation of sandy hypersulfidic and hyposulfidic material: effect of application form, rate and C/N ratio. *Geoderma*, 276, 26–32. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.04.025.
- Zou, M., Zhou, S., Zhou, Y., Jia, Z., Guo, T., & Wang, J. (2021). Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review. *Environmental Pollution*, 280, 116965. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116965>.



The effect of biochar and hematite on cadmium availability in a paddy soil under flooded and drained conditions

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Cadmium (Cd) pollution in soil due to the use of phosphorus chemical fertilizers has become an important environmental challenge. Cadmium in the soil is related to different geochemical phases and its distribution among different chemical fractions is affected Cd solubility, dynamics, and availability. Flooding and drainage cycles affect the biological and chemical characteristics of the soil in paddy fields and play an important role in Cd availability. The Cd uptake by the rice plant occurred in the grain-filling stage during the drainage period. If the application of the amendments leads to a decrease in Cd availability at this stage, it can be affected the reduction of Cd accumulation in the rice grain. Therefore, the present study was conducted to determine the effect of two different amendments on Cd availability during the flooding and drainage periods, as well as soil Cd fractions.

Material and Methods

In this study, the effect of biochar (B), hematite (H), and their simultaneous application (HB) on pH, Eh, and calcium chloride extractable Cd was investigated in a Cd-contaminated soil during a 60-day incubation period including flooding (40 days) and drainage (20 days). The experiment was established in a completely randomized design with a factorial arrangement. Experiment factors were including amendments in 4 levels (control, soil + 10g kg⁻¹ biochar, soil +10g kg⁻¹ hematite, and soil +5g kg⁻¹ biochar +5g kg⁻¹ hematite) and sampling time in 9 levels (0, 1, 5, 10, 30, 40, 41, 47, 50, 55 and 60 days). Also, Cd fractionation was studied to investigate the effect of amendments on the Cd distribution in different soil fractions at the end of the incubation period.

Results

In all treatments, the pH value increased from the beginning of the incubation up to the end of the flooding period and decreased with the beginning of the drainage period. The Eh value of the soil decreased from the beginning of the flooding and showed an increasing trend during the drainage period. Calcium chloride extractable Cd decreased during the flooding period, while at the beginning of the drainage increased with a slight slope and followed a decreasing trend up to the end of the drainage period. Cadmium concentration reduced at the end of the flooding period in the B, H and HB treatments compared to the control by 16.8%, 20.5%, and 25.7%, respectively. Also, the reduction in cadmium concentration compared to the control treatment at the end of the drainage period was 18.2, 23.1 and 28.2% respectively. Compared to the separate application of H and B, the simultaneous application of these treatments reduced the Cd availability by reducing the soluble and exchangeable fractions and increasing organic, iron, and manganese oxides fractions.

Conclusion

The Cd concentration in contaminated soil is affected by the changes in the soil moisture conditions and the application of amendments. The results indicated that the application of amendments can reduce cadmium availability in paddy fields during the drainage stage. Therefore, considering the use of phosphorus fertilizers in paddy fields caused the potential of soil Cd contamination in the long term, the use of these amendments can be effective to reduce the cadmium availability in the soil and reducing its accumulation by the rice plant in the drainage stage.

Keywords: Drainage, Flooding, Fractionation, Iron Oxide, Redox Potential.