

اثر کوتاه مدت کاربرد بیوچار لجن فاضلاب بر قابلیت استفاده و جزءبندی سرب

در خاک آهکی آلوده

فروغ خائفی¹، علیرضا حسینی پور و حمیدرضا متقیان

دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه شهرکرد؛ khaefif@yahoo.com

استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ hosseinpur-a@agr.sku.ac.ir

دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ motaghian.h@yahoo.com

دریافت: 99/9/25 و پذیرش: 99/12/23

چکیده

تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار یکی از روش‌هایی است که می‌تواند این ماده را به محصولی مفید در کشاورزی تبدیل کند. فلزات سنگین به شکل‌های مختلف در لجن فاضلاب وجود دارد که تا حد زیادی قابلیت زیست‌فراهمی آن‌ها را تعیین می‌کند. تبدیل آن به بیوچار می‌تواند زیست‌فراهمی فلزات سنگین را تغییر دهد. هدف از این مطالعه، مقایسه اثر لجن فاضلاب و بیوچارهای آن بر قابلیت استفاده و جزءبندی سرب در خاک آهکی آلوده (افزودن 100 میلی گرم بر کیلوگرم سرب محلول به خاک و دو هفته انکوباسیون) بود. خاک آلوده با مقادیر 0/5%، 1% و 4% لجن فاضلاب و بیوچارهای تهیه شده در دماهای 400 و 600 درجه سانتی‌گراد تیمار شد. این پژوهش به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. بعد از یک هفته انکوباسیون قابلیت هدایت الکتریکی، اسیدیته، سرب محلول و قابل استفاده، همچنین اجزا سرب با روش تسیر در تیمارها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی نشان داد که قابلیت هدایت الکتریکی خاک در همه تیمارها نسبت به شاهد افزایش داشت. اسیدیته در تیمار لجن فاضلاب، کاهش (1/3 تا 5/5%) و در تیمار بیوچارها در هر دو دما افزایش یافت. بیشترین افزایش در تیمار 4% بیوچار (600/97/5%) مشاهده شد. مقدار کل سرب در همه تیمارها افزایش، غلظت سرب قابل استفاده در تیمار لجن فاضلاب افزایش (8/2 درصد در تیمار چهار درصد) و در تیمار بیوچارها کاهش (7/6% در تیمار 4% بیوچار 600) یافت. کاربرد بیوچار در مقایسه با لجن فاضلاب باعث تغییر در جزءبندی سرب از حالت زیست‌فراهم به شکل‌های پایدارتر شد. بیشترین افزایش مقدار سرب نسبت به شاهد در جزء پیوند شده با ماده آلی (43/36 تا 80/4%) مشاهده شد. نتایج پژوهش نشان داد که بیوچارها به دلیل افزایش اسیدیته، افزایش سطح ویژه یا تغییر در گروه‌های عاملی سطحی باعث توزیع مجدد جزءبندی و کاهش قابلیت استفاده سرب در خاک شوند.

واژه‌های کلیدی: دمای گرماکافت، زیست‌فراهمی، فلزات سنگین، اصلاح‌کننده آلی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: شهرکرد، دانشگاه شهرکرد، دانشکده کشاورزی، گروه علوم خاک

مقدمه

همکاران، 2018 و بوگاس و اولزوک، 2018). بیوجار یک محصول جامد کربن دار از گروه های عاملی سطحی غنی شده و دارای ساختار متخلخل است (هوانگ و همکاران، 2016). بیوجار می تواند تحرک و زیست فراهمی فلزات سنگین مانند کادمیم، سرب و روی را کاهش و پ-اچ خاک را افزایش دهد. بنابراین گیاهان می توانند بهتر با آلودگی خاک سازگار شده و با موفقیت رشد کنند (پیندو و همکاران، 2019).

لجن فاضلاب زباله ای است که به سختی بازیافت شده و به همین علت به طور مداوم راه حل های جدید برای بازیافت آن ارائه می شود و بیوجار می تواند پاسخی به مشکلات فعلی مربوط به استفاده مجدد از لجن فاضلاب باشد. در سال های اخیر تولید بیوجار از لجن فاضلاب محبوب تر شده است (پراتانو و همکاران، 2019). تبدیل لجن فاضلاب به بیوجار از طریق فرایند گرماکافت یک فن آوری نو برای دفع این زباله و تبدیل آن به محصول مفید برای استفاده در کشاورزی است (فیگوردو و همکاران، 2019). گرماکافت لجن فاضلاب از آنجا که حذف آلاینده های آلی و عوامل بیماری زا و همچنین کاهش حجم لجن را فراهم می کند روش مناسبی برای مدیریت لجن فاضلاب است (جین و همکاران، 2016).

بیوجار تولید شده از لجن فاضلاب می تواند برای بهبود خصوصیات خاک، عناصر غذایی، پ-اچ خاک، ذخیره آب و کربن و کاهش گازهای گلخانه ای استفاده شود (پیندو و همکاران، 2019). با وجود مزایایی گرماکافت لجن فاضلاب، هنوز نگرانی هایی در مورد آلودگی احتمالی خاک با فلزات سنگین به دلیل استفاده از بیوجار لجن فاضلاب وجود دارد. این بیوجار بسته به منشأ و فرایند تصفیه لجن فاضلاب و دمای گرماکافت، تنوع زیادی در مقدار فلزات سنگین دارد (فیگوردو و همکاران، 2019). با این حال هنگامی که بیوجار به خاک اعمال می شود به دلیل ویژگی های این ماده و اصلاحاتی که در خاک ایجاد می کند می تواند قابلیت استفاده فلزات سنگین را کاهش دهد (زاهو و همکاران، 2017).

از طرفی گرماکافت به عنوان روشی مؤثر برای بی تحرک کردن فلزات سنگین در باقیمانده های گرماکافت لجن (بیوجار) نیز معرفی شده است (دوی و ساروها، 2014). فلزات سنگین به شکل های مختلف در لجن فاضلاب وجود دارد که تا حد زیادی قابلیت زیست فراهمی آن ها را تعیین می کند. گرماکافت می تواند بیشتر فلزات سنگین موجود در لجن فاضلاب را به جزء باقیمانده منتقل کرده و در نتیجه غلظت شکل زیست فراهم

یکی از مهمترین چالش های اساسی جهان، آلودگی خاک به فلزات سنگین است. تجمع زیستی سریع و نیمه-عمر طولانی از جمله ویژگی های این عناصر است که امنیت غذایی و سلامتی موجودات زنده را به خطر می اندازد (یوساف و همکاران، 2017). آلودگی فلزات سنگین از جمله سرب در خاک دارای منشأ طبیعی و انسانی است. سرب یکی از فلزات سنگین است که نقش بیولوژیکی مشخصی در جانداران ندارد و از جمله فراوان ترین و مقاوم ترین آلاینده ها در محیط زیست محسوب می شود. توجه به حضور سرب و ترکیبات آن در مناطق آلوده و پتانسیل سمیت آن برای اکوسیستم ها و جوامع بشری بدون توجه به گونه های شیمیایی و جزء های معدنی آن امکان پذیر نیست (خالید و همکاران، 2018).

دفع، سوزاندن و استفاده مستقیم از لجن فاضلاب در کشاورزی، به عنوان منبع مهم آلودگی خاک توسط فلزات سنگین شناخته می شود (کریمی و همکاران، 2019). اضافه کردن لجن فاضلاب به خاک کشاورزی علاوه بر مزیت های آن، نگرانی های خاصی در مورد انتقال فلزات سنگین به خاک و گیاه را ایجاد کرده است. در خاک های بیمار شده با لجن فاضلاب ممکن است فلزات سنگین مانند کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی تجمع یابند (پراتانو و همکاران، 2019). این تجمع به طور عمده به ترکیب شیمیایی و تثبیت لجن فاضلاب، مقدار کاربرد، زمان استفاده، خصوصیات خاک و رفتار عناصر در خاک بستگی دارد (ایگلسیس و همکاران، 2018 و یانگ و همکاران، 2018). در این خاک ها ممکن است به دلیل تجزیه سریع ترکیبات آلی لجن فاضلاب و آزاد شدن فلزات سنگین از ترکیبات معدنی خاک، قابلیت تحرک آن ها افزایش یافته و توسط گیاهان زراعی جذب شوند (پراتانو و همکاران، 2019). بنابراین سالهاست محققین به دنبال ارائه راه حل هایی برای مدیریت لجن فاضلاب بخصوص در زمینه محتوای فلزات سنگین هستند (بوگاس و اولزوک، 2018).

در سال های اخیر برای حذف فلزات سنگین از خاک های آلوده، توجه به کاهش تحرک این فلزات بوسیله جاذب های قوی متداول شده است و از جاذب های مختلف مانند مواد قلیایی (آهک، خاکستر، هیدروکس آپاتیت)، کانی های رسی (بتونیت، لیمونیت) و مواد آلی (کربن فعال، کمپوست) استفاده شده است (بوگاس و اولزوک، 2018). بیوجار به عنوان یک جاذب، به صورت گسترده ای جهت کاهش سمیت فلزات سنگین یا تثبیت آن ها در خاک استفاده می شود (یوساف و همکاران، 2017 و دای،

فلزات سنگین در بیوچار کمتر از لجن فاضلاب شود (یو و همکاران 2017).

تحرك، زیست‌فراهمی و سمیت فلزات سنگین تا حد زیادی در ارتباط به شکل‌های شیمیایی و پیوند آن‌ها با جزءهای خاک است. بنابراین برآورد مقدار کل فلزات سنگین در ارزیابی خطر واقعی مربوط به حضور آن‌ها در محیط‌زیست کافی نیست (بوگاس و اولزوک، 2018). در برخی از مطالعات نیز بیان شده که سمیت زیست‌محیطی فلزات سنگین در درجه اول به مقدار کل و سپس به نسبت جزءبندی آن‌ها بستگی دارد (یو و همکاران، 2017). استفاده از روش‌های استخراج مرحله‌ای برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک مفید است (بوگاس و اولزوک، 2018). اجزای معدنی موجود در بیوچارها مانند کربنات‌ها، فسفات‌ها، اکسیدهای می‌توانند باعث رسوب فلزات سنگین شوند، در نتیجه ممکن است جزءبندی فلزات سنگین را در خاک اصلاح‌شده با بیوچار تحت تأثیر قرار دهد. گروه‌های عاملی مختلف مانند کربوکسیل، فنولیک، هیدروکسیل و غیره، در سطح بیوچار متخلخل می‌توانند باعث افزایش فلزات سنگین از طریق جذب سطحی (کوئوردیناسیون) و کلاته کردن، درجذ محلول و قابل اکسید شوند (یو و همکاران 2017). توجه زیادی به تعاملات مستقیم بین بیوچار و فلزات از طریق جذب الکترواستاتیک، تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و رسوب معطوف شده است (زاهو و همکاران، 2020). با این حال، اثرات غیرمستقیم بیوچار بر تحرك و زیست‌فراهمی فلزات با تأثیر بر خصوصیات خاک از قبیل پ-اچ، کربن آلی محلول، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و تخلخل موجب تشکیل کمپلکس فلز-خاک، کم‌تر درک شده و تا حد زیادی کم‌اهمیت گرفته شده است (یانگ و همکاران، 2016، هانگبو و همکاران، 2017). این تغییرات غیرمستقیم برهمکنش‌های فلز-خاک و به دنبال آن تحرك فلز و زیست‌فراهمی یون‌های فلزی را پس از اضافه شدن بیوچار تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در مطالعات متعددی اثر بیوچارهای مختلف بر جزءبندی و قابلیت استفاده فلزات سنگین در خاک‌های آلوده بررسی شده است (فانگ و همکاران، 2016، یو و همکاران، 2017، بوگاس و اولزوک، 2018 و فیگوردو و همکاران، 2019). کبیری و همکاران (2019) گزارش کردند استفاده از بیوچار در خاک آلوده باعث انتقال فلزات سنگین از بخش‌های با زیست‌فراهمی بیشتر (محلول، قابل تبادل، پیوندشده با کربنات و پیوندشده با اکسید آهن و منگنز) به بخش‌های با زیست‌فراهمی کمتر (پیوند شده با ماده آلی و بخش باقیمانده) شد. مطالعات کریمی و

همکاران (2019) نشان داد استفاده از بیوچار لجن فاضلاب در خاک آلوده، با انتقال کادمیم و سرب به بخش باقیمانده، به طور قابل توجهی زیست‌فراهمی این دو فلز کاهش داد.

مطالعات اندکی در مورد استفاده از بیوچار لجن فاضلاب به‌عنوان یک اصلاح‌کننده آلی حاوی عناصر سنگین در خاک‌های آهکی آلوده انجام شده است. در این پژوهش اثر لجن فاضلاب به‌عنوان یک زیست‌توده حاوی عناصر سنگین و بیوچار حاصل از آن بر شیمی سرب در خاک آلوده (مصنوعی) بررسی شد. هدف در این مطالعه تاثیر بیوچار لجن بر قابلیت استفاده و جزءبندی سرب بعد از تیمار کوتاه‌مدت با بیوچارهای تهیه‌شده از لجن فاضلاب شهرستان شهرکرد در دمای 400 و 600 درجه سلسیوس بود.

مواد و روش‌ها

لجن فاضلاب شهری شهرکرد در هوا خشک و سپس کوبیده و از الک یک میلی‌متری عبور داده شد و بیوچار لجن فاضلاب در دماهای 400 و 600 درجه سلسیوس در کوره به مدت دو ساعت با سرعت افزایش دمای ده درجه سلسیوس بر دقیقه و در شرایط حداقل اکسیژن تهیه‌شد (یانگ و همکاران، 2016). یک نمونه خاک غیر آلوده کشاورزی از لایه سطحی (صفر تا 30 سانتی‌متری) خاک های آهکی استان چهارمحال و بختیاری (دشت شهرکرد) برداشته، هوا خشک، کوبیده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. برای آلوده کردن خاک مقدار 100 میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب (نمک نترات سرب) بر اساس حداکثر غلظت مجاز سرب در خاک‌های کشاورزی (کاباتاپندیا، 2011) به خاک اضافه و به مدت دو هفته (تانگ و همکاران، 2006) در دمای 25 درجه سلسیوس و 70 درصد رطوبت مزرعه خوابانیده شد. برخی از ویژگی‌های خاک آلوده، لجن فاضلاب و بیوچارهای تولید شده در دماهای 400 و 600 درجه سلسیوس شامل پ-اچ (توماس، 1996)، قابلیت هدایت الکتریکی (رودز، 1996)، کلسیم کربنات معادل (لوپرت و سوارز، 1996)، گنجایش تبادل کاتیونی (سامنر و میلر، 1996)، پتاسیم و سدیم (اسپوزیتو و همکاران، 1982)، سرب قابل استفاده و کل به ترتیب از روش لیندزی و نورول (1978) و هضم با اسید نیتریک 4 مولار (اسپوزیتو و همکاران، 1982) تعیین شد. سطح ویژه و آنالیز منافذ با استفاده از ایزوترم جذب N_2 و معادله BET و مقادیر عناصر کربن، نیتروژن و هیدروژن با دستگاه آنالیزگر (instrument Cotech4010, Italy) element analysis (جین و همکاران، 2016) تعیین شدند.

(ANOVA) و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال 5 درصد با استفاده از نرم‌افزار Statistica انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مطالعه شده و اصلاح‌کننده‌ها

ویژگی‌های خاک اولیه و خاک آلوده مصنوعی در جدول 1 آورده شده است. خاک مورد مطالعه، آهکی و با ماده آلی کم بود. بعد از آلوده شدن مقدار سرب قابل استفاده 390/9 برابر شد. مقایسه جزءبندی سرب در خاک اولیه و خاک آلوده‌شده، نشان داد که اضافه کردن سرب باعث تغییر جزءهای سرب در بخش‌های مختلف شده است (جدول 1). بیشترین تغییر مربوط به بخش پیوند شده با کربنات‌ها (72/4 برابر بیشتر) و کمترین تغییر مربوط به بخش باقیمانده (2/75 برابر بیشتر) نسبت به خاک اولیه بود.

پژوهش به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. این آزمایش شامل دو فاکتور، فاکتور اول نوع ماده آلی (لجن فاضلاب و بیوجار لجن فاضلاب در دماهای 400 و 600 درجه سلسیوس) و فاکتور دوم مقدار کاربرد (صفر، نیم، یک و چهار درصد وزنی/وزنی) بود (راندولف و همکاران، 2017). تیمارها به مدت یک هفته (دمای 25 درجه سلسیوس و 70 درصد رطوبت مزرعه) در انکوباتور نگهداری شدند (آکنور و همکاران 2018). در پایان انکوباسیون، پ-اچ، قابلیت هدایت الکتریکی، قابلیت- استفاده سرب با روش‌های DTPA-TEA (لیندزی و نورول، 1978) و کلرید کلسیم 0/01 مولار (هویت و نیسورگ، 1971) و جزءبندی سرب به روش تسیر و همکاران (1979) انجام شد. غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی (جی-بی-سی، 932) اندازه‌گیری شد. پس از جمع‌آوری داده‌ها، تجزیه واریانس دوطرفه داده‌ها

جدول 1- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مطالعه شده قبل از اعمال تیمار

ویژگی‌ها	خاک اولیه	خاک آلوده
pH	7/18	7/2
EC (dS.m ⁻¹)	0/18	0/38
CEC(Cmol ₊ .Kg ⁻¹)	33/46	33/38
CaCO ₃ %	39	39/5
OM%	0/23	0/21
N%	0/02	0/02
K _(Total) (g.kg ⁻¹)	1/15	1/35
Na _(Total) (g.kg ⁻¹)	0/49	0/52
Pb _(DTPA) (mg.Kg ⁻¹)	0/11	43
Pb _(Total) (mg.Kg ⁻¹)	32/78	140
جزءبندی سرب (mg.Kg ⁻¹)		
تبادلی	ND*	0/33
پیوند شده با کربنات‌ها	0/35	25/63
پیوند شده با اکسیدها	2/02	22/60
پیوند شده با ماده آلی	1/84	13/70
باقیمانده	25/79	71/17

* ND: غیر قابل تشخیص توسط دستگاه

نسبت به ماده خام در حدود 3 و 4 برابر به ترتیب در بیوجارهای 400 و 600 کاهش داشت که نشان‌دهنده کاهش نمک‌های محلول در بیوجار نسبت به لجن است (مندز و همکاران، 2013). ظرفیت تبادل کاتیونی (جدول 2) بیوجارها از لجن فاضلاب کمتر بود و با افزایش دمای تولید بیوجار، ظرفیت تبادل کاتیونی روند افزایشی داشت که می‌تواند به دلیل آزاد شدن فلزات قلیایی فراوان (سدیم، پتاسیم) و فلزات قلیایی خاکی (کلسیم، منیزیم) موجود در

ویژگی‌های لجن فاضلاب و بیوجارهای تهیه شده در دماهای 400 و 600 درجه سلسیوس در جدول 2 ارائه شده است. با تبدیل لجن فاضلاب به بیوجار پ-اچ افزایش یافت و یک ماده اسیدی به یک ماده با خاصیت بازی تبدیل شد (جین و همکاران 2016). باقی ماندن اکسیدهای فلزی و مواد معدنی به‌عنوان خاکستر در بیوجار باعث قلیائیت آن نسبت به لجن می‌شود (چن و همکاران، 2014). قابلیت هدایت الکتریکی بیوجارها نیز

تخلخل در دمای گرماکافت 600 بیشتر شد (جدول 2). افزایش سطح ویژه در اثر افزایش دما به دلیل تغییر در ساختار شیمیایی ماده اولیه و ایجاد ساختار آروماتیکی پیچیده‌تر در بیوچارها می‌باشد. به طور کلی در اثر افزایش دما منافذ میکرو و مزو که با نواحی سطحی بزرگتر در ارتباط هستند افزایش می‌یابند (چن و همکاران، 2014). با تبدیل لجن به بیوچار مقدار قابل استفاده و درصد قابلیت دسترسی سرب در بیوچارها نسبت به لجن فاضلاب کاهش یافت. این کاهش در بیوچار 400 بیشتر (34 درصد) از بیوچار 600 (11/3 درصد) بود (جدول 2). دمای گرماکافت بر توزیع گونه‌های فلزی، سمیت و زیست‌فراهمی آنها تأثیرات متناقضی دارد در مقابل اثر آلاینده‌گی آن نسبت به لجن فاضلاب کمتر می‌گردد (لیو و همکاران، 2014).

اثر لجن فاضلاب و بیوچار آن بر قابلیت هدایت الکتریکی و پ-اچ خاک

نتایج تجزیه واریانس (داده‌ها نشان داده نشده است) نشان داد نوع ماده آلی، سطح کاربرد و اثر متقابل نوع و سطح ماده آلی بر پ-اچ و قابلیت هدایت الکتریکی خاک-های تیمار شده تأثیر معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد داشت. در تیمار لجن فاضلاب کاهش پ-اچ و در تیمارهای بیوچار 400 و 600 افزایش پ-اچ نسبت به شاهد مشاهده شد. دمای گرماکافت تأثیر معنی‌داری ($p < 0/05$) بر پ-اچ داشت و با افزایش دمای گرماکافت، پ-اچ در تیمارها افزایش و درصد تغییرات آن در بیوچار 600 (1/38 تا 5/97 درصد) نسبت به بیوچار 400 (1/25 تا 4/58 درصد) بیشتر بود (شکل 1-الف). پنیو و همکاران (2019)، گزارش کردند که در تیمار دو درصد خاک آلوده با لجن فاضلاب بعد از دو هفته انکوباسیون، پ-اچ خاک‌های تیمار شده نسبت به شاهد کاهش یافت. کاهش پ-اچ با افزایش کاربرد لجن فاضلاب می‌تواند مربوط به تشکیل اسیدهای آلی در طول معدنی شدن لجن یا به دلیل فرار شدن آمونیاک یا به دلیل افزایش نیتریفیکاسیون در طی انکوباسیون باشد (پنیو و همکاران، 2019). این کاهش می‌تواند به تجزیه مواد آلی و تولید گاز کربن دی‌اکسید نیز نسبت داده شود. کاهش پ-اچ در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب را نمی‌توان مستقیماً به پ-اچ لجن نسبت داد. احتمالاً مقدار و روند تغییرات پ-اچ خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب به تخریب زیستی ترکیبات آلی آن نیز بستگی دارد. در حقیقت، تجزیه مواد آلی لجن فاضلاب یک فرایند فعال در خاک-های تیمار شده است زیرا از ترکیبات آلی با پایداری کم و

خاکستر بیوچارها در دمای بالاتر و در نتیجه خالی ماندن مکان‌های تبدلی باشد (چن و همکاران، 2014). درصد عملکرد (جدول 2) بیوچار با افزایش دمای تولید بیوچار کاهش یافت و این کاهش به طور کلی به دلیل تجزیه مواد آلی موجود در لجن در اثر افزایش دما بود (چن و همکاران، 2014). درصد خاکستر در بیوچارها در مقایسه با لجن بیشتر (بیش از 50 درصد) بود و با افزایش دما مقدار خاکستر افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند نشان دهنده تغلیظ بیشتر ترکیبات معدنی در طول فرآیند تجزیه در اثر گرماکافت باشد (چین و همکاران، 2016).

برای تشخیص حذف انتخابی عناصر در طول واکنش-های هیدراسیون و کربنی شدن بیوچارها از مواد خام مختلف از مقایسه نسبت‌های اتمی O/C و H/C به طور گسترده استفاده می‌شود (اولیورا و همکاران، 2017). با تبدیل لجن فاضلاب به بیوچار یک ترکیب آلی با خصوصیات آروماتیکی تولید می‌شود که این خصوصیات با نسبت مولی اکسیژن به کربن (O/C) به‌عنوان یک شاخص از ترکیبات آلی آروماتیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نسبت کوچکتر به معنی ساختار آروماتیکی قوی‌تر می‌باشد (یوان و همکاران، 2015). از نسبت O/C می‌توان برای پیش‌بینی ثبات بیوچار در خاک استفاده کرد. نسبت O/C به طور معمول با افزایش دمای گرماکافت کاهش می‌یابد، و نشانگر بیوچار پایدارتر با محتوای کمتر از گروه‌های عاملی بر پایه اکسیژن است (رک و همکاران، 2019). نسبت O/C در لجن فاضلاب 0/542 بود و با تبدیل آن به بیوچار این نسبت به 0/413 و 0/466 به ترتیب در بیوچار 400 و 600 کاهش یافت. این یافته‌ها با گزارش رک و همکاران، (2020) مطابقت دارد.

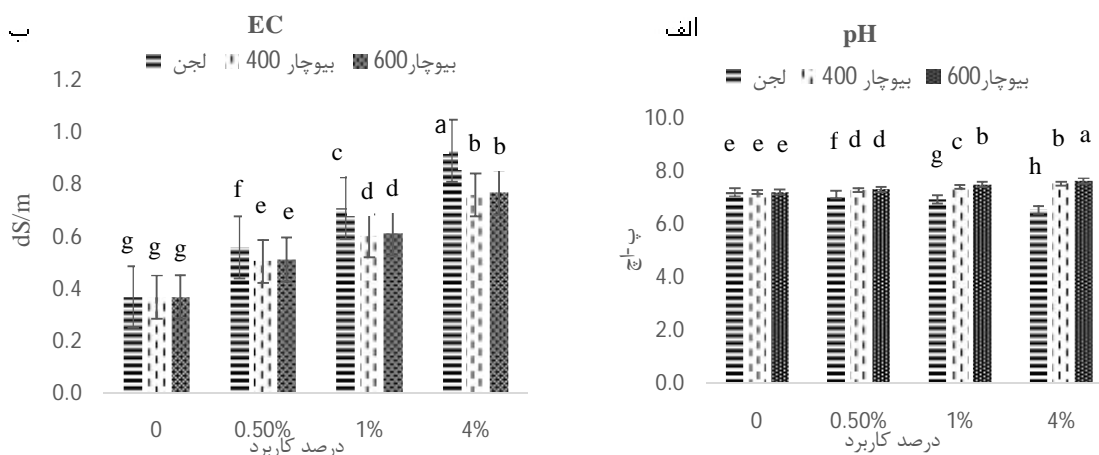
با تبدیل لجن به بیوچار و افزایش دمای گرماکافت درصد O, C, N کاهش یافت (جدول 1) که نشان دهنده تبخیر این مواد در طی فرایند گرماکافت است. نسبت H/C نیز نشان‌دهنده درجه آروماتیکی شدن بیوچار در طی فرایند گرماکافت است. نسبت H/C در لجن فاضلاب 2/33 و در بیوچار 400 و 600 به ترتیب 0/577 و 0/540 برآورد شد. نتایج مشابهی توسط رک و همکاران (2020) گزارش شده است. در طول فرایند گرماکافت، نسبت‌های O/C و H/C به خاطر حذف اتم‌های H و O کاهش می‌یابد و به دنبال آن افزایش خاصیت آروماتیکی و مقدار کربن بیوچار، پتانسیل پایداری بیوچار را افزایش می‌دهد (اولیورا و همکاران، 2017).

سطح ویژه در بیوچار 400 و 600 نسبت به لجن فاضلاب به ترتیب حدود 3 و 9 برابر شد. بیوچار نسبت به لجن فاضلاب دارای تخلخل بیشتری بود که این

آسان تخریب پذیر تشکیل شده است (پروتانو و همکاران، 2019).

جدول 2- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بیوجارها و لجن فاضلاب

بیوجار لجن (600 °C)	بیوجار لجن (400°C)	لجن فاضلاب	ویژگی‌ها
10/37	8/61	6/53	pH
1/63	1/98	6/25	EC (dS.m ⁻¹)
35/32	33/32	64/30	CEC(Cmol ₊ .Kg ⁻¹)
70/2	64/3	93/43	% خاکستر
34	28	21	CaCO ₃ %
21/92	22/02	32/17	C _(Total) %
2/81	2/87	5/88	N %
0/97	1/97	5/51	H %
0/413	0/466	0/542	O/C
0/450	0/577	2/33	H/C
11/9	10/64	6/8	K _(Total) (g.kg ⁻¹)
2/96	2/56	1/68	Na _(Total) (g.kg ⁻¹)
11/25	7/94	14/69	Pb _(DTPA) (mg.Kg ⁻¹)
594	512	434	Pb _(Total) (mg.Kg ⁻¹)
37/57	11/89	4/47	a _{s,BET} (m ² .g ⁻¹)
56/75	65/50	-	% عملکرد



شکل 1- اثر مقدار کاربرد ماده آلی بر پ-اچ (الف) و قابلیت هدایت الکتریکی (ب) در تیمارها (حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین (P<0/05) تیمارها با روش Fisher-LSD و سه تکرار)

خاک آلوده گزارش کردند تیمار بیوجار لجن فاضلاب باعث افزایش پ-اچ خاک تیمار شده نسبت به شاهد شد. موهان و همکاران (2018) علت افزایش پ-اچ خاک را به هیدروکسیدها و کرنات‌های سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم که در طول فرایند گرمکافت در بیوجار تشکیل می‌شوند، نسبت دادند.

نتایج مقایسه میانگین قابلیت هدایت الکتریکی (شکل 1-ب) نشان داد بین تیمار لجن فاضلاب و

در مورد تغییرات پ-اچ خاک‌های آهکی در اثر کاربرد بیوجار اطلاعات کمی وجود دارد. بالا بودن پ-اچ بیوجارها و وجود کاتیون‌های بازی در آنها باعث افزایش پ-اچ تیمارها شده است و با افزایش دمای گرمکافت درصد خاکستر و همچنین مقدار کاتیون‌های بازی (جدول 1) افزایش یافته که می‌تواند دلیلی بر افزایش درصد بیشتر پ-اچ در تیمار بیوجار 600 درجه سلسیوس باشد. پیندو و همکاران (2019) در مطالعات کوتاه مدت در

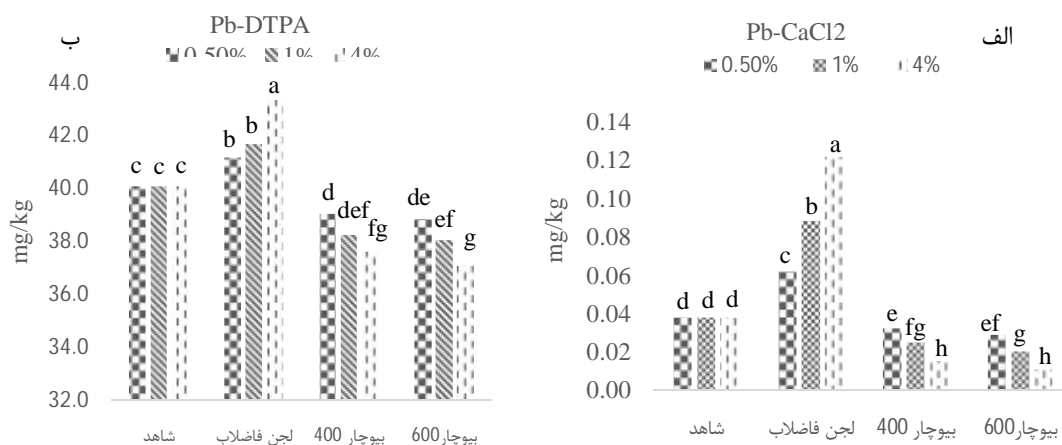
غلظت سرب محلول تحت تأثیر دمای گرماکافت قرار نداشت. عامل مهم تأثیرگذار بر غلظت سرب محلول را می‌توان به پ-اچ تیمارها نسبت داد زیرا با افزایش پ-اچ سرب محلول کاهش یافت ($R^2 = -0/83$ و $P < 0/05$). نتایج غلظت سرب قابل استفاده در تیمارهای مختلف در شکل 2 (ب) نشان داده شده است. بعد از یک هفته انکوباسیون، تفاوت معنی‌داری ($P < 0/50$) بین تیمار خاک آلوده با لجن فاضلاب و بیوجارهای آن وجود دارد. در تیمار لجن فاضلاب نسبت به شاهد، غلظت سرب قابل استفاده افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند به دلیل بیشتر بودن سرب قابل استفاده در لجن فاضلاب و همچنین کاهش پ-اچ خاک در اثر تیمار باشد. در تیمارهای بیوجار لجن فاضلاب افزایش پ-اچ خاک می‌تواند دلیل کاهش غلظت سرب قابل استفاده باشد. این نتیجه‌گیری با ارتباط منفی و معنی‌دار سرب قابل استفاده با پ-اچ تیمارها ($R^2 = -0/93$ و $P < 0/05$) تایید می‌شود.

پنیدو و همکاران (2019) گزارش کردند استفاده از 1 و 2 درصد لجن فاضلاب در خاک آلوده به مدت یک هفته باعث افزایش غلظت سرب قابل استفاده و در مقابل استفاده از بیوجار آن باعث کاهش غلظت سرب قابل استفاده شد. پ-اچ کمیّت تأثیرگذار و مهم در تحرک فلزات سنگین می‌باشد. بنابراین تبدیل لجن فاضلاب به بیوجار می‌تواند باعث افزایش پ-اچ تیمارها در خاک‌های آلوده و کاهش شستشوی کاتیون‌های فلزات و فعالیت آن‌ها در محلول شود (پنیدو و همکاران، 2019). وانگ و همکاران (2018) گزارش کردند افزایش pH و به دنبال آن افزایش رسوب فلزات سنگین، قابلیت استخراج و تحرک آنها را کاهش می‌دهد.

بیوجارها تفاوت معنی‌داری وجود دارد. افزایش دمای گرماکافت تأثیری معنی‌دار بر قابلیت هدایت الکتریکی نداشت. در سطح کاربرد چهار درصد بیشترین افزایش قابلیت هدایت الکتریکی مشاهده شد. که این افزایش در تیمار لجن فاضلاب نسبت به تیمار بیوجارها بیشتر بود. افزایش هدایت الکتریکی در تیمار لجن فاضلاب به دلیل غلظت بالای کاتیونهای (جدول 1) در آن می‌باشد وجود خاکستر حاوی کاتیون کلسیم و منیزیم در بیوجارهای لجن فاضلاب می‌تواند دلیل افزایش قابلیت هدایت الکتریکی در این تیمارها باشد. پنیدو و همکاران (2019) در خاک آلوده با تیمار لجن فاضلاب و بیوجار آن نتایج مشابهی گزارش کردند. کریمی و همکاران (2019) نیز گزارش کردند استفاده از بیوجار لجن فاضلاب باعث افزایش قابلیت هدایت الکتریکی در تیمارها شد. علت افزایش قابلیت هدایت الکتریکی خاک عناصر معدنی و کاتیون‌های بازی موجود در بیوجار بیان شده است و در بسیاری از مطالعات کمیّت و کیفیت خاکستر بیوجار عامل اصلی افزایش پ-اچ و قابلیت هدایت الکتریکی خاک گزارش شده است (دای و همکاران 2018 و موهان و همکاران، 2018).

اثر لجن فاضلاب و بیوجار آن بر قابلیت استفاده سرب

نتایج تجزیه واریانس نشان داد (داده‌ها ارائه نشده است)، تأثیر نوع و مقدار ماده آلی بر غلظت سرب قابل استفاده و محلول معنی‌دار بود ($p < 0/01$). اثر متقابل نوع و مقدار ماده آلی نشان داد که تأثیر مقدار ماده آلی به نوع ماده آلی بستگی دارد. به جزء تیمارهای لجن فاضلاب، غلظت سرب محلول در تیمار بیوجارها نسبت به شاهد کاهش یافت (شکل 2-الف). بیشترین کاهش غلظت سرب در بیوجار 600 با مقدار کاربرد چهار درصد مشاهده شد.



شکل 2- اثر لجن فاضلاب و بیوجارهای آن بر سرب محلول (الف) و سرب قابل استفاده (ب) (حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین ($P < 0/05$) تیمارها با روش Fisher-LSD و سه تکرار)

اثر لجن فاضلاب و بیوجار آن بر جزءبندی سرب بر اساس نتایج تجزیه واریانس (جدول 2) اثرات متقابل مقدار و نوع ماده آلی بر سرب در تمامی جزءها معنی‌دار ($P < 0/01$) بود. در تیمارهای لجن فاضلاب، سرب تبدالی نسبت به شاهد به‌طور معنی‌دار ($P < 0/05$) افزایش یافت. در تیمارهای بیوجار 400 و 600 درجه سلسیوس کاهش غلظت سرب تبدالی نسبت به شاهد ($P < 0/05$) مشاهده گردید. دمای بیوجار بر سرب تبدالی تأثیر معنی‌داری ($P > 0/50$) نداشت. در کاربرد چهار درصد لجن فاضلاب، غلظت سرب تبدالی 179 درصد نسبت به شاهد افزایش یافت. در کاربرد چهار درصد بیوجار 600، بیشترین کاهش (62/8 درصد) سرب تبدالی مشاهده شد (شکل 3). نوع و مقدار کاربرد ماده آلی بر سرب پیوند شده با کربنات‌ها به‌طور معنی‌دار ($P < 0/01$) تأثیرگذار بود. همچنین اثر مقدار کاربرد ماده آلی بر غلظت سرب پیوند شده با کربنات‌ها به نوع ماده آلی بستگی داشت (جدول 2). غلظت سرب پیوند شده با کربنات‌ها در همه تیمارها نسبت به شاهد افزایش داشت. تفاوت بین غلظت سرب پیوند شده با کربنات‌ها در تیمار لجن فاضلاب، بیوجار 400 و بیوجار 600 در مقدار کاربرد چهار درصد معنی‌دار بود ($P < 0/05$). در مقدار کاربرد 0/5 و یک درصد و همچنین دمای گرماکافت بیوجار تفاوت معنی‌داری بین تیمارها مشاهده نشد. بیشترین درصد تغییرات سرب در این جزء مربوط به لجن فاضلاب در تیمار چهار درصد و کمترین تغییرات نسبت به شاهد مربوط به تیمار 0/5 درصد بیوجار 600 درجه سلسیوس بود (شکل 3).

انتقال فلزات سنگین از لجن فاضلاب به خاک و بعد به گیاه به میزان مصرف لجن، زمان و برهم‌کنش فلز با کلوئیدهای خاک و ماده آلی بستگی دارد. ظاهراً ماده آلی ناشی از لجن فاضلاب از طریق گونه‌های مختلف آروماتیکی، زنجیره‌های آلیفاتیک و گروه‌های عاملی موادی را می‌سازند که یک‌گونه پیچیده چند دندان‌ه را ایجاد می‌کند و این فراورده‌های شبه هومیک و فولوویک اسید در لجن فاضلاب اثر بالقوه‌ای بر رفتار فلزات سنگین دارند (رشید و همکاران، 2018). حضور گروه‌های عاملی OH ، $COOH$ و $C=N$ در ساختار بیوجار با فلزات سنگین تشکیل کمپلکس پایدار داده و جذب فلز توسط خاک اصلاح شده با بیوجار افزایش می‌یابد (وانگ و همکاران، 2018). مواد خام اولیه و شرایط گرماکافت که در تولید بیوجار مورد استفاده قرار می‌گیرند، باعث تفاوت در ویژگی‌هایی مانند: پ-اچ، مقدار کربن آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه، گروه‌های عامل فعال و ترکیبات معدنی می‌شود که ممکن است بر پیوند بین بیوجار و فلزات تأثیرگذار باشند. بنابراین این تغییرات و تفاوت در ویژگی‌های خاک، تعاملات فلز-بیوجار در خاک و در نتیجه تحرک و زیست‌فراهمی فلزات بعد از اضافه کردن بیوجار به خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد (هانگبو و همکاران، 2017).

جدول 2- تجزیه واریانس لجن فاضلاب و بیوجار آن بر اجزاء سرب خاک پس از یک هفته انکوباسیون

میانگین مربعات				تبدالی	درجه آزادی	منبع تغییر
باقیمانده	پیوند شده با ماده آلی	پیوند شده با اکسیدها	پیوند شده با کربنات			
*68/4	*2/78	*8/39	*102/72	*1/05	2	ماده آلی
*82/7	*81/84	*8/29	*377/02	*0/02	3	مقدار ماده آلی
*44/5	*2/67	*2/12	*97/2	*0/21	6	نوع × مقدار
0/2	0/1	0/01	0/6	0/0007	24	خطا
5/80	17/75	5/15	15/2	65/8	-	Cv%
99	98	99	99	99	-	R ² (%)

* معنی‌دار در سطح احتمال 1 درصد

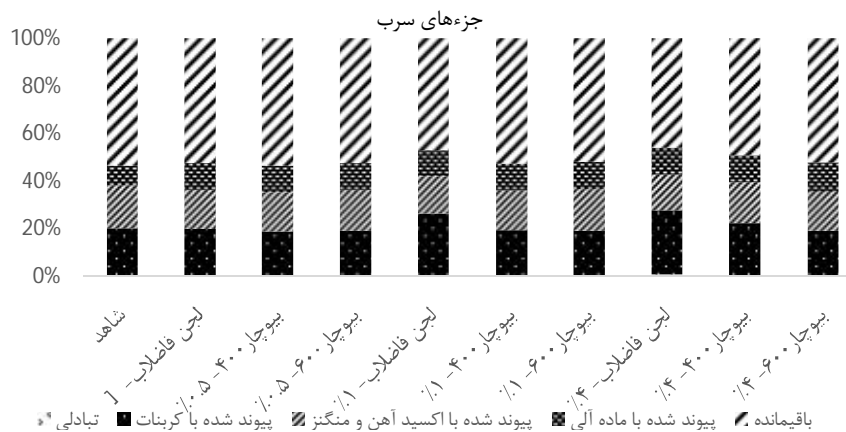
جزء سرب، در مقادیر کاربرد مختلف به نوع ماده آلی بستگی داشت (جدول 2). در تیمارهای بیوجار با افزایش مقدار کاربرد، غلظت سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن

غلظت سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز تحت تأثیر نوع و مقدار ماده آلی ($P < 0/01$) معنی‌دار بودن اثر متقابل نوع و مقدار ماده آلی نشان داد مقدار این

مشاهده شد. تفاوت معنی‌داری ($P > 0/05$) در تیمار لجن فاضلاب نسبت به بیوجارهای آن (به‌جز در بیوجار 600 با مقدار کاربرد چهار درصد) وجود نداشت. تغییرات غلظت سرب در بخش باقیمانده در تیمارها به‌طور معنی‌داری ($P < 0/01$) تحت تأثیر نوع و مقدار ماده آلی بود. اثر متقابل نوع و مقدار ماده آلی بر غلظت سرب باقیمانده معنی‌دار ($P < 0/01$) بود (جدول 2). غلظت سرب در همه تیمارها نسبت به شاهد افزایش ($P < 0/05$) داشت. تفاوت معنی‌دار ($P < 0/05$) بین تیمار لجن فاضلاب و تیمار بیوجارها در جز سرب باقیمانده (به‌جز از تیمار 0/5 درصد بیوجار 600) وجود داشت. اثر دمای گرمکافت بیوجارها بر غلظت سرب باقیمانده معنی‌دار ($P < 0/05$) و بیشترین مقدار سرب عصاره‌گیری شده در جزء باقیمانده، مربوط به بیوجار 600 درجه سلسیوس در مقدار کاربرد چهار درصد بود. تیمار خاک‌آلوده با لجن فاضلاب و بیوجارهای آن باعث افزایش مقدار کل سرب در تیمارها (مجموع جزءها در هر تیمار) نسبت به شاهد شد. محققین دیگری نیز این نتیجه را گزارش کردند (یو و همکاران، 2017 و پندو و همکاران، 2019).

و منگنز افزایش معنی‌داری ($P < 0/05$) نسبت به شاهد داشت. همچنین در اثر افزایش دمای گرمکافت افزایش معنی‌دار غلظت سرب در این جزء مشاهده شد. در تیمارهای لجن فاضلاب نسبت به شاهد (به‌جز از کاربرد چهار درصد) کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) مشاهده شد. تفاوت معنی‌داری ($P < 0/05$) بین سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمار لجن فاضلاب و بیوجارها وجود داشت. بیشترین درصد افزایش غلظت سرب در این جزء نسبت به شاهد در بیوجار 600 درجه سلسیوس در مقدار کاربرد چهار درصد (15/3 درصد) بود. در تیمار لجن فاضلاب 0/5 درصد، غلظت سرب در این جزء دو درصد (بیشترین کاهش) نسبت به شاهد کاهش یافت (شکل 3).

اثر نوع و مقدار ماده آلی بر غلظت سرب پیوند شده با ماده آلی معنی‌دار ($P < 0/01$) بود. معنی‌دار شدن اثر متقابل نوع و مقدار ماده آلی نشان داد که اثر مقدار ماده آلی بر غلظت سرب پیوند شده با ماده آلی به نوع آن بستگی دارد (جدول 2). در همه تیمارها نسبت به شاهد، افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) غلظت سرب در این جزء



شکل 3- درصد اجزاء سرب در تیمار لجن فاضلاب و بیوجارهای آن

در دامنه 22-15/7 درصد (افزایش) قرار داشتند. کمترین تغییرات در جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز مشاهده شد. استفاده از بیوجار باعث تغییر در خصوصیات شیمیایی خاک مانند پ-اچ و قابلیت هدایت الکتریکی شده و در نتیجه جزءهای سرب در خاک تحت تأثیر این تغییرات قرار می‌گیرند. خاصیت جذب بیوجار می‌تواند بر مهاجرت، تغییر شکل فلزات سنگین در خاک تأثیرگذار باشد (کریمی و همکاران، 2019).

کریمی و همکاران (2109)، گزارش کردند استفاده از بیوجار لجن فاضلاب باعث کاهش غلظت سرب تبدالی

درصد تغییرات سرب در تمامی جزءها در مدت‌زمان یک هفته انکوباسیون در شکل 3 نشان داده شده‌است. در مقایسه جزءهای مختلف، بیشترین درصد تغییرات نسبت به شاهد در جزء تبدالی در دامنه 194 درصد (افزایش) تا 62- درصد (کاهش) رخ داد. دامنه تغییرات سرب پیوند شده با کربنات‌ها بین 58/5-1 درصد (افزایش)، دامنه تغییرات سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در دامنه 2/3- درصد (کاهش) تا 15/3 درصد (افزایش)، دامنه تغییرات سرب پیوند شده با ماده آلی در دامنه 43/36 تا 80/4 درصد (افزایش) و دامنه تغییرات سرب باقیمانده

فانگ و همکاران (2016) چنین نتایج مشابهی را گزارش کردند. یو و همکاران (2016) گزارش کردند که فلزات سنگین در بخش قابل کاهش پتانسیل زیست‌فراهمی داشته و نسبت به جزء تبدالی و جزء کربنات‌ها سمیت زیستی کمتری دارند.

سرب پیوند شده با ماده آلی و باقیمانده به‌عنوان جزء غیرقابل دسترس در نظر گرفته می‌شود (هو و همکاران، 2016). نتایج نشان داد با کاربرد لجن فاضلاب و بیوچار آن در کوتاه‌مدت درصد سرب پیوند شده با ماده آلی (بخش قابل اکسید) افزایش یافته و تأثیر بیوچار در این بخش بیشتر از لجن فاضلاب بود. یو و همکاران (2015) گزارش کردند استفاده از هیدروچار لجن فاضلاب باعث افزایش بخش قابل اکسید (پیوندشده با ماده آلی، هو و همکاران، 2016) در تیمار خاک شده و سرب پیوند شده با ماده آلی در طی انکوباسیون دچار تغییرات زیادی شد. بخش قابل توجهی از فلزات سنگین با ترکیبات آلی موجود در بیوچار ترکیب شده و به فلزات سنگین قابل اکسید تبدیل می‌شوند (یو و همکاران، 2017). بررسی سرب باقیمانده نشان داد غلظت سرب در این جزء کمترین تغییرات را داشته است که این می‌تواند به دلیل زمان کوتاه مطالعه باشد. کریمی و همکاران (2019) گزارش کردند جزء قابل احیا و باقیمانده فلزات پس از استفاده از بیوچار لجن فاضلاب افزایش یافت. یو و همکاران (2015) بیان کردند کاربرد بیوچارها سرب تبدالی (قابل استفاده‌ترین شکل سرب) را به شکل‌های پایدارتر پیوند شده با کربنات، پیوند شده با ماده آلی و باقیمانده منتقل کردند.

نتیجه‌گیری

تیمار خاک آلوده به سرب (مصنوعی) با مقادیر کاربرد مختلف از لجن فاضلاب و بیوچار آن در طی یک هفته انکوباسیون باعث تغییر در برخی خصوصیات شیمیایی خاک و شکل شیمیایی سرب در خاک شد. در اثر کاربرد لجن فاضلاب پ-اچ خاک کاهش یافت در حالی که استفاده از بیوچار آن باعث افزایش پ-اچ در تیمارها گردید. قابلیت هدایت الکتریکی در تمامی تیمارها افزایش یافت که نشان دهنده حضور کاتیون‌های مختلف در مواد به کار برده شده است. درصد این کاتیون‌ها در بیوچار نسبت به لجن فاضلاب بیشتر بود و با افزایش دمای گرماکافت غلظت این کاتیون‌ها افزایش یافت. مقدار سرب محلول و سرب قابل استفاده در تیمار لجن فاضلاب افزایش یافت. اما با کاربرد بیوچار لجن فاضلاب غلظت سرب در بخش محلول و قابل استفاده کاهش یافت که دلیل آن می‌تواند افزایش پ-اچ خاک و به دنبال آن رسوب یون‌های سرب باشد. کاربرد لجن فاضلاب و

شد همچنین افزایش دمای گرماکافت باعث کاهش سرب تبدالی شد. به‌طور کلی، پ-اچ متغیر اصلی کنترل کننده حلالیت و مکانیسم جذب فلزات سنگین در خاک در نظر گرفته می‌شود. سرب تبدالی در کوتاه مدت تحت تأثیر pH تیمارها قرار داشت. با افزایش pH سرب تبدالی (0/84- $R^2 = P < 0/05$) کاهش یافت. مکانیسم احتمالی در کاهش سرب تبدالی می‌تواند رسوب یون‌های سرب تحت تأثیر افزایش پ-اچ باشد. در مطالعات فانگ و همکاران (2016) نشان داده‌شد استفاده از بیوچار لجن فاضلاب در مقدار کاربرد پنج درصد در یک خاک آلوده در طی هفت روز باعث کاهش جزء تبدالی سرب شد و مکانیسم احتمالی این کاهش را جذب بر سطح بیوچار گزارش کردند. ژانگ و همکاران (2015) گزارش کردند با در نظر گرفتن مقدار این عناصر در بیوچارها و مقدار کاربرد آن-ها، بخش قابل توجهی از این تغییرات به پ-اچ خاک مربوط می‌شد.

جزء سرب پیوند شده با کربنات‌ها در کوتاه‌مدت در خاک آلوده افزایش یافت. سرب پیوند شده با کربنات‌ها در تیمارهای بیوچارهای لجن فاضلاب (مقدار کاربرد یکسان) نسبت به لجن فاضلاب کمتر بود (شکل 2) که دلیل آن می‌تواند درصد کربنات و درصد منافذ بیشتر در بیوچار در سطح بیوچار (جدول 1) به ویژه بیوچار 600 درجه سلسیوس باشد. بیوچار غنی از کربنات و فسفات می‌تواند باعث رسوب سرب به شکل $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ و $Pb_9(PO_4)_6$ در تیمارها شود (کریمی و همکاران، 2019). فانگ و همکاران (2016)، گزارش کردند استفاده از لجن فاضلاب باعث افزایش بخش کربنات (قابل کاهش) در طی هفت روز انکوباسیون با مقدار کاربرد پنج درصد نسبت به شاهد شد. جزء تبدالی و پیوند شده با کربنات‌ها در روش تسیر و همکاران (1979) به عنوان بخش زیست‌فراهم در نظر گرفته می‌شود (هو و همکاران، 2016). نتایج این مطالعه نشان داد استفاده از بیوچار لجن فاضلاب نسبت به لجن فاضلاب غلظت سرب به شکل زیست-فراهم را کاهش داده است.

سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز (جزء قابل احیا) به‌عنوان بخش دارای پتانسیل زیست‌فراهمی معرفی شده است (هو و همکاران، 2016). در تیمارهای بیوچار لجن فاضلاب سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به تیمار لجن افزایش داشت و با افزایش دمای گرماکافت غلظت سرب در این بخش بیشتر شد. این نتایج نشان می‌دهد با کاربرد بیوچار لجن فاضلاب سرب با قابلیت دسترسی بالا به سرب با پتانسیل زیست‌فراهم تبدیل شده که سمیت زیست‌محیطی کمتری دارد.

کربنات‌ها و پیوند شده با اکسید آهن و منگنز) به جزه‌های با زیست‌فراهمی کمتر (پیوند شده با ماده آلی و باقیمانده)، بیوچار می‌تواند انتقال سرب از بخش جامد به محلول را کاهش دهد. پیشنهاد می‌شود برای بررسی بیشتر برهمکنش‌های بیوچار با خاک و اثر آن بر آلودگی سرب، مطالعه با مدت زمان بیشتر انجام شود.

بیوچار آن باعث افزایش مقدار کل سرب در تیمارها متناسب با مقدار کاربرد آن‌ها شد. بیوچار لجن فاضلاب به دلیل افزایش پ-اچ خاک، داشتن سطح ویژه بیشتر و گروه‌های عاملی در سطح آن نسبت به لجن فاضلاب می‌تواند بخش تبادل سرب را کاهش دهد. با انتقال سرب از جزءهای با زیست‌فراهمی بیشتر (تبادلی، پیوند شده با

فهرست منابع:

1. Bogusz, A., and P. Oleszczuk. 2018. Sequential extraction of nickel and zinc in sewage sludge-or biochar/sewage sludge-amended soil. *Sci. Total Environ.* 636 :927-935
2. Chen, T., Y. Zhang, H. Wang, W. Lu, Z. Zhou, and Y. Zhang. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164:47-54.
3. Dai, S., H. Li, Z. Yang, M. Dai, X. Dong, X. Ge, M. Sun, and L. Shi. 2018. Effects of biochar amendments on speciation and bioavailability of heavy metals in coal-mine-contaminated soil. *Hum Ecol Risk Assess* 24(7):1887-1900.
4. Devi, P., and A. Saroha. 2014. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresour. Technol* 162:308-315.
5. Fang, S., D. C.W. Tsang, F. Zhou, W. Zhang, and R. Qiu. 2016. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar. *Chemosphere.* 149:263-271.
6. Figueiredo, C., J. Chagas, J. Silva, and J. Ferreira. 2019. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. *Geoderma* 344 : 31-39.
7. Hongbo, L.i., D. Xiaoling, B. Evandro, M. Letuzia, C. Yanshan, and Q. Ma. Lena. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere.* 178 :466-478.
8. Hu, Y., G. Chen, M. Yan, and L. Han. 2016. Distribution and contamination hazards of heavy metals in solid residues from the pyrolysis and gasification. *JRST.* 13:87-96.
9. Huang, H. and Z. Yuan. 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 200:991-998.
10. Hoyt, P.B., and M. Nyborg. 1971. Toxic metal in acid soil: 2. Estimation of plant available manganese. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.* 35: 141-144.
11. Iglesias, M., E. Marguá, F. Camps, and M. Hidalgo. 2018. Extractability and crop transfer of potentially toxic elements from Mediterranean agricultural soils following long-term sewage sludge applications as a fertilizer replacement to barley and maize crops. *J.Waste Manag.* 75:312-318.
12. Jin, J., Y. Lia, J. Zhang, S. Wu, Y. Cao, P. Liang, J. Zhang, M. Hung, M. Wang, S. Shand, and K.Christie. 2016. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 320: 417-426.
13. Kabata-Pendias A. and H. Pendias. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Third Ed. CRC Press. Boca Raton. London. 331p.
14. Kabiri, P., H.M. Motaghian, and A. R. Hosseinpur. 2019. Effects of walnut leaves biochars on lead and zinc fractionation and phytotoxicity in a naturally calcareous highly contaminated soil. *Water, Air, Soil Pollut:* 230:263.

15. Karimi, F., G. Rahimi, Z. Kolahchi, A. Khademi, and J. Nezhad. 2019. Using Industrial Sewage Sludge-Derived Biochar to Immobilize Selected Heavy Metals in a Contaminated Calcareous Soil. *Waste Biomass Valorization*. 11: 2825–2836.
16. Khalid, N., M. Hussain, H.S. Young, M. Ashraf, M. Hameed, and R. Ahmad. 2018. Lead concentrations in soils and some wild plant species along two busy roads in Pakistan. *B.E.C.T.* 100:250-258.
17. Lindsay, W.L., and W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
18. Liu, T., B. Liu, and W. Zhang. 2014. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment. *Pol. J. Environ. Stud.* 23: 271-275.
19. Loeppert, R.H., and D.L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. S.S.S.A. Madison. pp. 437-474.
20. Mohan, D., K. Abhishek, A. Sarswat, M. Patel, P. Singh, and C.U. Pittman. 2018. Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration—a sustainable solution to crop-residue burning in India. *RSC Advances* 8:508-520.
21. O'Connor, D., T. Peng, J. Zhang, D.C.W. Tsang, D. S. Alessi, Z. Shen, N.S. Bolan, and D. Houa. 2018. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials. *Science of the Total Environment* 619–620 : 815–826.
22. Oliveira, F.R., A.K. Patel, D.P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S.K. Khanal. 2017. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 246:110-122.
23. Penido, E.S., G.C. Martins, T.B. Matos, L. Mendes, C.A. Melo, I.R. Guimarães, and L.R. G. Guilherme. 2019. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 172 326–333.
24. Protano, G., F. Baroni, L. Antonello, D. Lella, A. Mazzoni, and F. Nannoni. (2019). How do properties and heavy metal levels change in soils fertilized with regulated doses of urban sewage sludge in the framework of a real agronomic treatment program? *J. S. S.* 20: 1383–1394.
25. Randolph, P. R.R. Bansode, O.A. Hassan, Dj. Rehrah, R. Ravella, M.R. Reddy, D.W. Watts, J.M. Novak, and M. Ahmedna. 2017. Effect of biochars produced from solid organic municipal waste on soil quality parameters. *J. Environ. Manage* 192: 271-280
26. Rashid, I., G. Murtaza, Z. Ahmad, and M. Farooq. 2018. Effect of humic and fulvic acid transformation on cadmium availability to wheat cultivars in sewage sludge amended soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25:16071-16079.
27. Racek, J., J. Sevcik, T. Chorazy, J. Kucerik, and P. Hlavinek. 2020. Biochar–Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste Biomass Valorization*. 11:3677–3709.
28. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved Solids. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. S. S. S. A. J. Madison 417-435.
29. Sparks D.L. 1996. *Methods of Soil Analysis*. Part 3-Chemical Methods. Wisconsin. 1309.
30. Sposito, G., L.J. Lund, and A. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone soil amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *S. S. A. J.* 46: 260-264.
31. Sumner, M.E., and P.M. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. S. S. S. A. J. Madison 1201-1230.
32. Tang, X.Y., Y.G. Zhu, Y.S. Cui, J. Duan, and L. Tang. 2006. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environ. Int.* 32:682-689.

33. Tessier, A., P.G.C. Campbell, and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844–851.
34. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and Soil acidity. In: Sparks D.L. (ed.), *Methods of Soil Analysis*. S. S. S. A. J. Madison 475-490.
35. Yang, X., J. Liu, M. Kim, H. Huang, K. Lu, X. Guo, L. He, X. Lin, L. Che, Z. Ye, and H. Wang. 2016. Environ effect of biochar on the extractability of heavymetals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23:974-984.
36. Yang, G., G. Zhu, H. Li, X. Han, J. Li, and Y. Ma. 2018. Accumulation and bioavailability of heavy metals in a soil-wheat/maize system with long-termsewage sludge amendments. *J IntegrAgric.* 17:1861–1870.
37. Yuan, X., L. Leng, H. Huang, X. Chen, H. Wang, Z. Xiao, Y. Zhai, H. Chen, and G. Zeng. 2015. Speciation and environmental risk assessment of heavy metal in bio-oil from liquefaction /pyrolysis of sewage sludge. *Chemosphere* 120:645–652.
38. Yue, Y., L.Cui, Q.Lin, G. Li, and X. Zhao. 2017. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. *Chemosphere* 173: 55-556.
39. Wang, H., X. Yang, L. He, K. LU, K. Muller, k. McGrouther, S. Xu, X. Zhang, J. Li, H. Huang, G. Yuan, G. Hu, and X. Liu. 2018. Using Biochar for Remediation of Contaminated Soils. P. 763-783. *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China.*
40. Zhao, Y., L. Zhao, Y. Mei, F. Li, and X. Cao. 2107. Release of nutrients and heavy metals from biochar-amended soil under environmentally relevant conditions. *Environ Sci Pollut Res* 25: 2517–2527.
41. Zhao, M., Y. Dai, M. Zhang, C. Feng, B. Qin. W. Zhang, N. Zhao, Y. Li, Z. Ni, Z. Xu, D. Tsang, and R. QIU. 2020. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. *Sci. Total Environ.* 717:136894.
42. Zheng, R., Z. Chen, C. Cai, B. Tie, X. Liu, B.J. Reid, Q. Huang, M. Lei, G. Sun, and E. Baltrėnaitė. 2015. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa* L.) using biochar amendment-a field experiment in Hunan, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2:11097-11108.

Short-Term Effect of Sewage Sludge Biochar on Availability and Fractionation of Pb in a Contaminated Calcareous Soil

F. Khaefi¹, A. Hosseinpur, and H. Motaghian

PhD Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahrekord University;

E-mail: khaefif@yahoo.com

Professor., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahrekord University;

E-mail: hosseinpur-a@agr.sku.ac.ir

Associate Professor., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahrekord University;

E-mail: motaghian.h@yahoo.com

Received: December, 2020 and Accepted: March, 2021

Abstract

Conversion of sewage sludge (SL) to biochar is one of the methods that can convert this material into a useful product in agriculture. Heavy metals are present in various forms in SL, which largely determine their bioavailability. Converting SL to biochar can alter the bioavailability of heavy metals. The aim of this study was to compare the effect of SL and its biochar on the availability and fractionation of lead (Pb) in a contaminated calcareous soil (100 mg.kg⁻¹ pb as solution added to soil and incubate for 2 weeks). The contaminated soil was treated with 0.5%, 1%, and 4% of SL and biochar prepared at temperatures of 400 and 600 °C. This research was performed as a factorial experiment in a completely randomized design with three replications. After one week of incubation; EC and pH, soluble and available Pb, as well as Pb fractionations in the soil samples were studied by the Tessier method. The results showed that the EC of the soil increased in all treatments compared to the control. pH decreased in SL treatment (1.3% to 5.5%) and increased in biochar treatment at both temperatures. The highest increase was observed in the treatment of 4% B600 (5.97%). The total amount of Pb increased in all treatments, the available Pb in SL treatment increased (8.2% in 4% treatment) and decreased in biochar treatments (7.6% in 4% B600 treatment). Application of biochar compared to SL changed the fractionation of Pb from the bioavailability to more stable forms. The highest increase in Pb content compared to the control was bonded to the organic matter fraction (43.4% to 80.4%). The results of this research showed that, due to increased pH, specific surface area, or change in surface functional groups, biochar can re-distribute Pb fractions and reduce Pb availability in soil.

Keywords: Pyrolysis temperature, Bioavailability, Heavy metals, Organic amendments

¹ Corresponding author: Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahrekord University