Archive of SID

نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار
جلد نهم، شماره دوم، ۱۳۹۸
۱-۲۱
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2019.15244.1823

کاربرد بایوچار حاصل از لجن فاضلاب بر جزءبندی مس و روی در حضور کرم خاکی در خاک آلوده آهکی

فاطره کریمی[۱]، *قاسم رحیمی[۲] و ابوالفضل خادمی جلگه‌نژاد[۳]

[۱]دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه بوعلی‌سینا، [۲]دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه بوعلی‌سینا،
[۳]دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۶

چکیده

سابقه و هدف: فعالیت‌های انسانی از جمله استفاده از لجن فاضلاب به‌عنوان کود باعث تجمع بیش از حد فلزات سنگین در خاک می‌شود. تبدیل لجن فاضلاب به بایوچار یک روش بالقوه برای دفع آن و یک تکنولوژی مقرون به صرفه برای اصلاح خاک‌های آلوده به‌دلیل کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین شناخته شده است. همچنین بهره‌گیری از روش‌های زیستی مانند استفاده از موجودات خاک‌زی از جمله کرم‌های خاکی، روشی نو و امیدبخش برای بهسازی خاک‌های آلوده می‌باشد. مطالعات مختلفی در مورد اثر بایوچار و کرم خاکی بر جزءبندی فلزات سنگین انجام شده است ولی تاکنون در مورد کاربرد توأم بایوچار و کرم خاکی بر جزءبندی مس و روی گزارشی ارایه نشده است. بنابراین پژوهش حاضر با بررسی تأثیر تغییر دمای گرماکافت و میزان کاربرد بایوچار بر جزءبندی فلز مس و روی و جذب این فلزات توسط کرم خاکی دریک خاک آهکی آلوده طبیعی از زمین‌های اطراف معدن سرب و روی آهنگران انجام شد.

مواد و روش‌ها: آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در شرایط آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه بوعلی‌سینا همدان انجام شد. تیمار کرم خاکی گونه ایزینیا فتیدا (*Eisenia fetida*) در دو سطح (با و بدون کرم خاکی) و بایوچار تولید شده از لجن فاضلاب در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در سطح (۰ و دو، چهار و هشت درصد وزنی) به خاک آهکی آلوده اضافه گردید. در ظرف‌های مربوط به تیمار کرم خاکی ۱۲ عدد کرم خاکی به هر ظرف وارد شد و ظرف‌ها در یک محفظه اقلیمی با ۱۶ ساعت نور و هشت ساعت تاریکی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۴۲ روز نگه‌داری شدند. اندازه‌گیری اجزاء فلزات مس و روی خاک از روش عصاره‌گیری پی‌درپی استفاده شد.

یافته‌ها: مطابق با نتایج تجزیه واریانس، فعالیت کرم خاکی در خاک تیمار شده با بایوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس تأثیر معنی‌داری بر میزان فلز مس و روی در بخش تبادلی نداشت. در حالی‌که در خاک تیمار شده با

* مسئول مکاتبه: ghasemr@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

بایوچار تولید شده در دمای ٦٠٠ درجه سلسیوس موجب کاهش میزان مس و روی بخش تبادلی و افزایش میزان مس و روی در بخش باقی‌مانده گردید. افزایش میزان کاربرد بایوچار موجب کاهش معنی‌دار میزان مس و روی در بخش تبادلی گردید؛ به‌طوری‌که این کاهش در بایوچار تولید شده در دمای ٦٠٠ درجه سلسیوس بیش‌تر مشهود بود. بنابراین فعالیت کرم خاکی در سطح هشت درصد بایوچار تولید شده در دمای ٦٠٠ درجه سلسیوس موجب کاهش میزان مس بخش تبادلی از ۰/۳۳۱ به ۰/۲٥٦ میلی‌گرم بر کیلوگرم نسبت به تیمار عدم حضور کرم خاکی گردید. میزان روی تبادلی از ۱/۲٤ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/٥۷۹ و ۰/۲۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب در تیمار هشت درصد بایوچار تولید شده در دماهای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. به‌دلیل تحرک کم فلزات در خاک‌های تیمار شده با بایوچار، غلظت فلزات مس و روی در بدن کرم خاکی کاهش یافته و این روند در بایوچار تولید شده در دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بایوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به‌دلیل توانایی بالای جذب و کاهش غلظت این فلزات در بخش تبادلی بیش‌تر بود.

نتیجه‌گیری: فعالیت کرم‌های خاکی در خاک‌های تیمار شده با بایوچار می‌تواند موجب تغییر جزءبندی فلزات سنگین و در نتیجه تغییر شکل آن‌ها از بخش‌هایی با قابلیت دسترسی و تحرک بیش‌تر به بخش‌هایی با پایداری بیش‌تر و کم‌تحرک‌تر گردد.

واژه‌های کلیدی: دما، فلزات سنگین، کرم خاکی، گرماکافت، لجن فاضلاب

مقدمه

امروزه آلودگی خاک خطرات رو به رشدی برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست به‌دنبال دارد و این آلودگی به سبب حضور ترکیبات شیمیایی حاصل از فعالیت‌های بشر منجر به تغییرات نامتعادل در محیط طبیعی خاک می‌شود. فعالیت‌های انسانی مانند معدن‌کاری، ذوب‌کاری، آبیاری با فاضلاب، جمع‌آوری نامناسب ضایعات جامد صنعتی، آفت‌کش‌ها و همچنین استفاده از لجن فاضلاب به‌عنوان کود باعث تجمع بیش از حد فلزات سنگین در خاک می‌شود (۸). بنابراین فلزات سنگین به‌دلیل ماهیت سمی و غیرقابل تجزیه بودنشان، می‌توانند خطرات جبران‌ناپذیری بر سلامت انسان، کیفیت خاک و سیستم‌های زیست‌محیطی به دنبال داشته باشند (۸، ۱۹ و ۲۷). دفع و استفاده از لجن فاضلاب مانند ذخیره‌سازی یا سوزاندن لجن و همچنین استفاده مستقیم از آن در کشاورزی به‌عنوان یک معضل جدی شناخته شده است. بنابراین توسعه یک روش زیست‌محیطی و اقتصادی مناسب برای استفاده از لجن فاضلاب یک راهکار مهم اجتماعی به‌نظر می‌رسد (۸).

تبدیل لجن فاضلاب به بایوچار یک روش بالقوه برای دفع آن و یک تکنولوژی جایگزین مقرون به صرفه و مؤثر برای حذف پاتوژن‌ها، آلاینده‌ها و ترکیبات خطرناک موجود در لجن شناخته شده است (٦ و ۱۷). بایوچار یک محصول جانبی غنی از کربن است که بر اثر فرآیند گرماکافت زیست‌توده تحت شرایط بدون اکسیژن یا با مقادیر خیلی جزئی اکسیژن تولید می‌شود. خواص منحصر به فرد بایوچار شامل سطح ویژه، تخلخل، دارا بودن انواع مختلف گروه‌های عاملی و پتانسیل جذب آلاینده‌های آلی و فلزات

www.SID.ir

Archive of SID

سنگین موجب شده است تا نقش مهمی در کنترل آلاینده‌ها در محیط زیست داشته باشد (۸ و ۳۵). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کلیدی بایوچار عمدتاً متأثر از نوع ماده آلی انتخاب شده برای تولید آن و شرایط فرایند گرماکافت است. در میان شرایط گرماکافت، دما و مدت زمان گرمادهی، مهم‌تر از بقیه عوامل تولید بایوچار هستند (۲۰، ۲٦ و ٤١). دمای فرایند گرماکافت، تأثیر زیادی بر سطح ویژه، تخلخل و گروه‌های عاملی سطح بایوچار دارد. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که بایوچار تولید شده در دماهای بالا (به‌عنوان مثال، ۹۰۰ درجه سلسیوس) سطح ویژه بسیار بیش‌تری نسبت به بایوچار تولیدشده در دماهای پایین (به‌عنوان مثال، ٤۰۰ درجه سلسیوس) داشته است (۸). بایوچار با افزایش میزان ماده آلی، CEC خاک و در نتیجه ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزات سنگین می‌تواند منجر به کاهش قابلیت دسترسی فلزات سنگین خاک گردد (۱). از مهم‌ترین اهداف استفاده از تولید بایوچار تثبیت فلزات سنگین می‌باشد که هم باعث حاصلخیزی خاک و هم موجب اصلاح محیط زیست می‌گردد. اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین فقط به‌وسیله روش‌های استخراج یا تثبیت آلودگی امکان‌پذیر است. روش‌های استخراجی عموماً باعث تخریب خاک شده و بسیار پرهزینه است که کاربرد این روش‌ها را در مناطق وسیع آلوده محدود می‌کند (٤۰).

بهره‌گیری از روش‌های زیستی مانند استفاده از موجودات خاکزی از جمله کرم‌های خاکی، روشی نو و امیدبخش برای بهسازی خاک‌های آلوده می‌باشد. این روش با کم‌ترین دست‌خوردگی خاک قابل‌اجراست و به‌دلیل طبیعی بودن و سازگاری با محیط زیست اثرات جانبی خاصی ندارد. لی و همکاران (۲۰۱۰) و نانونی و همکاران (۲۰۱٤) گزارش کرد که کرم‌های خاکی می‌توانند در محیط‌های آلوده، فلزات سنگین را در بافت‌های بدنشان جمع‌آوری کنند (۲۳ و ۲۹). برای محیط‌های خاکی، کرم‌های خاکی یکی از موجودات زنده‌ای هستند که برای آزمون استاندارد سمیت خاک استفاده می‌شوند و برای ارزیابی فراهم زیستی فلزات مناسب هستند (۲۲ و ۳۳)

غلظت کل فلزات سنگین خاک که به‌عنوان معیاری برای تعیین آلودگی خاک استفاده می‌شود، اطلاعات دقیقی درمورد قابلیت دسترسی این عناصر برای جذب توسط موجودات زنده و پیش‌بینی انتقال این آلاینده‌ها به زنجیره غذایی در اختیار ما قرار نمی‌دهد، بنابراین ضروری است که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک به‌منظور درک بهتر سرنوشت این فلزات در این سیستم مشخص شود. جزبندی فلزات سنگین در میان اجزای خاک یکی از عوامل مهم تأثیرگذار و نشان‌دهنده تحرک و جذب فلزات توسط موجودات زنده خاک می‌باشد. بنابراین روش جزبندی پی در پی[1]، یک رویکرد قابل‌توجه به‌منظور تعیین قابلیت دسترسی و سمیت فلزات سنگین و ارزیابی توزیع مجدد فلزات به شکل‌های شیمیایی مختلف موجود در خاک می‌باشد (۲۹).

کاربرد بایوچار ممکن است موجب تغییر در خواص فیزیکی، شیمیایی و در نتیجه جزبندی فلزات سنگین خاک گردد و همچنین انتقال، تغییر شکل و سمیت بیولوژیکی فلزات را تحت‌تأثیر قرار دهد (۲۱). در مورد اثرات متقابل بایوچار بر تغییر شکل و تجمع آلاینده‌های آلی توسط کرم‌های خاکی در خاک (١٦) و تأثیر بایوچار بر جمعیت کرم‌های خاکی (۳۸) گزارش‌هایی منتشر شده است. به‌طوری‌که گیو و همکاران (١٦) به اهمیت کرم‌های خاکی در ارزیابی اثرات بایوچار بر بهبود خاک تاکید می‌کنند و نشان

1- Sequential extraction

www.SID.ir

Archive of SID

دادند که کاربرد بایوچار به‌میزان کم‌تر از ۱ درصد موجب جذب آلاینده‌های آلی گردید ولی بر تجمع زیستی این آلاینده‌ها توسط کرم خاکی تأثیر معنی‌داری نداشته است. از طرفی اثرات منفی کوتاه مدت بایوچار بر جمعیت کرم‌های خاکی می‌تواند با گذشت زمان کاهش یابد (۳۸). تاکنون پژوهش‌هایی در مورد کابرد توأم بایوچار و کرم خاکی بر جزبندی و توزیع مجدد فلزات سنگین به‌ویژه در خاک‌های آهکی کم‌تر انجام شده است. بنابراین بخش‌بندی فلزات مس و روی تحت‌تأثیر کاربرد بایوچار و جذب این فلزات توسط کرم‌های خاکی به‌منظور ارزیابی امکان استفاده هم‌زمان بایوچار و کرم خاکی برای تسهیل غیرمتحرک کردن این فلزات مورد بررسی قرار گرفتند. هدف از انجام این پژوهش بخش‌بندی فلزاتی مانند مس و روی تحت‌تأثیر مصرف توام کرم خاکی و بایوچار مشتق شده از گرماکافت لجن فاضلاب در دو دمای مختلف و جذب این فلزات توسط کرم خاکی در خاک آهکی آلوده معدن سرب آهنگران واقع در استان همدان شهرستان ملایر بود.

مواد و روش‌ها

این پژوهش بر روی یک خاک آلوده طبیعی که از زمین‌های اطراف معدن سرب و روی آهنگران گردآوری شده بود، انجام شد. معدن سرمک اهنگران در ۲۶ کیلومتری شهرستان ملایر به‌سمت اراک در استان همدان، به‌ترتیب با طول و عرض جغرافیایی ″۴۴ ′۵۹ °۴۸ و ″۲۰ ′۱۰ °۳۴ واقع شده است. نمونه خاک مورد مطالعه از عمق ۲۵-۰ سانتی‌متری جمع‌آوری و بعد از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آماده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مانند بافت به روش هیدرومتری (۱۱)، pH و EC با نسبت ۱:۵ خاک به آب، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک اندازه‌گیری شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آمده است.

لجن فاضلاب جهت تهیه بایوچار از شهرک صنعتی بوعلی همدان جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در آزمایشگاه هوا خشک و از الک دو میلی‌متری عبور داده شد و گرماکافت در کوره حرارتی در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. برای حفظ فضای بدون اکسیژن گاز نیتروژن، با سرعت جریان ۱۰۰۰ میلی‌متر بر دقیقه از محفظه داخلی کوره عبور داده شد. برای اطمینان از عدم وجود اکسیژن قبل از روشن شدن دستگاه جریان گاز حامل برقرار گردید. به این منظور رآکتور تهیه بایوچار طراحی و در داخل کوره الکتریکی قرار گرفت، رآکتور دارای یک ورودی گاز و یک خروجی برای فاز گاز و مایع تولیدی بود (شکل ۱). نرخ افزایش دمای گرماکافت ۲۵ درجه سلسیوس بر دقیقه بود. پس از رسیدن به دمای موردنظر، نمونه در کوره به‌مدت ۱۸۰ دقیقه (زمان ماند) نگه داشته شد. بعد از آن دستگاه خاموش و پس از تبادل حرارتی کوره با محیط و رسیدن دمای آن به زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس، بایوچار از کوره خارج شد و در نهایت بایوچار تولید شده جهت انجام آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۱- دستگاه تهیه بایوچارها.

Figure 1. Biochars production instrument.

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی لجن و بایوچار تولید شده در دو دمای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس در جدول ۲ آورده شده است. برای انجام آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی، ابتدا لجن فاضلاب و بایوچارها از الک دو میلی‌متری عبور داده شد (۱۲) سپس برخی ویژگی‌های آن مانند pH و EC از نسبت ۱:۵ بایوچار (لجن) به آب استفاده شد. آن‌گاه نمونه تکان داده شده و پس از ٢٤ ساعت، مقدار pH و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) قرائت گردیدند (۲۹)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، به روش استات آمونیوم اصلاح شده یک مولار (pH=7) اندازه‌گیری گردید (۱۲). کربن، نیتروژن و هیدروژن به روش سوزاندن خشک با دستگاه CHNSO Analyzer اندازه‌گیری شدند. عصاره‌گیری از خاکستر با اسید کلریدریک ۲ مولار صورت گرفت. برای تعیین میزان خاکستر بایوچار، مقدار مشخصی از آن را وزن کرده و سپس به‌مدت ۳ ساعت تحت دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس با استفاده از رابطه ذیل محتوای خاکستر حاصل شد (٤).

$$\text{محتوی خاکستر (درصد)} = \frac{\text{وزن خاکستر (گرم)}}{\text{وزن خشک بایوچار (گرم)}}$$

این آزمایش در ظروف پلاستیکی به ابعاد (۱۷×۱۳×۱۸ سانتی‌متر) به‌صورت فاکتوریل و طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در شرایط محیطی آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه بوعلی‌سینا همدان انجام شد. تیمار کرم خاکی گونه ایزینیا فتیدا در دو سطح (با و بدون کرم خاکی) و بایوچار تولید شده از لجن فاضلاب در دو دمای مختلف ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس (۱۸) در چهار سطح (صفر، دو، چهار و هشت درصد وزنی) به خاک آلوده اضافه گردید. ۵۰۰ گرم از خاک هوا خشک در هر ظرف قرار داده شد و تیمارهای بایوچار براساس سطوح تیماری اعمال گردید. سپس در ظرف‌های مربوط به تیمار کرم خاکی

www.SID.ir

Archive of SID

۱۲ عدد کرم خاکی به هر ظرف وارد شد. ظرف‌های آزمایش با یک درپوش سوراخ‌دار به‌منظور محدود کردن تلفات آب ناشی از تبخیر پوشانده و در یک محفظه اقلیمی با ۱۶ ساعت نور و هشت ساعت تاریکی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگه‌داری شد. در طول اجرای آزمایش، کرم‌های خاکی مرده به‌منظور جلوگیری از اثر آن‌ها بر روی کرم‌های دیگر حذف شدند. پس از گذشت ٤٢ روز از شروع آزمایش، تمام کرم‌های باقی‌مانده برای آنالیز فلز مس و روی برداشت شدند. پس از حذف کرم‌های خاکی، هر نمونه خاک پس از هوا خشک شدن و گذراندن از الک دو میلی‌متری، به‌منظور تعیین جزبندی فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفتند. در این پژوهش، فلزات یاد شده به بخش‌های محلول و تبادلی، آلی و کربناتی و باقی‌مانده جزبندی شدند. برای بررسی جزبندی فلزات مس و روی از روش عصاره‌گیری پی‌درپی اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) استفاده شد. غلظت فلزات مس و روی توسط دستگاه جذب اتمی مدل ۲۲۰ واریان (220 Varian Spectra AA) اندازه‌گیری شدند (٣٤). غلظت کل فلزات سنگین و قابل‌استخراج با عصاره‌گیری پی‌درپی در نمونه خاک، لجن فاضلاب و بایوچارها قبل از شروع آزمایش نیز در جدول ۳ آورده شده است. داده‌ها با نرم‌افزار آماری SPSS و MSTATC تجزیه آماری گردید. برای مقایسه میانگین‌ها نیز از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش.

Table 1. Some physical and chemical properties of soil used in the experiment.

ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($Cmol (+) Kg^{-1}$)	کربنات کلسیم $CaCO_3$ (%)	هدایت الکتریکی EC (dSm^{-1})	اسیدیته pH	رس Clay (%)	سیلت Silt (%)	شن Sand (%)	بافت Texture	ویژگی Property
29.3	1.5	0.23	8.2	30.8	36	33.2	لوم رسی Clay loam	

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی لجن فاضلاب و بایوچار تولیدشده از آن در دو دمای مختلف مورد استفاده در آزمایش.

Table 2. Some physical and chemical properties of sewage sludge and biochar produced at two different temperatures used in the experiment.

ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($Cmol (+) Kg^{-1}$)	خاکستر Ash (%)	اسیدیته pH	کربن/ نیتروژن C/N	هیدروژن/ کربن H/C	اکسیژن O (%)	نیتروژن N(%)	هیدروژن H(٪)	کربن C(%)	نمونه Sample
20	41.4	6.8	2.13	2.51	26.2	10.11	3.84	18.45	لجن فاضلاب Sewage sludge
26.4	45.8	7.6	2.28	1.51	24.4	9.42	2.28	18.06	بایوچار Biochar 300 °C
31.6	58.2	8.5	6.38	0.78	7.58	3.38	1.90	28.94	بایوچار Biochar 600 °C

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳- غلظت فلزات سنگین کل و بخش‌بندی آن‌ها درخاک، لجن فاضلاب و بایوچار تولیدشده از آن در دو دمای مختلف مورد استفاده در آزمایش.

Table 3. The concentration of total heavy metals and their fractionation in the soil, sewage sludge and biochar produced at two different temperatures used in the experiment.

بایوچار Biochar 600 °C	بایوچار Biochar 300 °C	لجن فاضلاب Sewage sludge	خاک Soil	نمونه Sample
				کل Total (mg kg^{-1})
147	129	125	4380	سرب (Pb)
463	448	405	250	مس (Cu)
4485	4462	4440	335	روی (Zn)
187	134	99.5	70	نیکل (Ni)
6.4	5.6	5.2	6.2	کادمیم (Cd)
				بخش‌بندی با عصاره‌گیری پیاپی Fractionation with sequential extraction (mg kg^{-1})
				سرب (Pb)
0.42	0.57	0.9	8.7	بخش تبادلی Exchangeable fraction
17.5	13.6	9.3	49.4	بخش آلی Organic fraction
4.43	6.4	8.7	2772	بخش کربناته Carbonate fraction
120	102	98	1378	بخش باقی‌مانده Residual fraction
				مس (Cu)
5.6	7.3	14.5	0.64	بخش تبادلی Exchangeable fraction
98	85	64.7	5.03	بخش آلی Organic fraction
54	63	89.6	13	بخش کربناته Carbonate fraction
304	277	231	234	بخش باقی‌مانده Residual fraction
				روی (Zn)
76	147	191	1.24	بخش تبادلی Exchangeable fraction
1026	932	785	1.92	بخش آلی Organic fraction
772	824	1145	52.3	بخش کربناته Carbonate fraction
2554	2458	2226	244	بخش باقی‌مانده Residual fraction
				نیکل (Ni)
2.2	3.57	4.39	1.26	بخش تبادلی Exchangeable fraction
36	24	13.10	1.21	بخش آلی Organic fraction
4.54	5.23	5.56	6.2	بخش کربناته Carbonate fraction
143	98	71.4	61	بخش باقی‌مانده Residual fraction
				کادمیم (Cd)
0.18	0.25	0.33	0.80	بخش تبادلی Exchangeable fraction
1.34	0.93	0.6	0.18	بخش آلی Organic fraction
0.85	1.15	1.42	2.61	بخش کربناته Carbonate fraction
3.87	3.21	2.77	1.7	بخش باقی‌مانده Residual fraction

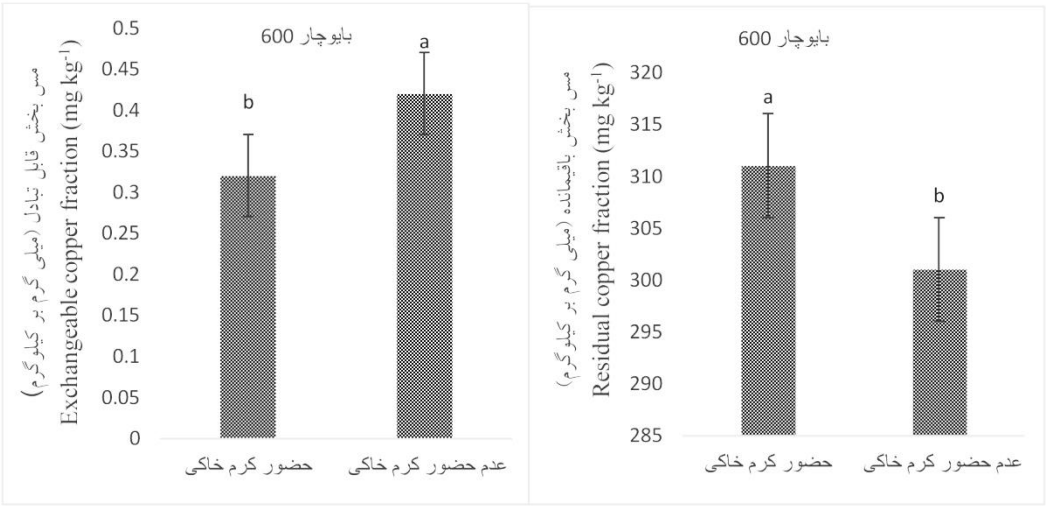
www.SID.ir

Archive of SID

نتایج و بحث

بخش‌بندی فلز مس: نتایج جدول ٤ نشان داد که فعالیت کرم خاکی در تمام سطوح کاربرد بایوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس فقط بر میزان مس بخش آلی (P<۰/۰۱) معنی‌دار بود. در حالی‌که حضور کرم خاکی در تمام تیمارهای کاربرد بایوچار تولید شده در دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس تأثیر معنی‌داری بر میزان مس بخش تبادلی، آلی و باقی‌مانده داشت. تأثیر سطوح کاربرد بایوچار بر تمام بخش‌های فلز مس در خاک تیمار شده با هر دو نوع بایوچار معنی‌دار بود. همچنین اثرات متقابل کرم خاکی و بایوچار بر میزان مس بخش آلی و کربناته در بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و میزان مس بخش آلی در بایوچار دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس معنی‌دار بود.

مطابق شکل ۲ فعالیت کرم خاکی موجب کاهش میزان مس بخش قابل‌تبادل و افزایش میزان مس بخش باقی‌مانده گردید و این اثرات نیز در خاک تیمار شده با بایوچار دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس مشهود بود. با حضور کرم خاکی، کاهش میزان مس بخش قابل‌تبادل از ۰/٤۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۰/۳۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. به‌طوری‌که میزان مس بخش باقی‌مانده از ۳۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار عدم حضور کرم خاکی به ۳۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار حضور کرم خاکی افزایش یافت (شکل ۲). افزایش pH ناشی از فعالیت کرم‌های خاکی ممکن است موجب بالا رفتن تمایل خاک برای جذب فلزات سنگین به‌دلیل وجود بارهای سطحی وابسته به pH کلوییدها شود که در نتیجه منجر به کاهش غلظت فلزات سنگین در فاز محلول می‌گردد (۷ و ۳۱). از طرفی خاک بلعیده شده توسط کرم‌های خاکی با عبور از روده آن‌ها تحت‌تأثیر تغییرات شیمیایی و میکروبی قرار می‌گیرد. بخشی از مواد آلی هضم می‌شود که منجر به افزایش pH و فعالیت‌های میکروبی روده می‌شود در نتیجه این احتمال برای پیوند فلزات با یون‌ها و کربنات‌ها در مواد بلعیده شده افزایش می‌یابد. در حقیقت نمونه‌های به‌دست آمده از خاک‌های حاوی کرم‌های خاکی نشان‌دهنده پیوند فلزاتی مانند مس و روی با مواد آلی می‌باشد که به‌طور جزئی تبدیل به اجزایی با حلالیت بیش‌تر می‌شود. از این طریق کرم‌های خاکی منجر به کاهش تحرک مس و روی در خاک می‌شوند (۲۵).



شکل ۲- تأثیر فعالیت کرم خاکی بر اجزا مس قابل تبادل و باقی‌مانده ($mg\ kg^{-1}$).

Figure 2. Effect of earthworm activity on exchangeable and residual copper fractions ($mg\ kg^{-1}$).

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ٤- میانگین مربعات اثر کرم خاکی و کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف بر بخش‌بندی فلز مس.

Table 4. Mean of squares for effects of earthworm and application levels of biochar produced at two different temperatures on fractions of copper.

منابع تغییرات Sources of variations	درجه آزادی Degrees of freedom	بایوچار Biochar 300 °C				بایوچار Biochar 600 °C			
		بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction
کرم خاکی Earthworm	1	0.039^{ns}	41.3^{**}	0.020^{ns}	13.10^{ns}	0.065^{*}	38.6^{**}	0.187^{ns}	689^{**}
سطوح بایوچار Levels of biochar	3	0.058^{*}	62.4^{*}	33.5^{**}	14755^{**}	0.105^{**}	46.6^{**}	40.0^{**}	10843^{**}
کرم خاکی × سطوح بایوچار Earthworm × Levels of biochar	3	0.003^{ns}	4.85^{**}	0.85^{*}	1059^{ns}	0.002^{ns}	7.11^{**}	0.45^{ns}	17.7^{ns}
خطا Error	16	0.012	0.48	0.19	345.39	0.012	0.48	0.17	19.6
ضریب تغییرات Coefficient of variation (%)		31.2	33.8	20.7	15.2	42.5	34.1	21.7	21.5

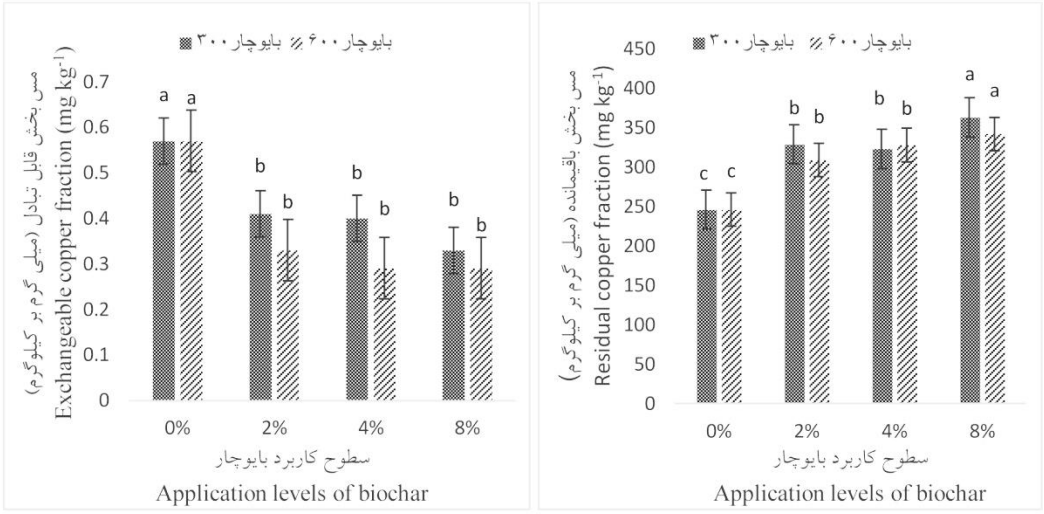
^{ns}، * و ** به‌ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ و ۱٪.

^{ns}, * and ** are non-significant and significant at 5 and 1% probability levels, respectively.

www.SID.ir

Archive of SID

از طرفی با افزایش میزان کاربرد هر دو نوع بایوچار تولیدشده در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس غلظت مس بخش قابل‌تبادل کاهش و غلظت مس بخش باقی‌مانده به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۳). نتایج پژوهش‌های زیو و همکاران (۲۰۱۵) نشان داد که با افزایش میزان کاربرد بایوچار غلظت Cr, Ni, Pb, Cu, Ni, Cd در بخش قابل‌تبادل کاهش و بخش باقی‌مانده این فلزات افزایش یافت که این نتایج با یافته‌های اکسیو و همکاران (۲۰۱۴) مطابقت دارد (۴۱ و ۴۳). افزایش میزان ماده آلی ناشی از کاربرد بایوچار موجب تشکیل اسیدهای آلی یا عوامل کلات‌کننده آلی می شوند که در نهایت کمپلکس‌های آلی بسیار پایدار با فلزات تشکیل می‌دهند که غیرقابل‌حل در آب می‌باشند. از طرفی بایوچار به‌دلیل دارا بودن منافذ ساختمانی، سطح ویژه و گروه‌های عاملی زیاد، توانایی بالایی برای جذب فلزات سنگین دارد به همین دلیل موجب افزایش غلظت فلزات سنگین در بخش باقی‌مانده و کاهش غلظت این فلزات در بخش قابل‌تبادل می‌شود (۴۲).



شکل ۳- اثرات کاربرد سطوح بایوچار دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بر اجزا مس قابل‌تبادل و باقی‌مانده ($mg\ kg^{-1}$).

Figure 3. Effects of the application levels of biochar at the temperatures 300 and 600 °C on the exchangeable and residual Cu fractions ($mg\ kg^{-1}$).

اثرات متقابل کرم خاکی و سطوح مختلف بایوچار تولیدشده در هر دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بر میزان مس بخش آلی معنی‌دار بوده است. به‌طوری‌که با حضور کرم خاکی افزایش معنی‌داری در میزان مس بخش آلی مشاهده شد (جدول ۵). کرم‌های خاکی می‌توانند بخش آلی فلزات را از طریق دفع ترکیبات آلی، تجزیه مواد آلی (۵) و تشکیل کمپلکس قوی با فلزات افزایش دهند. به‌طوری‌که کاربرد هشت درصد بایوچار تولید شده در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس با حضور کرم خاکی به‌ترتیب بیش‌ترین مس بخش آلی را به‌میزان ۱۵/۴ و ۱۴/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم به خود اختصاص دادند (جدول ۵). بایوچار با افزایش ماده آلی خاک و کمپلکس یون‌های فلزات سنگین خاک می‌تواند منجر به کاهش غلظت فلزات سنگین قابل‌تبادل خاک شود (۱).

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۵- اثر متقابل کرم خاکی و بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف بر اجزا مس (میلی‌گرم بر کیلوگرم).

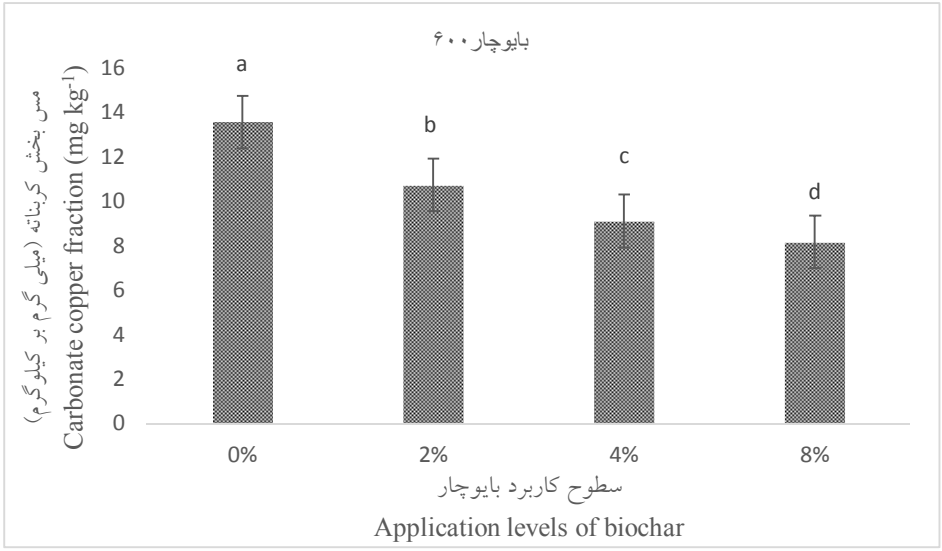
Table 5. Interaction effects earthworm and biochar produced at two different temperatures on fractions of copper ($mgkg^{-1}$).

Biochar بایوچار 600 °C				Biochar بایوچار 300 °C				بایوچار Biochar	کرم خاکی Earthworm
بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction		
253^{e}	14.0^{a}	6.38^{d}	0.495^{ab}	252^{d}	14.0^{a}	6.38^{e}	0.495^{ab}	0%	با کرم خاکی With earthworm
312^{d}	10.5^{c}	7.37^{d}	0.288^{bc}	340^{ab}	10.4^{c}	9.23^{cd}	0.375^{b}	2%	
333^{b}	9.36^{d}	12.4^{b}	0.231^{c}	304^{c}	9.08^{d}	13.3^{b}	0.369^{b}	4%	
349^{a}	7.59^{e}	14.1^{a}	0.256^{c}	366^{a}	7.89^{e}	15.4^{a}	0.306^{b}	8%	
239^{f}	13.0^{b}	5.03^{e}	0.638^{a}	238^{d}	13.1^{b}	5.03^{f}	0.638^{a}	0%	بدون کرم خاکی Without earthworm
305^{d}	10.6^{c}	7.23^{d}	0.396^{bc}	318^{bc}	11.1^{c}	8.33^{d}	0.438^{b}	2%	
323^{c}	9.47^{b}	8.66^{c}	0.350^{bc}	341^{ab}	9.12^{d}	9.65^{c}	0.431^{b}	4%	
336^{b}	7.68^{c}	9.25^{c}	0.331^{bc}	359^{a}	8.41^{de}	10.7^{cd}	0.363^{b}	8%	

در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن ندارد.

Means within each column followed by the same letter are not statistically different at α=0.05 by Duncan test.

غلظت مس بخش کربناته تحت‌تأثیر مصرف توأم کرم خاکی و سطوح کاربرد بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت، در حالی‌که اثرات متقابل کرم خاکی و سطوح کاربرد بایوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بر میزان مس بخش کربناته معنی‌دار نبود (جدول ۵). مطابق شکل ٤ با افزایش سطوح کاربرد بایوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس غلظت مس بخش کربناته از ۱۳/۵ در تیمار عدم کاربرد بایوچار به ۸/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار کاربرد هشت درصد بایوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌طور معنی‌داری کاهش یافت.



شکل ٤- اثرات کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بر میزان مس بخش کربناته ($mg\ kg^{-1}$).

Figure 4. Effects of the application levels of biochar produced at the temperature 600 °C on the carbonate Cu fraction ($mg\ kg^{-1}$).

www.SID.ir

Archive of SID

بخش‌بندی فلز روی: با توجه به نتایج جدول تجزیه واریانس (٦) فعالیت کرم خاکی در تمام سطوح کاربرد بایوچار تأثیر معنی‌داری بر تمام بخش‌های فلز روی به‌جز بخش تبادلی در بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و بخش باقی‌مانده در بایوچار دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس داشت. تمام بخش‌های فلز روی نیز تحت‌تأثیر سطوح کاربرد بایوچار قرار گرفت. اثرات متقابل کرم خاکی و سطوح کاربرد بایوچار نیز بر میزان فلز روی تمام بخش‌ها به‌جز بخش باقی‌مانده برای هر دو نوع بایوچار تولیدشده در دمای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس معنی‌دار بود.

نتایج جدول ۷ نشان داد که حضور کرم خاکی در تیمار عدم کاربرد بایوچار موجب کاهش معنی‌دار میزان روی تبادلی خاک از ۱/۱٤ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۰/٦۰٤ و ۰/۳۰۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب در تیمار بایوچار ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس گردید. در حالی‌که فعالیت کرم خاکی تأثیر معنی‌داری بر میزان فلز روی تبادلی خاک به‌خصوص در غلظت‌های بالاتر کاربرد بایوچار (هشت درصد) نداشت. از طرفی افزایش معنی‌داری در غلظت روی آلی خاک با فعالیت کرم خاکی مشاهده شد، به‌طوری‌که در بالاترین سطح کاربرد بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس حضور و عدم حضور کرم خاکی تفاوت معنی‌داری نشان نداد. در سطح هشت درصد بایوچار دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس حضور کرم خاکی موجب افزایش میزان روی آلی خاک از ۹/۲۷ به ۱۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم گردید. افزایش روی در بخش آلی احتمالاً به‌علت فرایند معدنی شدن ماده آلی و هوموسه شدن توسط تغذیه و فعالیت کرم خاکی است (۳۵). افزودن کرم خاکی به خاک شاهد (سطح صفر درصد بایوچار) موجب افزایش معنی‌دار میزان روی کربناته خاک از ۵۲/۳ به ۸۸/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم گردید در حالی‌که در سطوح بالاتر بایوچار تأثیر معنی‌داری مشاهده نشد (جدول ۷). یودویک و لستان (۲۰۱۰) بیان کردند که در pH بالا، کرم‌های خاکی به‌دلیل دفع آمونیاک و یا کربنات کلسیم می‌توانند سبب رسوب فلز با کربنات‌ها در نتیجه منجر به افزایش معنی‌دار فلز روی در بخش کربناته می‌شوند (۳۵). ون و همکاران (۲۰۰٤) گزارش کردند که میزان فلزات سنگین (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) در بخش محلول، تبادلی و کربناته با حضور کرم خاکی افزایش یافت (۳۷). آقا بابایی و همکاران (۲۰۱٤) نیز نشان دادند که افزایش در کربن آلی خاک توسط فعالیت کرم خاکی ممکن است به افزایش غلظت فلزات سنگین در بخش محلول و تبادلی کمک کند (۲). از طرفی چنگ و وونگ (۲۰۰۲) نشان دادند که افزودن کرم خاکی میزان روی قابل‌تبادل و کربناته خاک را کاهش داد، اگرچه اختلاف در نتایج براساس نوع خاک به‌کار برده شده در آزمایش متفاوت است (۹). این نتایج متنوع را می‌توان به ویژگی‌های مختلف خاک و تفاوت‌های فیزیولوژیکی و اکولوژیکی در میان گونه‌های کرم خاکی نسبت داد (۲۷). بخش باقی‌مانده فلز روی در حضور کرم خاکی در غلظت‌های بالاتر کاربرد بایوچار افزایش یافت، اگرچه این تغییرات از لحاظ آماری معنی‌دار نبودند. رویز و همکاران (۲۰۰۹) نیز گزارش کردند که حضور کرم خاکی باعث افزایش فلزات مس و روی در بخش باقی‌مانده با استفاده از روش عصاره‌گیری پی‌درپی گردید (۳۱).

www.SID.ir

جدول ٦- میانگین مربعات اثر کرم خاکی و کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف بر بخش‌بندی فلز روی.

Table 6. Mean of squares for effects of earthworm and application levels of biochar produced at two different temperatures on fractions of zinc.

منابع تغییرات Sources of variations	درجه آزادی Degrees of freedom	بایوچار Biochar 300 °C				بایوچار Biochar 600 °C			
		بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction
کرم خاکی Earthworm	1	0.001^{ns}	47.7^{**}	250^{**}	2142^{*}	0.001^{*}	60.3^{**}	329^{**}	826^{ns}
سطوح بایوچار Levels of biochar	3	0.403^{**}	52.4^{**}	465^{**}	38229^{**}	0.905^{**}	36.6^{**}	644^{**}	21312^{**}
کرم خاکی × سطوح بایوچار Earthworm × Levels of biochar	3	0.006^{**}	7.14^{**}	578^{**}	218^{ns}	0.006^{**}	5^{**}	544^{**}	242^{ns}
خطا Error	16	0.001	0.29	7.09	323	0.001	0.29	7.10	321
ضریب تغییرات Coefficient of variation (%)		27.7	38.7	21.4	19.9	54	39.7	23.8	16.3

^{ns}، * و ** به‌ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ و ۱٪.

^{ns}, * and ** are non-significant and significant at 5 and 1% probability levels, respectively.

Archive of SID

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۷- اثر متقابل کرم خاکی و بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف بر اجزا روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم).

Table 7. Interaction effects earthworm and biochar produced at two different temperatures on fractions of zinc ($mgkg^{-1}$).

بایوچار Biochar 600 °C				بایوچار Biochar 300 °C				بایوچار Biochar	کرم خاکی Earthworm
بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction	بخش باقی‌مانده Residual fraction	بخش کربناته Carbonate fraction	بخش آلی Organic fraction	بخش تبادلی Exchangeable fraction		
274^{d}	88.2^{a}	6.96^{d}	1.14^{b}	274^{c}	88.2^{a-b}	6.96^{c}	1.139^{b}	0%	با کرم خاکی With earthworm
239^{e}	52.2^{bd}	8.23^{c}	0.589^{c}	393^{b}	54.2^{d}	8.41^{b}	0.871^{c}	2%	
359^{b}	49.7^{cd}	9.40^{b}	0.470^{d}	373^{b}	51.2^{cd}	10.45^{a}	0.704^{d}	4%	
407^{a}	46.4^{d}	10.7^{a}	0.308^{e}	465^{a}	49.5^{d}	11.05^{a}	0.604^{e}	8%	
244de	52.313^{bc}	1.92^{f}	1.242^{a}	244^{c}	52.3^{cd}	1.92^{e}	1.242^{a}	0%	بدون کرم خاکی Without earthworm
326^{c}	55.5^{b}	3.82^{e}	0.555^{c}	382^{b}	58.7^{b}	4.22^{d}	0.831^{c}	2%	
357^{c}	52.7^{bc}	7.57^{cd}	0.486^{d}	367^{b}	54.7^{bc}	8.68^{b}	0.719^{d}	4%	
395^{a}	46.4^{d}	9.27^{b}	0.283^{e}	436^{a}	51.6^{cd}	10.8^{a}	0.579^{e}	8%	

در هر ستون میانگین‌های دارای حروف مشترک تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن ندارد.

Means within each column followed by the same letter are not statistically different at α=0.05 by Duncan test.

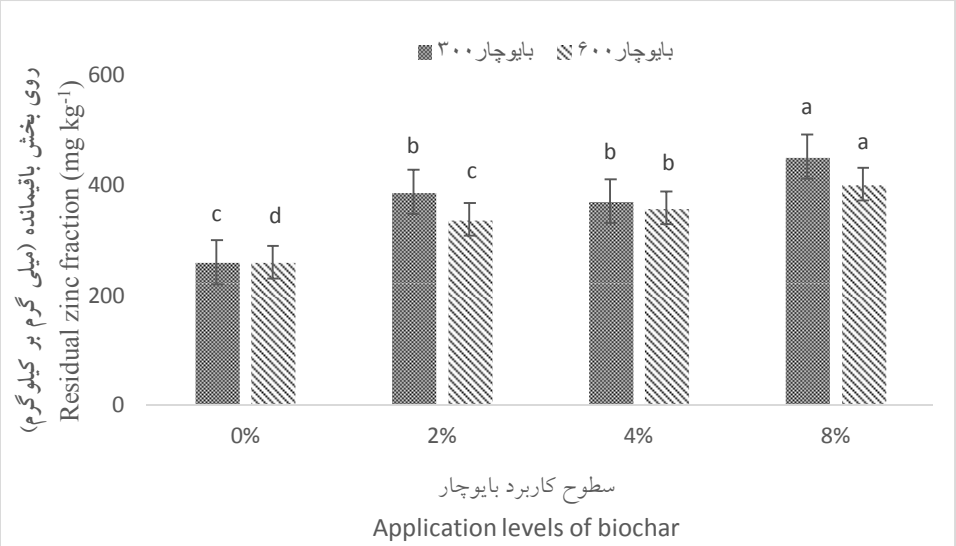
افزایش میزان کاربرد بایوچار موجب کاهش معنی‌دار میزان روی بخش تبادلی و کربناته و افزایش معنی‌دار روی بخش آلی و باقی‌مانده گردید. میزان روی تبادلی از ۱/۲٤ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۵۷۹ و ۰/۲۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب در تیمار هشت درصد بایوچار دمای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت، به‌طوری‌که روند این تغییرات در تیمار کاربرد بایوچار دمای ٦۰۰ سلسیوس بیش‌تر از بایوچار دمای ۳۰۰ سلسیوس بود. بیش‌ترین میزان روی بخش آلی نیز در حضور کرم خاکی با کاربرد بایوچار هشت درصد به‌دست آمد، اگرچه بین سطح کاربرد چهار و هشت درصد بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد (جدول ۷).

در پژوهشی که توسط آنجبه و همکاران (۲۰۱٤) انجام شد نشان دادند که با افزایش میزان کاربرد بایوچار غلظت فلزات Pb, Cu, Zn, Cr, Cd به‌تدریج کاهش یافت (۳)، به‌نظر می‌رسد این فلزات توسط واکنش‌های کمپلکس سطحی جذب ذرات بایوچار شده، در نتیجه منجر به کاهش غلظت این فلزات گردید (۲۲). تبدیل شکل قابل تبادل فلزات سنگین به شکل پیوند یافته با ماده آلی (کم‌تر قابل دسترس) از طریق واکنش‌های تشکیل کمپلکس می‌تواند دلیلی بر کاهش معنی‌دار فلزات سنگین قابل‌تبادل در خاک‌های اصلاح‌شده با بایوچار باشد (۵ و ۱۱). اثرات متقابل کرم خاکی و بایوچار نشان داد که کم‌ترین میزان روی بخش کربناته در تیمار کاربرد هشت درصد بایوچار به‌دست آمد، در واقع با افزایش میزان کاربرد بایوچار غلظت روی بخش کربناته کاهش یافت، به‌طوری‌که حضور و عدم حضور کرم خاکی در سطوح بالای کاربرد بایوچار (۸٪) برای هر دو نوع بایوچار دمای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس تأثیر معنی‌داری نداشت (جدول ۷). غلظت روی بخش باقی‌مانده با افزایش میزان کاربرد

www.SID.ir

Archive of SID

بایوچار افزایش یافت، به‌طوری‌که تیمار کاربرد هشت درصد بایوچار دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب موجب افزایش غلظت روی بخش باقی‌مانده از ۲۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۵۱ و ۴۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم گردید (شکل ۵). دایی و همکاران (۲۰۱۸) نیز نشان دادند که کاربرد بایوچار موجب افزایش میزان فلزات سنگین بخش باقی‌مانده و کاهش فلزات قابل‌استخراج با اسید و بخش کربناته گردید. در واقع بایوچار می‌تواند باعث تغییر شکل فلزات مس و روی از بخش‌های قابل استخراج با اسید، قابل احیا و قابل اکسید به بخش باقی‌مانده گردد (۱۰).



شکل ۵- اثرات کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بر میزان روی بخش باقی‌مانده ($mg\ kg^{-1}$).

Figure 5. Effects of the biochar application levels produced at the temperatures 300 and 600 °C on the residual Zn fraction ($mg\ kg^{-1}$).

غلظت فلز مس و روی در بدن کرم خاکی: نتایج نشان داد که سطوح کاربرد بایوچار در هر دو نوع بایوچار دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس تأثیر معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد بر غلظت فلز مس و روی بدن کرم خاکی داشت. (جدول ۸). به‌طوری‌که غلظت مس بدن کرم خاکی از ۱۳/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد (عدم کاربرد بایوچار) به ۵/۸۱ و ۵/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۸ درصد بایوچار دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. غلظت روی بدن کرم خاکی نیز از ۲۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد (عدم کاربرد بایوچار) به ۱۳۸ و ۱۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار هشت درصد بایوچار دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. با استناد به نتایج جدول‌ها (۶ و ۴) با افزایش میزان کاربرد بایوچار غلظت مس و روی بخش تبادلی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت، به همین دلیل تحرک مس در خاک تیمارشده با بایوچار هشت درصد کم‌تر از خاک شاهد بود. بنابراین کاهش غلظت مس و روی بدن کرم خاکی با کاربرد بایوچار دمای ۶۰۰ نسبت به ۳۰۰ درجه سلسیوس می‌توان به تحرک کم‌تر این فلزات نسبت داد (شکل ۶). گومز و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان دادند که تحرک مس با کاربرد بایوچار کاهش یافته که این می‌تواند دلیلی بر کم‌تر بودن میزان مس در بدن کرم خاکی در خاک اصلاح‌شده با بایوچار باشد (۱۵).

www.SID.ir

Archive of SID

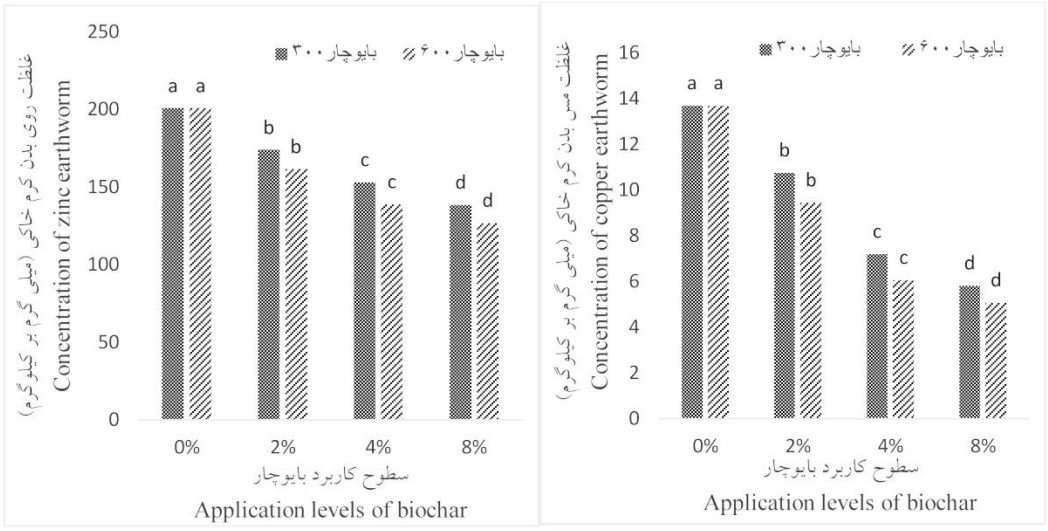
جدول ۸- میانگین مربعات اثر کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف بر غلظت فلز مس و روی بدن کرم خاکی.

Table 8. Mean of squares for effects of application levels of biochar produced at two different temperatures on concentration of copper and zinc earthworm.

روی Zn		مس Cu		درجه آزادی Degrees of freedom	منابع تغییرات Sources of variations
بایوچار Biochar 300 °C	بایوچار Biochar 300 °C	بایوچار Biochar 600 °C	بایوچار Biochar 300 °C		
3179**	2201**	45.5**	38.0**	3	سطوح بایوچار Levels of biochar
0.088	0.332	0.004	0.003	8	خطا Error
18.7	14.7	41.2	34.4	-	ضریب تغییرات Coefficient of variation (%)

^{ns}، * و ** به‌ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵ ٪ و ۱ ٪.

^{ns}, * and ** are non-significant and significant at 5 and 1% probability levels, respectively.



شکل ٦- مقایسه میانگین‌های غلظت فلز مس و روی ($mg\ kg^{-1}$) برای کاربرد سطوح بایوچار تولیدشده در دو دمای مختلف.

Figure 6. mean comparison on concentration of copper and zinc ($mgkg^{-1}$) for application levels of biochar produced at two different temperatures.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که کاربرد بایوچار موجب افزایش معنی‌دار غلظت مس و روی بخش آلی و باقی‌مانده گردید. از طرفی با افزایش دمای گرماکافت و میزان کاربرد بایوچار دمای ٦۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس کاهش معنی‌داری در بخش تبادلی فلز مس و روی مشاهده گردید، به‌طوری‌که روند کاهش غلظت این فلزات در بخش تبادلی با حضور کرم خاکی بیش‌تر بود. بنابراین این نتایج نشان‌دهنده توزیع مجدد فلزات در خاک‌های اصلاح‌شده با بایوچار در حضور کرم خاکی می‌باشد که موجب تغییرشکل فلزات از بخش‌هایی با تحرک

www.SID.ir

Archive of SID

بیش‌تر به بخش‌های پایدار و کم‌تحرک‌تر می‌شود. از طرفی به‌دلیل تحرک کم فلزات در خاک‌های تیمار شده با بایوچار، غلظت فلزات مس و روی در بدن کرم خاکی کاهش یافته و این روند در بایوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به بایوچار دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به‌دلیل توانایی بالای جذب و کاهش غلظت این فلزات در بخش تبادلی بیش‌تر بود.

منابع

1. Abdel-Fattah, T.M., Mahmoudb, M.E., Ahmedb, S.B., Huff, N.D., Lee, J.W., and Kumar, S. 2015. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. J. Indus. Engin. Chem. 22: 103-109.
2. Aghababaei, F., Raiesi, F., and Hosseinpur, A. 2014. The combined effects of earthworms and arbuscular mycorrhizal fungi on microbial biomass and enzyme activities in a calcareous soil spiked with cadmium. Applied Soil Ecology. 75: 33-42.
3. Anegbe, B., Okuo, J.M., Ewekay, E.O., and Ogbeifun, D.E. 2014. Fractionation of lead-acid battery soil amended with Biochar. Bayero J. Pure Appl. Sci. 7: 2. 36-43.
4. ASTM International. 2013. ASTM D1762-84. 2013. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal, http://www.astm.org/Standards/D1762.htm (accessed April 2014).
5. Brown, G., Barois, I., and Lavelle, P. 2000. Regulation of soil organic matter dynamics and microbial activity in the drilosphere and the role of interactions with other edaphic functional domains. Europ. J. Soil Biol. 36: 177-198.
6. Caballero, J.A., Front, R., Marcilla, A., and Conesa, J.A. 1997. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrol. 40-41: 433-450.
7. Cao, X.D., Chen, Y., Wang, X.R., and Deng, X.H. 2001. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. Chemosphere. 44: 655-661.
8. Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., and Hay, A.G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. Bioresource Technology. 102: 19. 8877-8884.
9. Cheng, J., and Wong, M.H. 2002. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils. Biology and Fertility of Soils. 36:72-78.
10. Dai, S., Li, H., Yang, Z., Dai, M., Dong, X., Ge, X., Sun, M., and Shi, L. 2018. Effects of biochar amendments on speciation and bioavailability of heavy metals in coal-minecontaminated soil. Human and Ecological Risk Assessment. 24: 7. 1887-1900.
11. Farfel, M., Orlova, A., Chancy, R., Lees, P., Rohde, C., and Ashley P. 2005. Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of organic amendment and grass seeding in urban yards. The Science of the Total Environment. 340: 81-95.
12. Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K.C., and Bibens, B. 2008. Effect of Low Temperature Pyrolysis Conditions on Biochars for Agricultural Use. Transactions of the ASABE. 51: 6. 2061-2069.
13. Gasco, G., Paz-Ferreiro, J., and Me´ndez, A. 2012. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. J. Ther. Anal. Calorimet. 108: 769-775.
14. Ge G.H., and Bauder, J.W. 1986. Particle size analysis. P 383-411. In: A. Klute (ed.) Methods of Soil Analysis. Physical Properties. Soil Science Society of America, Madison, WI.
15. Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., and Hodson, M.E. 2011. Effects of biochar and the earthworm Eisenia fetida on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. Environmental Pollution. 159: 2. 616-622.

www.SID.ir

Archive of SID

16. Gu, J., Zhou, W., Jiang, B., Wang, L., Ma, Y., Guo, H., Schulin, R., Ji, R., and Evangelou, M. 2016. Effects of biochar on the transformation and earthworm bioaccumulation of organic pollutants in soil. Chemosphere. 145: 431-437.
17. Hwang, I.H., Ouchi, Y., and Matsuto, T. 2007. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. Chemosphere. 68: 10. 1913-1919.
18. Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J., and Amonette, J.E. 2010. An Investigation into the reactions of biochar in soil. Austr. J. Soil Res. 48: 501-515.
19. Karami, N., Clemente, R., Moreno-Jiménez, E., Lepp, N.W., and Beesley, L. 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. J. Hazard. Mater. 191: 1. 41-48.
20. Kim, K.H., Kim, J.Y., Cho, T.S., and Choi, J.W. 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). Bioresource Technology. 118: 158-162.
21. Lahori, A.H., Guo, Z., Zhang, Z., Li, R., Mahar, D.A., Awasthi, M., Shen, F., Ali Sial, T., Kumbhar, F., Wang, P., and Jiang, S. 2017. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils, Prospects and Challenges. 27: 991-1014.
22. Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., and Basta, N. 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. Ecotoxicology and environmental safety. 57: 39-47.
23. Li, L., Xu, Z., Wu, J., and Tian, G. 2010. Bioaccumulation of heavy metals in the earthworm Eisenia fetida in relation to bioavailable metal concentrations in pig manure. Bioresource Technology. 101: 10. 3430-3436.
24. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., and Naidu, R. 2012. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. Critical Reviews in Environmental Science & Technology. 42: 5. 489-533.
25. Lukkari, T., Teno, S., Vaisanen, A., and Haimi, J. 2006. Effects of earthworms on decomposition and metal availability in contaminated soil: microcosm studies of populations with different exposure histories. Soil Biology and Biochemistry. 38: 359-370.
26. Méndez, A., Tarquis, A.M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., and Gascó, G. 2013. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. Chemosphere. 93: 4. 668-676.
27. Mohamed, I., Zhang, G.S., Li, Z.G., Liu, Y., Chen, F., and Dai, K. 2015. Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application. Ecological Engineering. 84: 67-76.
28. Morgan, J.E., and Morgan, A.J. 1999. The accumulation of metals (Cd, Cu, Pb Zn and Ca) by two ecologically contrasting earthworm species (Lumbricus rubellus and Aporrectodea caliginosa): implications for ecotoxicological testing. Applied Soil Ecology. 13: 9-20.
29. Nannoni, F., Rossi, S., and Protano, G. 2014. Soil properties and metal accumulation by earthworms in the Siena urban area (Italy). Applied Soil Ecology. 77: 9-17.
30. Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., and 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.
31. Ruiz, E., Rodgriguez, L., and Alonso-Azcárate, J. 2009. Effects of earthworms on metal uptake of heavy metals from polluted mine soils by different crop plants. Chemosphere. 75: 1035-1041.
32. Shan, X.Q., Lian, J., and Wen, B. 2002. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. Chemosphere. 47: 701-710.

www.SID.ir

Archive of SID

33. Spurgeon, D.J., Weeks, J.M., and Van Gestel, C.A. 2003. A summary of eleven years progress in earthworm ecotoxicology: The 7th international symposium on earthworm ecology Cardiff Wales Pedobiologia. 47: 588-606.
34. Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Sci. Soc. Amer. J. 46: 260-264.
35. Udovic, M., and Lestan, D. 2010. Fractionation and bioavailability of Cu in soil remediated by EDTA leaching and processed by earthworms (*Lumbricus terrestris* L.). Environmental Science and Pollution Research. 17: 561-570.
36. Wanga, K., Qiaoa, Y., Zhanga, H., Yuea, S., Lia, H., Jib, X., and Liuc, L. 2018. Bioaccumulation of heavy metals in earthworms from field contaminated soil in a subtropical area of China, Ecotoxicology and Environmental Safety. 148: 876-883.
37. Wen, B., Hu, X., Liu, Y., Wang, W.S., Feng, M.H., and Shan, X.Q. 2004. The role of earthworms (*Esenia fetida*) on influencing bioavailability of heavy metals in soils. Biology and Fertility of Soils. 40: 181-187.
38. Weyers, S.K., and Spokas, K.A. 2011. Impact of biochar on earthworm populations. A review. Applied and Environmental Soil Science. Pp: 1-12.
39. Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., and Chen, Y. 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. Biomass and Bioenergy, 47: 268-276.
40. Wuana, R.A., and Okieimen, F.E. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. International Scholarly Research Notices Ecology. Pp: 1-20.
41. Xu, N., Lin, D., Xu, Y., Xie, Z., Liang, X., and Guo, W. 2014. Adsorption of aquatic Cd^{2+} by biochar obtained from corn Stover. J. Agro-Environ. Sci. 33: 5. 958-964.
42. Zhang, R.H., Li, Z.G., Liu, X.D., Wang, B., Zhou, G.L., Huang. X.X., Lin, C.F., Wang, A., and Brooks, M. 2017. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. Ecological Engineering. 98: 183-188.
43. Zhu, Q., Wu, H., Wang, L., Yang, G., and Zhang, X. 2015. Effect of biochar on heavy metal speciation of paddy soil. Water, Air and Soil Pollution. 226: 429.

www.SID.ir

Archive of SID

J. of Soil Management and Sustainable Production, Vol. 9(2), 2019
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2019.15244.1823

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Application of biochar derived sewage sludge on fractionation of copper and zinc in the presence of earthworms in calcareous contaminated soils

F. Karimi[1], *Gh. Rahimi[2] and A. Khademi Jolgeh Nezhad[3]
[1]Ph.D. Geraduate, Dept. of Soil Science, Bu-Ali Sina University,
[2]Associate Prof., Dept. of Soil Science, Bu-Ali Sina University,
[3]M.Sc. Geraduate, Dept. of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman
Received: 06.12.2018; Accepted: 02.05.2019

Abstract

Background and Objectives: Human activities, including the use of sewage sludge as fertilizer, cause excessive accumulation of heavy metals in the soil. The conversion of sewage sludge to biochar is a potential way its disposal and is a cost-effective technology for the remediation of soils contaminated with heavy metals and the environment due to the reduction of bioavailability of heavy metals. Also, using biological methods such as the use of soil organisms, including earthworms, is a new and promising way to improve contaminated soils. Several studies have been done about the effects of biochar and earthworms on fractionation of heavy metal at the world, but a report has not yet been presented about the effect of integrated application of biochar and earthworms on fractionation of copper and zinc elements. Therefore, the present study was carried out to investigate the effect of pyrolysis temperature change and application rate of biochar on the Copper (Cu) and Zinc (Zn) fractions and their uptake by *E. fetida* earthworms in a contaminated calcareous soil from the area surrounding the old Ahangaran lead-zinc mine.

Materials and Methods: The experiment was carried out as a factorial experiment based on completely randomized design with three replications under environmental conditions of the laboratory of Soil Sciences Department of Bu-Ali Sina University in Hamedan. Experimental factors included earthworms *Eisenia fetida* species in 2 levels (with and without earthworms) and biochar produced from sewage sludge at two different temperatures of 300 and 600 °C in 4 levels (0, 2, 4 and 8%) were added to contaminated calcareous soil. 12 earthworms were introduced into each container, and the containers were stored in a climatic chamber with 16 hours of light and 8 hours of darkness at 25 °C for 42 days. The method of sequential extraction was used to investigate the fractionation of Cu and Zn.

Results: According to the results of the analysis, activity of the earthworm in the soil treated with biochar produced at 300 °C had no significant effect on the amount of copper and zinc in the exchangeable fraction. While reduced the amount of Cu and Zn in the exchangeable fraction and increased the amount of Cu and Zn in the residual fraction of the soil treated with biochar produced at a temperature of 600 °C. Increasing the application rate of biochar significantly reduced the amount of copper and zinc in the exchange sector, as this decrease was evident in the biohazard produced at a temperature of 600 °C. So, the activity of the earthworm at a level of 8% biochar produced at a temperature of 600 °C resulted in a decrease of the amount of exchangeable copper from 0.391 to 0.256 in comparison to the absence of earthworms. The concentration of exchangeable zinc decreased from 242.1 $mgkg^{-1}$ in control treatment to 0.579 and 0.283 $mgkg^{-1}$ in 8% biochar produced at 300 and 600 °C treatments, respectively. Due to low motility of heavy metals in soils treated with biochar, the concentration of Cu and Zn in the

* Corresponding Author; Email: ghasemr@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

body of the earthworm has decreased and this trend was higher in exchangeable fraction in the biochar produced at 600 °C compared to the biochar produced at 300 °C due to its high adsorption capacity.

Conclusion: Therefore, heavy metals fractionation could be changed as a result of the activity of earthworms in soils treated with biochar, this trend indicates that the distribution of the metals in biochar amended soil is gradually shifting from the more labile fractions to the more stable fraction.

Keywords: Earthworm, Heavy metals, Pyrolysis, Sewage sludge, Temperature

www.SID.ir

www.SID.ir