تحقیقات آب و خاک ایران، دوره ۵۱، شماره ۱۲، اسفند ماه ۱۳۹۹ (ص ۳۰۸۵-۳۰۷۱) DOI: 10.22059/ijswr.2020.305018.668654

The Impact of Organic and Inorganic Amendments on Removal of Heavy Metals in Soils Polluted with Sewage Sludge

GHASEM RAHIMI[1], EISA EBRAHIMI[*2]
1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Bu Ali Sina University, Hamadan, Iran.
2. Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan, Guilan, Iran.
(Received: June. 23, 2020- Revised: Aug. 16, 2020- Accepted: Oct. 24, 2020)

ABSTRACT

Application of sewage sludge on agricultural fields may increase the risk of soil contamination with heavy metals and could affect distribution of heavy metals in soil. The application of amendment is essential in order to reduce the harmful effects of sewage sludge applied to the soil. This study aimed to investigate the impact of organic and inorganic amendments on removal of heavy metals in the soils contaminated through sewage sludge application. Firstly, the sewage sludge was applied to the soil at levels of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 tons per hectare, which increased heavy metal concentrations in the soil. Then, earthworm (*Eisenia fetida*) was added to the polluted soil in order to study the effect of organic amendments. The total concentration and fractionation of heavy metals, the weight and mortality of earthworm were evaluated after 42 days. Nanoparticles of Aluminium oxide was applied to the soil in order to study the effect of inorganic amendments. Earthworm activity caused a reduction in the total amount of Copper, Zinc, Nickel and Cadmium, while led to an increase in the total amount of Lead. Earthworms decreased all metals except Cadmium in the exchangeable fraction. The residual fraction of Zinc and Copper increased whereas the residual fraction of other three elements decreased. The total concentrations of heavy metals were decreased as a result of the aluminum oxide nanoparticles treatment. Heavy metals for Lead and Cadmium in exchangeable fraction were reduced by nanoparticles of aluminum oxide. The amount of all metals was decreased for organic fraction. The Lead and Cadmium were decreased in inorganic and residual fractions whereas other elements were increased. In general, the use of earthworms can be more effective than nanoparticles. The use of nanoparticles is not economic, while the presence of earthworms as soil organisms is very cost-effective.

Keywords: Amendment, Aluminum Oxide, Earthworm, Nanoparticles, Pollution.

* Corresponding Author's Email: Ebrahimi.soilphysic@yahoo.com

تأثیر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر حذف فلزهای سنگین در خاک آلوده به لجن فاضلاب

قاسم رحیمی[۱]، عیسی ابراهیمی[۲*]

۱. گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

۲. گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۴/۳- تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۵/۲۶- تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۸/۳)

چکیده

کاربرد لجن فاضلاب در زمین‌های کشاورزی ممکن است خطر آلوده شدن خاک به فلزهای سنگین را در پی داشته باشد. استفاده از اصلاح کننده‌ها جهت کاهش اثرات زیان‌بار لجن فاضلاب اضافه شده به خاک امری ضروری است. هدف از این مطالعه، بررسی تأثیر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی در خاک آلوده به لجن فاضلاب بود. ابتدا لجن فاضلاب در مقادیر ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰،۴۰ و ۵۰ تن بر هکتار به خاک اضافه شد. جهت بررسی تأثیر اصلاح کننده آلی، کرم خاکی گونه *Eisenia fetida* به خاک‌های آلوده اضافه شد. بعد از ۴۲ روز غلظت کل و جزءبندی فلزهای سنگین در خاک بررسی شد. جهت بررسی اصلاح کننده معدنی، نانو ذرات اکسید آلومینیوم به خاک اضافه شد. نتایج نشان داد که فعالیت کرم خاکی سبب کاهش مقدار کل فلزهای سنگین مس، روی، سرب، نیکل و کادمیوم شد. کرم‌های خاکی سبب کاهش همه‌ی فلزها به جز کادمیوم در جزء تبادلی شدند. جزء باقیمانده دو فلز روی و مس افزایش و برای سه عنصر دیگر کاهش مشاهده شد. غلظت کل فلزهای سنگین در نتیجه حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم کاهش یافت. نانو ذرات اکسید آلومینیوم سبب کاهش فلزهای سنگین به جز سرب و کادمیوم در جزء تبادلی شدند. به طور کلی، استفاده از کرم خاکی در مقایسه با نانو ذرات می‌تواند موثرتر باشد. از لحاظ اقتصادی استفاده از نانو ذرات به صرفه نمی‌باشد و هزینه بیشتری را به دنبال دارد، در صورتی که حضور کرم خاکی به عنوان موجودات زنده خاک بسیار مقرون به صرفه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح کننده، اکسید آلومینیوم، آلودگی، کرم خاکی، نانو ذرات.

مقدمه

آلودگی محیط زیست با سلامت بشر در ارتباط بوده و فلزهای سنگین موجود در آلاینده‌ها بیش‌ترین نگرانی را به خود اختصاص می‌دهند، زیرا این عناصر سمی بوده و همچنین ماندگاری بالایی در طبیعت دارند (Hazrat *et al.*, 2019; Ali and Khan, 2017). آلودگی خاک به عنوان افزایش ترکیبات سمی، شیمیایی، نمک‌ها، مواد رادیواکتیو و یا عوامل ایجاد بیماری تعریف می‌شود که این ترکیبات تأثیر نامطلوبی بر رشد گیاهان و سلامتی انسان و حیوانات دارند. دفع فلزهای سنگین ناشی از فعالیت‌های انسان سبب آلودگی بسیاری از خاک‌ها را در سطح جهان است (Baghaie and Fereydoni, 2019; Hadzi *et al.*, 2019). از جمله فعالیت‌های بشری که سبب آلودگی محیط به فلزهای سنگین می‌شوند، مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب‌ها به عنوان بارور کننده خاک می‌باشد (Hayes *et al.*, 1990). لجن فاضلاب به‌عنوان یک ماده زائد آلی می‌تواند منبع خوبی از عناصر کم مصرف و پر مصرف باشد (Tsadilas *et al.*, 1995). اما لجن و پساب فاضلاب دارای برخی ویژگی‌های شیمیایی نامساعد هستند. لجن فاضلاب دارای آلاینده‌های آلی، عناصر سنگین و پاتوژن‌ها می‌باشد (Singh and Agrawal, 2009; Tytła, 2019). در آزمایشی Singh and Agrawal (2010) گزارش‌کردند که قابلیت دسترسی فلزهای سنگین به‌طور معنی‌داری با افزایش مقدار لجن افزوده شده به خاک افزایش می‌یابد. کاربرد لجن فاضلاب در خاک می‌تواند میزان عناصر کمیاب را در خاک به طور معنی‌داری افزایش دهد و در صورتی که در دراز مدت این کار انجام شود عناصر کمیاب در محیط خطر آفرین می‌شوند. در صورتی که مواد زائد صنعتی به همراه مواد زاید خانگی دفع و یا تبدیل به کود شوند، سبب افزوده شدن عناصر مختلفی نظیر جیوه، کروم، کادمیوم، آرسنیک، سرب و مواد رادیواکتیو به خاک یا کود می‌شوند و می‌توانند اثرات سویی بر سلامت انسان و سایر موجودات داشته باشند. غلظت فلزهای سنگین در لجن فاضلاب به فاکتورهایی مانند منشا لجن (صنعتی، شهری و غیره) و فرآیندهای تصفیه بستگی دارد (Doelisch *et al.*, 2006). یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی خاک‌ها، تثبیت فلزهای سنگین است که نسبتاً ساده و مقرون به صرفه بوده و برای بسیاری از مناطق به ویژه زمین‌های کم ارزش به

* نویسنده مسئول: Ebrahimi.soilphysic@yahoo.com

خوبی قابل اجرا هستند. در این روش با کاربرد یک ماده تثبیت کننده، فلزها قابل دسترس و قابل شستشو، به شکل کم محلول تبدیل می‌شوند که می‌توانند برای مدت زمان زیادی در این شکل خنثی باقی بمانند. بنابراین خطر ورود آن‌ها به زنجیره غذایی و از دیگر طرف ورود آن‌ها به ذخایر آب‌های سطحی و زیرزمینی کاهش می‌یابد (Salt, 2000). از جمله اصلاح کننده‌های آلی می‌توان به کرم‌های خاکی اشاره کرد. در بین جانداران خاک، کرم‌های خاکی به عنوان فاکتورهای زیستی گزارش شدند که ممکن است بر تحرک و دسترسی زیستی فلزهای سنگین نقش داشته باشند (Ruiz *et al.*, 2011). کرم‌های خاکی می‌توانند در حل مشکل زباله‌های آلی کمک کنند. وجود زباله‌های آلی فاسد شونده باعث آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی می‌شود. کرم‌ها قادرند این زباله‌های آلی را خورده و در مقابل کود در اختیار ما قرار دهند. اثر کرم خاکی بر دسترسی زیستی و تحرک فلزهای سنگین به گونه کرم خاکی، نوع خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد (Sizmur *et al.*, 2011). Dai *et al.*, (2004) در مطالعه‌ای بر روی خاک آلوده به فلزهای سنگین سرب، روی، کادمیوم و مس از دو گونه کرم خاکی *Aporrectodea caliginosa* و *Lumbricus rubellus* جهت تأثیر بر تحرک فلزهای سنگین استفاده کردند. نتایج مطالعه این پژوهشگران نشان داد فاکتور تجمع زیستی در گونه *Aporrectodea caliginosa* نسبت به گونه *Lumbricus rubellus* بیشتر بود و گونه *Aporrectodea caliginosa* توانست مقدار بیشتری از فلزهای سنگین را در بافت بدن خود جذب کند. Singh and Kalamdhad (2013) از کرم خاکی گونه *Eisenia Fetida*، در خاک آلوده به فلزهای سنگین استفاده کردند. به گفته این پژوهشگران این گونه کرم خاکی در کاهش دسترسی زیستی فلزهای مانند روی، نیکل، سرب و کادمیوم موثر بود. نتایج آن‌ها نشان داد فعالیت کرم خاکی سبب کاهش جزء تبادلی فلز روی، نیکل و مس شد و جزء باقیمانده این فلزهای افزایش پیدا کرد. همچنین آن‌ها بیان کردند کلسیم ترشح شده از روده کرم خاکی سبب افزایش pH شد.

امروزه قابلیت استفاده از فناوری نانو در زمینه‌های مختلف علوم کشاورزی و منابع طبیعی بسیار بیشتر از قبل است. استفاده از فناوری نانو در حل یا تخفیف مشکلات جزء کشاورزی گامی مهم و اساسی است. He *et al.* (2013) در مطالعه‌ی خود به بررسی تأثیر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت بر بی‌تحرکی سرب و کادمیوم در خاک آلوده به این دو فلز سنگین پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت به طور معنی‌داری انحلال سرب و کادمیوم را کاهش داد و همچنین دسترسی زیستی این دو فلز در حضور نانو ذرات کاهش پیدا کرد. Mahdavi *et al.*, (2014) جهت حذف فلزهای سنگین از محلول آبی، از نانو ذرات اصلاح شده اکسید آلومینیوم استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم سبب جذب سطحی و رسوب فلزهای از جمله کادمیوم، مس و نیکل می‌شود. Sheela and Nayaka (2012) تأثیر نانو ذرات اکسید نیکل را در محلول آبی مورد بررسی قرار داند. یافته‌های این پژوهشگران نشان داد، نانو ذرات اکسید نیکل در بی‌تحرک کردن فلزهای از جمله کادمیوم و سرب تاثیرگذار هستند.

توجه به تأثیر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر تثبیت فلزهای سنگین در خاک و کاهش جذب آن‌ها توسط گیاه، می تواند راه کار مفیدی در کنترل انتقال آلاینده‌ها باشد. این پژوهش به منظور شناسایی فلزهای سنگین به عنوان آلاینده‌های خاک و بررسی تأثیر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر اصلاح خاک‌های آلوده به لجن فاضلاب اجرا گردید.

مواد و روش‌ها

لجن به کار رفته در این پژوهش از شهرک صنعتی بوعلی‌سینا واقع در استان همدان تهیه گردید. صنایع موجود در شهرک به هفت جزء غذایی، نساجی، فلزی، برق و الکترونیک، کانی، سلولزی و شیمیایی تقسیم شده است. در حال حاضر به طور متوسط $۹۰۰ m^3/d$ فاضلاب وارد تصفیه‌خانه می‌شود که از این میان صنایع غذایی و شیمیایی بیشترین مقدار فاضلاب را از نظر بار آلی و بار هیدرولیکی به خود اختصاص داده است.

این پژوهش به صورت گلخانه‌ای و در دانشکده کشاورزی دانشگاه بوعلی سینا همدان صورت گرفت. جهت انجام این پژوهش، شش تیمار لجن فاضلاب شامل مقادیر متفاوتی از لجن فاضلاب صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ تن بر هکتار با سه تکرار و با استفاده از دو اصلاح کننده آلی و معدنی در نظر گرفته شد. به منظور تثبیت لجن در خاک، به مدت ۴۲ روز ظروف به حال خود رها شدند و در طی این مدت رطوبت ظروف کنترل شد. پس از گذشت این مدت، اجرای اصلاح‌کننده‌ها شروع شد. جهت بررسی اصلاح کننده آلی از کرم‌های خاکی گونه *Eisenia fetida* استفاده شد. ابتدا کرم‌های خاکی توزین شده و در هر ظرف پلاستیکی محتوی ۵۰۰ گرم خاک، ۱۲ عدد کرم خاکی قرار داده شد و ظروف در انکوباتور نگهداری شدند. بر روی دیواره‌ها و درب ظروف سوراخ‌هایی ایجادکرده و همواره مقدار رطوبت خاک در حد ظرفیت زراعی مزرعه حفظ شد. پس از گذشت ۴۲ روز، کرم‌های خاکی از خاک جمع‌آوری شدند. جهت بررسی اصلاح کننده معدنی، از نانو ذرات اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) استفاده شد. اندازه این نانو ذرات ۲۰ نانومتر بود. در هر ظرف محتوی ۱۰۰ گرم

خاک، مقدار ۵ گرم نانو ذره اکسید آلومینیوم به خاک اضافه شد. نمونه‌برداری قبل و بعد از استفاده از اصلاح‌کننده‌ها انجام شد. در مطالعه‌ای که Cui *et al.*, (2013) برای حذف فلزهای سنگین با استفاده از نانوذرات ذرات هیدرواکسی آپاتیت از سطح یک و پنج درصد استفاده کردند.

بافت خاک بر پایه قانون استوکس و به روش هیدرومتر تعین شد (Bauycos, 1962). pH خاک در نسبت ۱ به ۵ خاک به آب با استفده از دستگاه پی‌اچ متر مدل متراهم اندازه‌گیری شد (Thomas, 1996). قابلیت هدایت الکتریکی خاک (EC) در نسبت ۱ به ۵ خاک به آب با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی مدل متراهم ۷۱۲ تعیین شد (Roades, 1996). کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با NaOH تعیین گردید (Sims, 1996). ماده آلی خاک به روش والکی- بلک اندازه‌گیری شد (Rowell, 1994). ظرفیت تبادل‌کاتیونی خاک به روش باور (Rowell, 1994) تعیین گردید. غلظت کل فلزهای سنگین با استفاده از اسید نیتریک ۴ نرمال عصاره‌گیری شد و با استفاده از روش اسپوزیتو، (Sposito *et al.*, 1982) به‌وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی مدل واریان ۲۲۰ اندازه‌گیری شد. جهت بررسی توزیع فلزهای سنگین در خاک از روش اسپوزیتو، (Sposito *et al.*, 1982) استفاده شد. در این روش چهار جزء محلول و تبادلی، آلی، کربناتی و باقیمانده تفکیک شد.

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS انجام شد. نمودارها در محیط Excel 2016 ترسیم شدند. برای بررسی اثرات لجن فاضلاب بر تجمع فلزهای سنگین و تأثیر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در جدول (۱) ارائه شده است. pH خاک ۷/۶ و EC آن ۰/۲ (dS/m) اندازه-گیری شد. کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نیز به ترتیب ۱/۷ درصد و ۲۲/۱ ($cmol^{+}.kg^{-1}$) محاسبه شد. مقدار کربنات کلسیم خاک برابر ۱/۵ درصد و بافت خاک لوم- شنی بود. مطابق نتایج به دست آمده و مقایسه با غلظت بحرانی فلزهای سنگین گزارش شده توسط Kabata-pendias and Pendias, (2000) خاک اولیه از نظر فلزهای سنگین آلودگی ندارد و غلظت فلزهای سنگین آن کمتر از حد استاندارد می‌باشد.

جدول ۱- ویژگی‌های شیمیایی خاک مورد استفاده

پارامتر	واحد	مقدار	پارامتر	واحد	مقدار
رس	٪	۱۹/۳±۰/۸	آهک	٪	۱/۵±۰/۲۳
سیلت	٪	۲۹/۸±۱/۰۱	روی کل	mg/kg	۶۷/۵±۲/۳
شن	٪	۵۰/۸±۲/۱	مس کل	mg/kg	۳۲±۲/۹
pH	-	۷/۶+۰/۰۲	نیکل کل	mg/kg	۶۳±۲/۴
EC	dS/m	۰/۲±۰/۰۴	کادمیوم کل	mg/kg	۲±۰/۷
OC	٪	۱/۷±۰/۰۶	سرب کل	mg/kg	۴۸/۸±۲/۲
CEC	$cmol^{+}/kg$	۲۲/۱±۱/۰۵			

ویژگی‌های شیمیایی لجن فاضلاب

نتایج تجزیه شیمیایی و غلظت کل فلزهای سنگین در لجن - فاضلاب در جدول (۲) آمده است. pH لجن فاضلاب ۷/۳ و EC آن ۱/۷ (dS/m) اندازه‌گیری شد و کربن آلی لجن فاضلاب ۲۴ درصد بود. با توجه به نتایج به دست آمده لجن فاضلاب می‌تواند حاصلخیزی خاک را بهبود دهد، چرا که از نظر ماده آلی غنی می‌باشد. غلظت فلز روی در لجن فاضلاب ۴۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد (جدول ۲) که در مقایسه با مقدار استاندارد روی (۲۸۰۰ میلی‌گرم برکیلوگرم) بیشتر می‌باشد. می-توان گفت فلز روی زیست فراهمی نسبتاً بالایی در لجن دارد. Wang *et al.*, (2004) گزارش کردند که بالا بودن مقدار روی در لجن برای گیاه می‌تواند خطر سمیت گیاهی را به دنبال داشته باشد. غلظت مس در لجن فاضلاب ۴۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم اندازه‌گیری شد (جدول ۲). با توجه به مقدار استاندارد ارایه شده مس (۱۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در جدول (۲)، مس موجود در لجن فاضلاب کمتر از حد مجاز است. طی مطالعه‌ای که Fuentes *et al.*, (2004) در مورد انواع لجن فاضلاب در اسپانیا انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که ۱۵ درصد از مس موجود در لجن فاضلاب قابل دسترس است. غلظت نیکل و سرب موجود در لجن فاضلاب به‌ترتیب ۹۹/۵ و ۱۲۴/۶ اندازه‌گیری شد که از حدود استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست امریکا کمتر بود. در این مطالعه غلظت کل کادمیوم ۵/۲ میلی‌گرم برکیلوگرم بود (جدول

۲) که نسبت به حدود مجاز ارایه شده کمتر است. Wang *et al.*, (2004) گزارش‌کردند که فاضلاب‌های صنعتی منبع کادمیوم، جیوه، کروم و نیکل هستند، در حالی‌که روی و مس اغلب منشا خانگی دارند.

جدول ۲- ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در لجن فاضلاب

پارامتر	واحد	مقدار	استاندارد	پارامتر	واحد	مقدار	استاندارد
pH	-	۷/۳±۰/۰۲	-	مس کل	mg/kg	۴۰۵±۳/۲	۱۵۰۰
EC	dS/m	۱/۷ ±۰/۰۱	-	نیکل کل	mg/kg	۹۹/۵±۱/۹	۱۵۰
OC	٪	۲۴±۱/۲	-	کادمیوم کل	mg/kg	۵/۲ ±۰/۰۱	۳۹
روی کل	mg/kg	۴۴۴۰± ۵/۱	۲۸۰۰	سرب کل	mg/kg	۱۲۴/۶±۱/۲	۳۰۰

استاندارد USEPA503 آژانس حفاظت محیط زیست امریکا

غلظت کل فلزهای سنگین در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب

روی

نتایج مقایسه میانگین غلظت روی کل در تیمارهای مورد مطالعه در جدول (۳) ارایه شده است. افزایش کاربرد لجن فاضلاب در خاک، در تمام تیمارها در مقایسه با خاک شاهد افزایش معنی‌داری در مقدار روی کل را نشان داد. به این ترتیب که از ۶۶/۸ میلی‌گرم برکیلوگرم مربوط به خاک شاهد، تا ۱۰۸/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم مربوط به تیمار ۵۰ تن بر هکتار متغیر بود. این نشان می‌دهد که میزان روی، تحت تأثیر مقدار لجن فاضلاب به کار رفته در خاک بود و با افزایش میزان کاربرد لجن فاضلاب در خاک، مقدار روی کل افزایش یافت. اما این میزان در دامنه استاندارد جهانی (۶۰۰-۳۰۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. بنابراین خطری از نظر زیست محیطی ایجاد نمی‌کند. این نتیجه مطابق با یافته‌های دیگر پژوهشگران بود (Merrington *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2006; Bose *et al.*, 2007; Singh and Agrawal, 2010).

مس

غلظت کل مس در تیمارهای مورد مطالعه در جدول (۳) آمده است. با توجه به اطلاعات به دست آمده مشاهده می‌شود که میزان مس کل نیز در خاک‌ها با افزایش کاربرد لجن فاضلاب در خاک افزایش یافت. کاربرد لجن فاضلاب در خاک میزان مس را تحت تأثیر قرار داده است، هر چند این افزایش معنی‌دار نبود. کمترین میزان مس در خاک شاهد و بیشترین میزان آن در تیمار ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب دیده شد (به‌ترتیب ۲۸/۸ و ۴۶/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم). در تمام تیمارها با وجود افزایش غلظت کل مس در خاک، همچنان در محدوده مجاز بود. نتایج مشابه نیز توسط دیگر پژوهشگران گزارش شده است (Kidd *et al.*, 2003; Mantovi *et al.*, 2005).

نیکل

نتایج مقایسه میانگین اثر تیمارهای مختلف بر نیکل کل در جدول (۳) آمده است. نیکل کل با افزایش مقدار لجن فاضلاب در خاک، افزایش یافت به‌طوری که در تیمار شاهد کمترین میزان (۶۳/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و در تیمار ۵۰ تن بر کیلوگرم (۱۳۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشترین مقدار اندازه‌گیری شد. با وجود افزایش مقدار نیکل کل در تیمارها، این افزایش معنی‌دار نبود. Melo *et al.*, (2007) بیان کردند که کاربرد لجن فاضلاب در خاک سبب می‌شود که غلظت نیکل به‌طور معنی‌داری در خاک افزایش یابد. سایر مطالعاتی که در این زمینه انجام شده است، نشان داد که با افزایش میزان کاربرد لجن فاضلاب در خاک، نیکل کل نیز افزایش یافت (Malavolta, 1994; Illara *et al.*, 2000; Marchiori, 2002).

جدول ۳- غلظت کل فلزهای سنگین در تیمارهای لجن فاضلاب (mg/kg)

تیمار ($t.ha^{-1}$)	روی	مس	نیکل	کادمیوم	سرب
شاهد	۶۶/۸ ±۲/۳^{d}	۲۸/۸±۲/۹^{a}	۶۳/۰±۲/۴^{b}	۳/۳±۰/۷^{a}	۴۸/۸±۲/۲^{b}
۱۰	۷۲/۷±۶/۱^{cd}	۳۲/۵±۴/۲^{a}	۹۲/۰±۵/۷^{ab}	۳/۳±۰/۰۸^{a}	۱۷۷/۰±۲/۹^{a}
۲۰	۸۴/۹ ±۲۱/۱^{bcd}	۳۷/۱±۸/۴^{a}	۱۱۰/۰±۱۹/۶^{ab}	۳/۵±۰/۶^{a}	۱۹۲/۰±۲۸/۶^{a}
۳۰	۹۴/۰±۳/۷^{abc}	۴۲/۰±۱۲/۷^{a}	۱۱۶/۲±۴۷^{a}	۳/۶±۰/۳^{a}	۱۹۵/۵±۲۵/۶^{a}
۴۰	۹۸/۲±۱۵/۱^{ab}	۴۴/۵±۱۷/۸^{a}	۱۱۸/۰±۱۵/۲^{a}	۳/۹± ۱/۱^{a}	۱۹۵/۸±۱۷/۲^{a}
۵۰	۱۰۸/۳±۸/۵^{a}	۴۶/۹±۲/۸^{a}	۱۳۰/۱±۳۷^{a}	۳/۹±۰/۰۶^{a}	۲۰۴/۷±۲۹/۶^{a}
حد مجاز	۳۰۰-۶۰۰	۱۳۵-۲۷۰	۷۵-۱۵۰	۳-۶	۲۵۰-۵۰۰

در هر ستون حروف غیر هم نام نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح پنج درصد می‌باشد.

کادمیوم

نتایج مقایسه میانگین اثر تیمارهای مورد مطالعه بر غلظت

کادمیوم کل در جدول (۳) ارایه شده است. کمترین مقدار کادمیوم مربوط به تیمار شاهد (۳/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و بیشترین مقدار آن مربوط به تیمار ۵۰ تن بر هکتار (۳/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به دست آمد. هر چند که میزان کادمیوم با افزایش مقدار لجن فاضلاب در خاک، افزایش داشت، اما این افزایش در حد مجاز بود و از لحاظ زیست محیطی خطری نداشت. همچنین این افزایش تأثیر معنی‌داری بر کادمیوم کل در تیمارها با مقادیر متفاوت لجن فاضلاب و خاک شاهد نداشت. برخلاف نتایج به دست آمده، Wang *et al.*, (2004) دریافتند که غلظت کادمیوم در خاک‌هایی که لجن فاضلاب دریافت کرده‌اند به‌طور معنی‌داری افزایش یافته است.

سرب

نتایج مربوط به مقایسه میانگین غلظت سرب کل در جدول (۳) آمده است. با افزودن لجن فاضلاب به خاک، غلظت کل سرب نسبت به خاک شاهد در تمام تیمارهای مورد مطالعه افزایش معنی‌داری را در سطح ($P<۰/۰۵$) نشان داد. کمترین مقدار سرب در خاک شاهد (۴۸/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و بیشترین مقدار آن در تیمار ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب (۲۰۴/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده شد. غلظت سرب در تمام تیمارها با وجود افزایش سرب کل نسبت به شاهد، از حد مجاز ارایه شده کمتر بود. Wang *et al.*, (2008) دریافتند که با افزودن لجن فاضلاب به خاک غلظت سرب حدود ۳۶ تا ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. همچنین Navas *et al.*, (1998) گزارش کردند که غلظت سرب در کرت‌هایی که با لجن فاضلاب تیمار شده بودند، نسبت به کرت‌هایی بدون لجن سه برابر بیشتر بود. این در حالی است که Kidd *et al.* (2003) هیچ تاثیری از کاربرد لجن فاضلاب بر میزان سرب در خاک مشاهده نکردند.

تأثیر اصلاح کننده آلی بر غلظت کل فلزهای سنگین

در جدول (۴) نتایج مقایسه میانگین اثر کرم خاکی بر تغییرات فلزهای سنگین در تیمارهای مختلف آمده است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که کرم خاکی فقط بر روی سرب اثر معنی‌داری داشته است. مقدار مس کل، روی، نیکل و کادمیوم در نتیجه استفاده از کرم خاکی به عنوان اصلاح کننده آلی در خاک آلوده به لجن فاضلاب، کاهش یافته است هر چند این کاهش معنی‌دار نبود (جدول ۴). اما با این حال، استفاده از کرم خاکی به عنوان اصلاح کننده آلی، سبب کاهش مقدار کل فلزهای سنگین شد. کاهش در مقدار فلزهای سنگین نامبرده، در همه تیمارهای لجن فاضلاب دیده شد و تنها در مورد فلز روی، تیمار ۱۰ تن بر هکتار در حضور کرم خاکی افزایش (۱ واحد) مقدار روی کل را نشان داد. همچنین در خاک شاهد که آلوده به لجن فاضلاب نبود، در نتیجه حضور کرم‌های خاکی افزایش در مقدار کل مس (۱ واحد)، سرب (۳/۴ واحد) و نیکل (۱/۳ واحد) نسبت به شرایطی که کرم خاکی حضور نداشت، مشاهده شد. کاهش در مقدار فلزهای سنگین در نتیجه استفاده از کرم خاکی در خاک آلوده، توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Jain *et al.*, 2004; Singh and Kalamdhad, 2013). Jain *et al.*, (2004) گزارش کردند کرم‌های خاکی در نتیجه فعالیت خود در خاک و متابولیسم‌های فیزیولوژیکی می‌توانند سبب کاهش دسترسی فلزهای سنگین شوند. Hobbelen *et al.*, (2006) گزارش کردند بعد از گذشت ۵۴ روز از اضافه کردن کرم‌های خاکی به خاک آلوده به فلزهای سنگین، غلظت فلزهای مس و روی کاهش پیدا کرد. Blouin *et al.*, (2013) در مطالعه خود بر توانایی کرم خاکی در خاک آلوده به فلزهای سنگین، گزارش کردند کرم‌های خاکی با حرکت خود در خاک، ذرات خاک آلوده به فلزهای سنگین را بلعیده، خرد و هضم می‌کنند که همین امر کاهش فلزهای سنگین را به دنبال دارد. همچنین کرم‌های خاکی در نهایت موادی مانند مواد هومیکی دفع می‌کنند که این مواد سبب افزایش فعالیت سایر ریزجانداران خاک نیز می‌شود.

جدول ۴- غلظت کل فلزهای سنگین در تیمارهای لجن فاضلاب (mg/kg) همراه با کرم خاکی

تیمار ($t.ha^{-1}$)	روی	مس	نیکل	کادمیوم	سرب
شاهد	۶۲/۲±۱/۶^{b}	۲۹/۹±۲/۶^{a}	۸۸/۰±۹/۷^{a}	۲/۵±۰/۰۴^{b}	۱۷۰/۲±۹/۱^{c}
۱۰	۷۸/۵±۱۰/۵^{ab}	۳۰/۲±۴/۲^{a}	۸۸/۴±۰/۶^{a}	۳/۰±۰/۱^{ab}	۱۷۶/۸±۹/۵^{c}
۲۰	۷۹/۲±۸/۵^{ab}	۳۰/۹±۸/۱^{a}	۹۲/۲±۲۱/۲^{a}	۳/۱±۰/۴^{ab}	۱۷۸/۶±۹/۴^{c}
۳۰	۸۱/۵±۱۰/۹^{ab}	۳۳/۳±۶/۶^{a}	۹۹/۱±۱۹/۲^{a}	۳/۲±۰/۴^{ab}	۱۸۲/۹±۱۳/۱^{b}
۴۰	۸۳/۶±۱۲/۲^{ab}	۴۱/۵±۱۵/۶^{a}	۱۱۴/۸±۳۸/۱^{a}	۳/۶±۰/۵^{a}	۱۹۳/۳±۳۱/۱^{a}
۵۰	۸۸/۶±۵/۲^{a}	۴۴/۹±۱۷/۲^{a}	۱۲۱/۰±۴۵^{a}	۳/۶±۰/۶^{a}	۲۰۰/۶±۲۱/۱^{a}

در هر ستون حروف غیر هم نام نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح پنج درصد می‌باشد.

تأثیر اصلاح کننده معدنی بر غلظت کل فلزهای سنگین

در جدول (۵) نتایج مقایسه میانگین تغییرات فلزهای سنگین در حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم آمده است. به‌طور کلی روند تغییرات فلزهای سنگین در تیمارهای مختلف نشان داده است که با

افزایش لجن فاضلاب مقدار این عناصر افزایش داشته است و در تیمار ۵۰ تن بر هکتار بالاترین مقادیر به‌دست آمده است. نتایج مقایسه میانگین نشان داده است که استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم سبب شده است که عنصر کادمیوم و مس در تیمارهای مختلف تغییرات معنی‌داری از خود نشان ندهند. به طور کلی با مقایسه نتایج جدول (۴) و (۵) مشاهده می‌شود که استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم نسبت به کرم خاکی سبب کاهش غلظت عناصر سنگین در خاک شده است. اطلاعات کمی درباره حذف و بی‌تحرک شدن فلزهای سنگین در نتیجه استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم وجود دارد (Ezoddina *et al.*, 2010). Shafaei *et al.*, (2012) در بررسی خود به تأثیر ذرات نانو در مقیاس میکرو و نانو در کاهش غلظت فلزهای سنگین در خاک پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد هر دو منبع آهن توانایی غیرمتحرک کردن فلزهای سنگین را دارد، اما بر خلاف انتظار آن‌ها، ذرات میکرو نسبت به نانو ذرات آهن توانایی بیش‌تری داشتند. زیرا وجود سطح تماس بیش‌تر ذرات در اندازه نانو این انتظار را به همراه می‌آورد که میزان واکنش‌های موثر افزایش یافته و به دنبال آن کارآیی ارتقا یابد. شاید در مورد کارآیی کم‌تر منبع نانو، عدم حفظ وضعیت و ماندگاری در اندازه نانو در شرایط خاک را قابل طرح دانست. Tanaka *et al.*, (2002) معتقدند کارآیی پایین ذرات نانو احتمالا به دلیل واکنش‌پذیری بالای آن‌ها است، زیرا واکنش‌پذیری بالا با انتخاب‌پذیری پایین همراه است. بنابراین ذرات نانو نسبت به ذرات بزرگ‌تر واکنش‌پذیری بیش‌تری با ذرات غیر هدف از جمله آب و اکسیژن نیز خواهند داشت و همین امر می‌تواند سبب کاهش کارآیی آن‌ها شود.

جدول ۵: غلظت کل فلزهای سنگین (mg/kg) در خاک آلوده به لجن فاضلاب در حضور نانو ذرات

تیمار ($t.ha^{-1}$)	روی	مس	نیکل	کادمیوم	سرب
شاهد	۲۴/۴±۳/۷^{d}	۱۷/۲±۲/۱^{a}	۳۷/۴±۱/۲^{b}	۰/۵±۰/۰۱^{a}	۴/۰±۱/۸^{b}
۱۰	۳۰/۳ ±۶/۱^{cd}	۱۷/۸ ±۲/۸^{a}	۳۷/۹ ±۱/۳^{b}	۰/۵±۰/۰۲^{a}	۶/۰±۴/۵^{b}
۲۰	۳۴/۹ ±۵/۱^{bc}	۱۸/۰±۲/۱^{a}	۳۸/۷ ±۱/۸^{b}	۰/۵ ±۰/۰۲^{a}	۴/۰ ±۳^{b}
۳۰	۳۷/۸ ±۳/۹^{bc}	۱۸/۰±۱/۵^{a}	۳۷/۹ ±۱/۴^{b}	۰/۵ ±۰/۰۵^{a}	۷/۳ ±۳/۸^{b}
۴۰	۴۱/۰± ۱/۳^{b}	۱۶/۲±۵/۴^{a}	۴۱/۷±۱^{a}	۰/۶± ۰/۲^{a}	۹/۰±۶/۸^{b}
۵۰	۴۹/۴±۴^{a}	۲۰/۰±۱/۴^{a}	۴۲/۵ ±۱/۴^{a}	۰/۵ ±۰/۰۶^{a}	۱۷/۰ ±۲/۱^{a}

در هر ستون حروف غیر هم نام نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح پنج درصد می‌باشد.

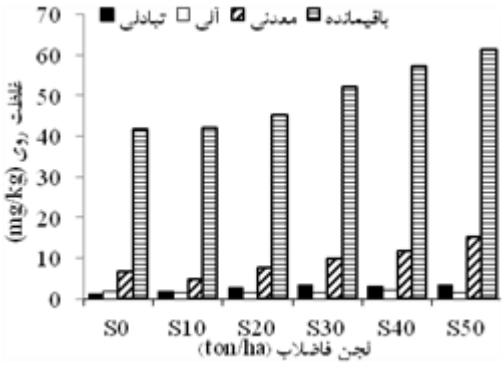
جزء بندی فلزهای سنگین در خاک‌های تیمار شده

روی

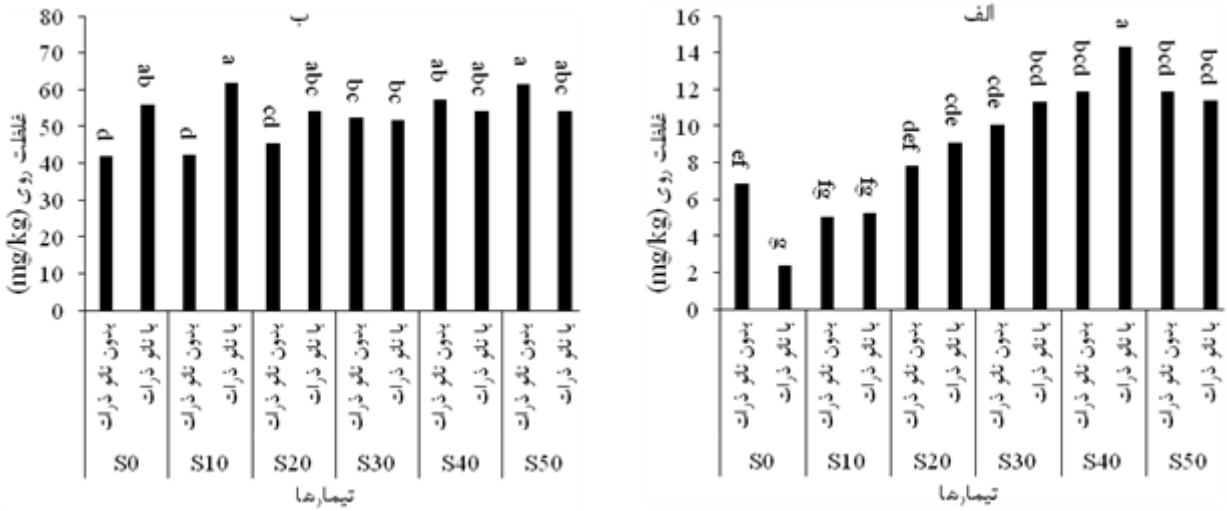
غلظت اجزای مختلف روی در نتیجه استفاده از مقادیر مختلف لجن فاضلاب در شکل (۱) نشان داده شده است. بیشترین مقدار روی در جزء باقمانده در تیمار ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب معادل ۶۱/۶۲ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) به‌دست آمد. نتایج نشان داد که اضافه شدن لجن فاضلاب از صفر تا ۵۰ تن در هکتار سبب افزایش غلظت روی در جزء باقیمانده به مقدار ۱/۴ درصد شد. عصاره‌گیری متوالی خاک نشان داد در خاک شاهد، روی اغلب در جزء باقیمانده متمرکز شده است، این نتایج در مورد خاک‌هایی که آلوده نیستند اغلب معمول است (Shuman, 1999). با افزایش لجن فاضلاب به خاک، مقدار روی باقیمانده، معدنی و تبادلی افزایش یافت که مقدار افزایش در جزء باقیمانده و معدنی بیشتر از جزء تبادلی بود. اما برخلاف آن میزان روی موجود در جزء آلی کاهش یافت. به طوری که در خاک با بیشترین مقدار لجن فاضلاب اضافه شده (۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب)، به طور کلی، توزیع روی به این صورت تغییر یافت: باقیمانده > معدنی > تبادلی > آلی.

در شکل (۲) نتایج مقایسه میانگین تغییرات عنصر روی ناشی از تغییر تیمار لجن فاضلاب در حضور کرم خاکی و نانو ذرات اکسید آلومینیوم در جزء معدنی (الف) و باقیمانده (ب) آمده است. استفاده از اصلاح کننده آلی (کرم خاکی) سبب ایجاد تغییر معنی‌داری در همه جزءهای باقیمانده، تبادلی، آلی و معدنی عنصر روی نشد. استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم نیز در جزء باقیمانده و معدنی دارای تغییرات معنی‌داری بود و در دو جزء آلی و تبادلی تغییرات این اصلاح‌گر نیز همانند کرم خاکی معنی‌دار نبود (جدول تجزیه واریانس گزارش نشده است). در جزء معدنی در همه تیمارهای لجن فاضلاب به جز تیمار ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب، افزایش مشاهده شد. در جزء باقیمانده در همه تیمارها به جز تیمار ۴۰ و ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب، افزایش در جزء باقیمانده مشاهده شد (شکل ۲). همانگونه که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار روی در جزء معدنی در تیمار ۴۰ تن در هکتار لجن در حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم معادل ۱۴/۳۱ (میلی-گرم بر کیلوگرم) به دست آمد. در تیمار شاهد میزای روی معدنی در شرایط بدون نانو ذرات نسبتا به حضور نانو ذرات معدنی ۲/۸ برابر بود. مطالعه Singh and Kalamdhad, (2013) نشان داد در نتیجه حضور کرم خاکی جزء تبادلی فلز روی کاهش پیدا کرد که

مطابق با یافته‌های این مطالعه می‌باشد. Kumpiene *et al.*, (2008) بیان کردند در نتیجه حضور کرم خاکی و مواد دفعی آزاد شده به خاک، فلز روی با لیگاندهای آلی کمپلکس تشکیل داده و همین امر سبب کاهش در مقدار روی تبادلی می‌شود. همچنین رسوب فلز روی، در نتیجه اتصال این فلز به کربنات‌ها، فسفات‌ها سولفات‌ها و هیدروکسیدها نیز می‌باشد. Sizmur *et al.*, (2011) بیان کردند اضافه کردن کرم خاکی بر جزءبندی فلزهایی از جمله روی، سرب، آرسنیک و مس تأثیر می‌گذارد که به نوع خاک و فلز سنگین بستگی دارد. Ma *et al.* (2002) دریافتند که فراهمی سرب و روی در حضور کرم‌های خاکی افزایش یافت که با نتایج این مطالعه متفاوت می‌باشد.



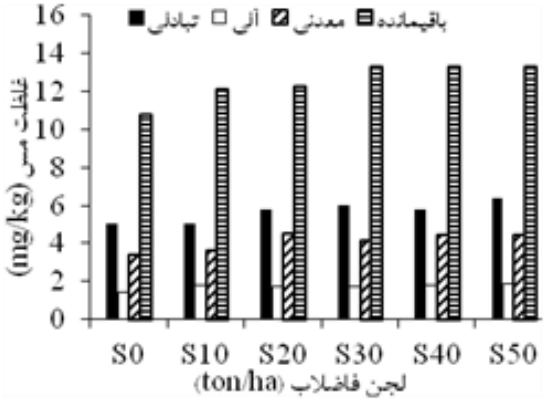
شکل ۱- توزیع اجزای مختلف روی در تیمارهای مورد مطالعه



شکل ۲- تأثیر نانو ذرات معدنی بر الف) جزء معدنی و ب) جزء باقیمانده فلز روی در خاک آلوده

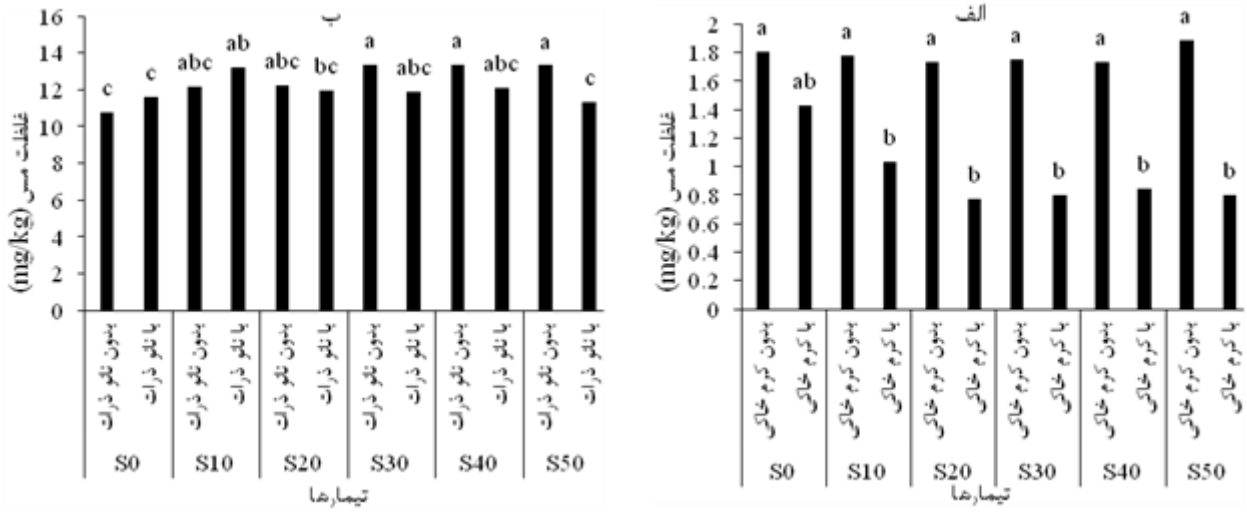
مس

توزیع جزءهای مختلف مس در خاک آلوده به مقادیر متفاوت لجن فاضلاب در شکل (۳) آمده است. در خاک شاهد از بین اجزاء تفکیک شده جزء باقیمانده بیشترین میزان (۱۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و جزءهای تبادلی (۵/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، معدنی (۳/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و آلی (۱/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مقادیر ذکر شده را شامل شد. با افزودن نانو ذرات به خاک میزان مس در همه جزءها افزایش یافت و این افزایش در جزء باقیمانده معنی‌دار ($P<0/05$) بود. همچنین نتایج نشان داد اضافه شدن کرم خاکی نیز سبب افزایش معنی‌داری مس در جزء آلی شد. نتایج به‌دست آمده با سایر گزارش‌ها (Sims and Kline, 1991; Sposito *et al.*, 1982) مطابقت دارد.



شکل ۳- توزیع اجزای مختلف مس در تیمارهای مورد مطالعه

در شکل (۴) نتایج مقایسه میانگین اثر کرم خاکی و نانو ذرات اکسید آلومینیوم در جزءهای مختلف مس آمده است. استفاده از اصلاح کننده آلی (کرم خاکی) در خاک آلوده به مقادیر متفاوت لجن فاضلاب، در مقایسه با زمانی که کرم خاکی وجود نداشت، سبب کاهش در مقدار مس در جزءهای تبادلی، آلی و معدنی شد که کاهش در جزء آلی معنی‌دار بود (شکل ۴-الف). Singh and Kalamdhad, (2013) بیان کردند کاهش در جزءهای تبادلی، آلی و معدنی در حضور کرم‌های خاکی، احتمالاً به دلیل تجمع این فلز در بافت بدن کرم خاکی باشد. این کاهش در جزء-های فعال سبب افزایش فلز مس در جزء باقیمانده می‌شود که غیرفعال است و دسترسی زیستی این جزء نسبت به سایر جزءها کمتر است. حضور کرم‌های خاکی سبب افزایش مقدار مس در خاک شاهد و تیمارهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب در جزء باقیمانده شد که این افزایش معنی‌دار نبود و در دو تیمار ۴۰ و ۵۰ تن بر هکتار، کاهش مقدار مس در جزء باقیمانده را سبب شد که این کاهش نیز زیاد نبود. استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم در خاک آلوده به لجن فاضلاب، نسبت به زمانی که نانو ذرات در خاک حضور نداشتند، سبب کاهش مقدار مس در خاک آلوده به لجن فاضلاب در جزءهای تبادلی و آلی شدند که این کاهش معنی‌دار نبود. در جزء معدنی به جز در تیمارهای شاهد، ۱۰ و ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب، افزایش در مقدار مس دیده شد که این تغییرات معنی‌دار نبود. در جزء باقیمانده به جز در تیمارهای شاهد و ۱۰ تن بر هکتار، کاهش مشاهده شد که این کاهش معنی‌دار ($P<0/05$) بود (شکل ۴-ب).



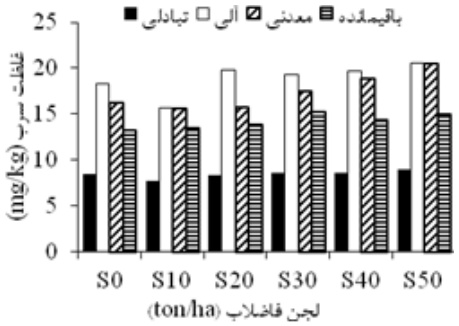
شکل ۴- تأثیر الف) کرم خاکی بر جزء آلی و ب) نانو ذرات بر جزء باقیمانده فلز مس در خاک آلوده با لجن فاضلاب

سرب

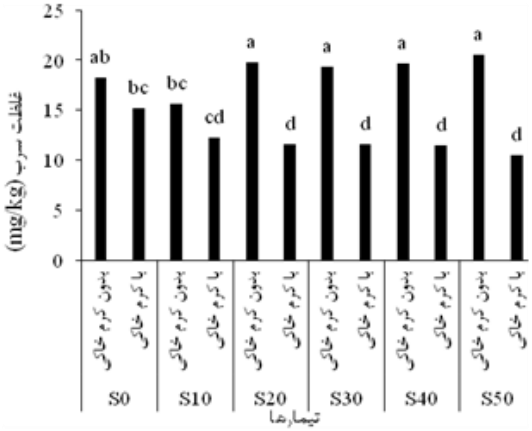
نتایج حاصل از تفکیک توزیع سرب در خاک شاهد و خاک آلوده به مقادیر مختلف لجن فاضلاب در شکل (۵) نشان داده شده است. روند توزیع سرب در خاک شاهد به صورت، آلی> معدنی> باقیمانده> تبادلی بود. با افزایش میزان لجن فاضلاب، سرب موجود در همه جزءها افزایش یافت که این افزایش بین تیمار

شاهد و تیمارهای دیگر معنی‌دار نبود. در تیمارهای ۱۰و ۲۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب در جزءهای تبادلی، آلی و معدنی کاهش مشاهده شد، اما این کاهش بسیار کم بود و معنی‌دار نبود. Walter and Cuevas (1999) در مطالعه خود بیان کردند که اغلب سرب در خاک، در دو جزء باقیمانده و معدنی یافت می‌شود. در این مطالعه علاوه بر حضور سرب در دو جزء باقیمانده و معدنی، جزء آلی نیز سرب قابل توجهی را دارا بود.

در شکل (۶) نتایج مقایسه میانگین اثر کرم خاکی بر جزء آلی سرب در تیمارهای مختلف لجن فاضلاب آمده است. نتایج تجزیه واریانس (گزارش نشده است) نشان داد که استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم سبب ایجاد تغییر معنی‌داری در هیچ کدام از جزءهای سرب نشد. همچنین تیمار کرم خاکی نیز فقط در جزء آلی سرب تغییر معنی‌داری ایجاد کرد و در سه جزء دیگر تغییرات معنی‌دار نبود. استفاده از اصلاح کننده آلی (کرم خاکی) در خاک آلوده به لجن فاضلاب در مقایسه با زمانی که کرم خاکی در خاک وجود نداشت، بر مقدار سرب در جزء تبادلی و معدنی روند مشخصی را ایجاد نکرد و در جزء باقیمانده سبب کاهش در مقدار مس شد هر چند این تغییرات معنی‌دار نبود، اما کرم‌های خاکی سبب کاهش معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) سرب در جزء آلی شدند (شکل ۶). نتایج به دست آمده، مشابه نتایج Corp and Morgan, (2001) بود که در مطالعه خود مشاهده کردند، حضور کرم‌های خاکی در خاک آلوده به فلزهای سنگین باعث کاهش مقدار سرب در جزء تبادلی و باقیمانده شده است و بیان کردند این کاهش به دلیل تجمع سرب در بافت بدن کرم خاکی بوده است. Li *et al.* (2010) بیان کردند کاهش مقدار سرب در نتیجه فعالیت کرم خاکی، به دلیل توانایی کرم‌های بزرگ‌تر در ذخیره مقدار زیاد سرب در بدن خود می‌باشند. کرم‌های خاکی سرب را در بدن خود ذخیره کرده و در عوض گرانول‌های فسفات سرب را به خاک وارد می‌کنند. استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم در خاک آلوده به لجن فاضلاب، در مقایسه با زمانی که نانو ذرات در خاک حضور نداشتند، سبب افزایش مقدار سرب در جزء تبادلی شد که این افزایش معنی‌دار نبود. اما در جزء آلی، معدنی و باقیمانده سبب کاهش مقدار سرب شد که این کاهش نیز معنی‌دار نبود. Gupta and Sinha, (2006) بین ۱۰ تا ۵۰ درصد لجن فاضلاب به خاک اضافه کردند و نتیجه گرفتند که با افزایش درصد لجن فاضلاب به خاک، سرب موجود در جزء باقیمانده کاهش یافت که با یافته‌های ما در این مطالعه متفاوت بود.



شکل ۵- توزیع اجزای مختلف سرب در تیمارهای مورد مطالعه

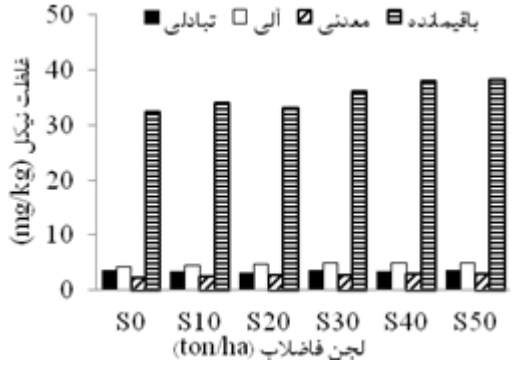


شکل ۶- تأثیر کرم خاکی بر جزء آلی سرب

نیکل

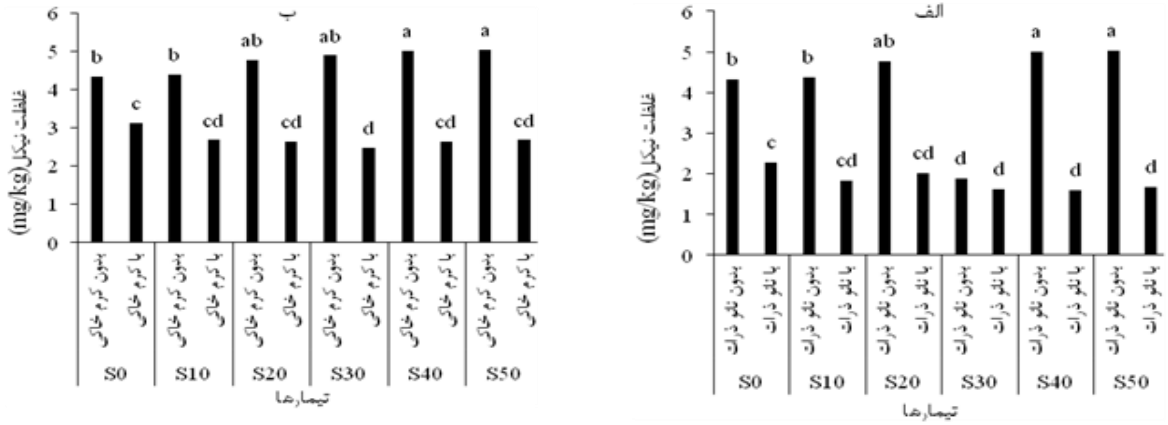
توزیع اشکال مختلف نیکل در خاک‌های تیمار شده با مقادیر متفاوت لجن فاضلاب و خاک شاهد در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که از میان جزءهای

جداسازی شده، جزء باقیمانده بیش‌ترین میزان از نیکل را در خاک شامل شده است. پس از آن به ترتیب جزء آلی، جزء تبادلی و سپس جزء معدنی جزءهای نیکل را شامل شدند. با افزایش مقدار لجن فاضلاب به کار رفته در خاک، مقدار نیکل در همه اجزا افزایش یافت به طوری که در جزء باقیمانده این افزایش معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) بود. Fuentes *et al.*, (2004) نتیجه گرفتند که بیشترین مقدار نیکل در جزء باقیمانده تجمع یافته بود که این نتیجه مطابق با نتایج Gupta and Sinha, (2006) نیز بود. فلزهای محدود شده در جزء باقیمانده معمولاً با توجه به شرایط طبیعی محیط در یک دوره کوتاه زمانی آزاد نمی‌شوند (Su and Wong, 2003).



شکل ۷- توزیع جزءهای مختلف نیکل در تیمارهای مورد مطالعه

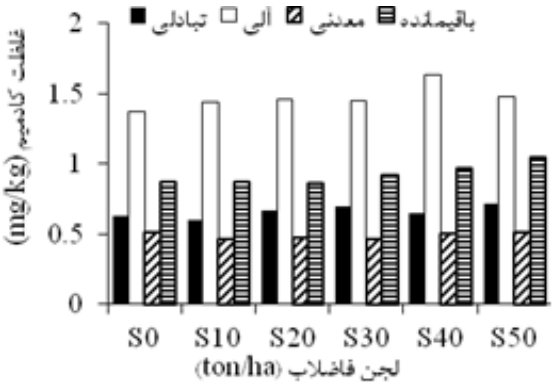
نتایج تجزیه واریانس نشان داد که که در هر دو اصلاح کننده آلی و معدنی فقط در جزء آلی نیکل تغییرات معنی‌دار بود. نتایج مقایسه میانگین تاثیر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر جزء آلی نیکل در شکل (۸) آمده است. استفاده از کرم خاکی به عنوان اصلاح‌کننده آلی در خاک آلوده به مقادیر متفاوت لجن فاضلاب، در مقایسه با زمانی که از کرم خاکی استفاده نشده بود، سبب کاهش در مقدار نیکل در جزءهای تبادلی، آلی و معدنی شد که کاهش در جزء آلی معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) بود (شکل ۸). استفاده از اصلاح کننده معدنی (نانو ذرات اکسید آلومینیوم)، نسبت به زمانی که نانو ذرات در خاک حضور نداشتند، سبب کاهش در مقدار نیکل در جزءهای تبادلی و آلی شدند. نانو ذرات اکسید آلومینیوم سبب کاهش معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) نیکل در جزء آلی شدند (شکل ۸). Walter and Cuevas, (1999) گزارش کردند که در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب، توزیع نیکل در دو جزء آلی و معدنی افزایش یافت، اما در جزء باقیمانده کاهش یافت. توزیع متفاوت نیکل در خاک‌ها مربوط به اشکال متفاوت نیکل در لجن فاضلاب است (Corey *et al.*, 1987). Zheng *et al.*, (2007) در نتیجه حضور کرم‌های خاکی، افزایش نیکل در جزء باقیمانده را مشاهده کردند. Maity *et al.*, (2008) در مطالعه خود مشاهده کردند، مقدار نیکل در جزءهای تبادلی و آلی، در حضور کرم خاکی کاهش پیدا کرد. به گفته این پژوهشگران، این کاهش احتمالاً به دلیل افزایش PH خاک در طول دوره آزمایش بوده است. چرا که حضور کرم‌های خاکی سبب افزایش PH خاک می‌شود. به دنبال افزایش PH، بار منفی موجود بر روی سطوح تبادلی زیاد می‌شود، در نتیجه مقدار جذب کاتیون‌ها نیز بر روی سطوح افزایش می‌یابد و در این بین، نیکل به عنوان هیدروکسید نیکل، در سطوح تبادلی رسوب کرده و سبب کاهش مقدار نیکل می‌شود.



شکل ۸- تأثیر الف) نانو ذرات اکسید آلومینیوم و ب) کرم خاکی بر جزء آلی نیکل

کادمیوم

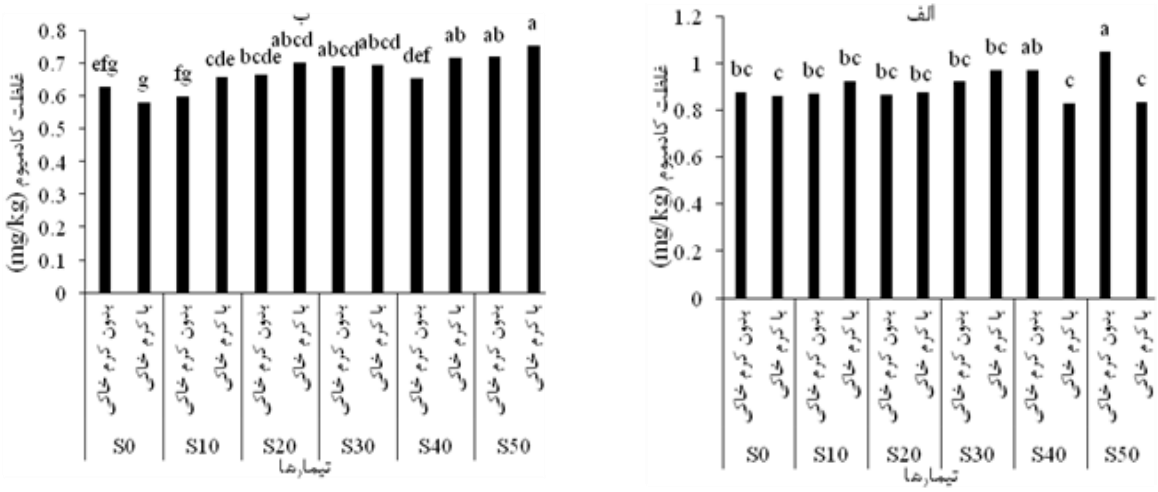
جزءبندی کادمیوم در خاک‌های تیمار شده با مقادیر متفاوت لجن فاضلاب و خاک شاهد در شکل (۹) نشان داده شده است. در خاک شاهد کادمیوم اغلب در جزء آلی متمرکز بود. سپس کادمیوم به ترتیب در جزءهای باقیمانده، تبادلی و معدنی دیده شد. در نتیجه کاربرد مقادیر متفاوت لجن فاضلاب در خاک، در جزءهای تبادلی، آلی و باقیمانده افزایش در مقدار کادمیوم مشاهده شد که افزایش در جزء تبادلی و باقیمانده معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) بود.



شکل ۹- توزیع جزءهای مختلف کادمیوم در تیمارهای مورد مطالعه

کاربرد مقادیر متفاوت لجن فاضلاب سبب کاهش در مقدار کادمیوم در جزء معدنی نسبت به تیمار شاهد شد اما این کاهش معنی‌دار نبود. در شکل (۱۰) تاثیر کرم خاکی بر جز تبادلی و باقیمانده کادمیوم آمده است. با توجه به نتایج استفاده از اصلاح کننده آلی (کرم خاکی) در جزء تبادلی سبب کاهش مقدار کادمیوم در خاک شاهد و افزایش معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) مقدار کادمیوم در خاک‌های آلوده به لجن فاضلاب در مقایسه با زمانی که از کرم خاکی استفاده نشده بود، شد (شکل ۱۰). Ma *et al.* (2002) گزارش کردند که فراهمی کادمیوم در حضور کرم‌های خاکی افزایش می‌یابد. Wen *et al.*, (2004) در مطالعه خود بر تأثیر کرم خاکی گونه *Eisenia Fetida* بر جزءبندی فلزهای در خاک آلوده به فلزهای سنگین، نتیجه گرفتند مقدار کادمیوم در جزء تبادلی افزایش یافت که مطابق با یافته‌های این مطالعه بود. کرم‌های خاکی در جزءهای آلی و معدنی سبب کاهش در مقدار کادمیوم شدند که این کاهش معنی‌دار نبود. Aghababaei *et al.*, (2014) در مطالعه خود گزارش کردند در حضور کرم خاکی، به دلیل کاهش در مقدار ماده آلی خاک در نتیجه تغذیه کرم خاکی از ماده آلی، غلظت کادمیوم در جزء آلی کم شده است. در جزء باقیمانده کادمیوم، تغییرات معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) در نتیجه حضور کرم‌های خاکی ایجاد شد. به این ترتیب که در تیمارهای ۱۰ و ۲۰ تن بر هکتار افزایش و در سایر تیمارها، کاهش مقدار کادمیوم در جزء باقیمانده در نتیجه حضور کرم‌های خاکی نسبت به زمانی که کرم‌ها در خاک حضور نداشتند، مشاهده شد (شکل ۱۰). Aghababaei *et al.*, (2014) مشاهده کردند با افزودن کرم‌های خاکی به خاک آلوده به فلزهای سنگین، مقدار کادمیوم در جزء باقیمانده افزایش یافت.

استفاده از نانو ذرات اکسید آلومینیوم در خاک شاهد و خاک‌های آلوده به مقادیر متفاوت لجن فاضلاب، سبب افزایش مقدار نیکل در جزءهای تبادلی و باقیمانده، نسبت به زمانی که نانو ذرات در خاک حضور نداشتند، شدند که این افزایش معنی‌دار نبود. در جزءهای آلی و معدنی، کاهش در مقدار کادمیوم ایجاد شد که روند کاهشی و غیر معنی‌دار بود.



شکل ۱۰- تأثیر کرم خاکی بر جزء الف) تبادلی و ب) باقیمانده کادمیوم

نتیجه‌گیری

با افزایش میزان کاربرد لجن فاضلاب در خاک، غلظت کل فلزهای سنگین در خاک‌ها افزایش یافت. بیشترین افزایش مربوط به تیمار ۵۰ تن بر هکتار لجن فاضلاب بود که بیشترین مقدار لجن فاضلاب را دریافت کرده بود. افزودن لجن فاضلاب به خاک سبب افزایش مقدار عناصر سنگین در جزءهای تبادلی، آلی، معدنی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شد. البته در جزء تبادلی برای عنصر نیکل، در جزء آلی برای عنصر روی و در جزء معدنی برای عنصر کادمیوم کاهش را به دنبال داشت. فعالیت کرم خاکی سبب کاهش مقدار کل فلزهای سنگین مس، روی، سرب، نیکل و کادمیوم شد. کرم-های خاکی در نتیجه فعالیت خود در خاک آلوده به لجن فاضلاب، ضمن استفاده از لجن فاضلاب به عنوان ماده غذایی، فلزهای سنگین موجود در خاک را در بافت‌های بدن خود ذخیره کردند. کرم خاکی سبب کاهش همه فلزها به جز کادمیوم در جزء تبادلی شد. جزء آلی و معدنی همه فلزهای سنگین مورد مطالعه در نتیجه حضور کرم خاکی کاهش یافت. جزء باقیمانده دو فلز روی و مس افزایش و برای سه عنصر دیگر کاهش مشاهده شد. غلظت کل فلزهای سنگین در نتیجه حضور نانو ذرات اکسید آلومینیوم در همه تیمارهای لجن فاضلاب کاهش یافت. نانو ذرات اکسید - آلومینیوم سبب کاهش فلزهای سنگین به جز سرب و کادمیوم در جزء تبادلی شدند. در جزء آلی کاهش در مقدار همه فلزهای سنگین مورد مطالعه دیده شد. جزء معدنی و باقیمانده فلزهای سرب و کادمیوم کاهش و سایر فلزهای در این دو جزء افزایش یافت. به‌طور کلی با توجه به مسایل اقتصادی استفاده از کرم‌های خاکی برای کاهش فلزهای سنگین توصیه می‌شود. هر چند که در اراضی که برای تولید محصولات با قیمت مناسب استفاده می‌شوند می‌توان از نانو ذرات اکسید آلومینیوم استفاده کرد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

Aghababaei, F., Raiesi, F. and Hosseinpur, A. (2014). The influence of earthworm and mycorrhizal co-inoculation on Cd speciation in a contaminated soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 78, 21-29.

Ali, H. and Khan, E. (2017). Environmental chemistry in the twenty first century. *Environmental Chemistry Letters*, 15(2), 329–346,

Baghaie, A. H. and Fereydoni, M. (2019). The potential risk of heavy metals on human health due to the daily consumption of vegetables. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 6(1), 11–16

Bauycos, G. (1962). Hydrometer methods improved for making particle size of soils. *Agronomy Journal*, 56, 464-465.

Blouin, M., Hodson, M. E., Delgado, E. A., Baker, G., Brussard, L., Butt, K. R., Dai, J., Dendooven, L., Peres, G., Tondoh, J. E., Cluzeau, D. and Brun, J. J. (2013). A review of earthworm impact on soil function and ecosystem services. *European Journal of Soil Science*, 64, 161-182.

Bose. S., Rai, V., Bhattacharya, A. K. and Ramanathan, A. L. (2007). Translacation of metals in pea plants grown on various amendment of electroplating industrial sludge. *Bioresource Technology*, 99, 4467-4475.

Corp, N. and Morgan, A. J. (2001). Accumulation of heavy metals from polluted soils by the earthworm, Lumbricus rubellus: can laboratory exposure of 'control' worms reduce biomonitoring problems. *Environmental Pollution*, 74, 39-52.

Dai, J., Becquer, Th., Henri Rouiller, J. and Reversata, G. (2004). Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 91–98.

Doelisch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V. (2006). Impact of sewage sludge spreading in Tropical doils (Reunion, Indean Ocean). *Chemospher*, 65, 286-293.

Ezoddina, M., Shemirania, F., Abdib, K., Khosravi Saghezchia, M. and Jamalic, M. R. (2010). Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 900–905.

Fuentes, A., Liorens, M., Saez, J., Soler, A., Aguilar, M. L. and Meseguer, V. F. (2004). Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludge. *Chemosphere*, 54: 1039-1047.

Gupta, A. K. and Sinha, S. (2006). Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the olants sesamum indicum (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. *Chemosphere*, 64, 161-173.

Hadzi, G. Y., Ayoko, G. A., Essumang, D. K. and Osae, Sh. D. K. (2019). Contamination impact and human health risk assessment of heavy metals in surface soils from selected major mining areas in Ghana. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 2821–2843.

Hayes, A. R. (1990). Trrigation of tarfygrass with secondry sewage effluent. I. Soil and leachate water quality. *Agronomy Journal*, 82, 939-943.

Hazrat, A., Ezzat, K. and Ikram, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, ID 6730305, 14 pages.

He, M., Shi, H. and Zhao, X. (2013). Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nanocrystallite Hydroxyapatite. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 657 –665.

Hobbelen, P. H. F., Koolhass, J. E. and Gestel, C. A. M. (2006). Effects of heavy metals on the litter consumption by the earthworm Lumbricus rubellus in field soils. *Pedo-biologia*, 50, 51–60.

Illara, V., Walter, I., Souza, P. and Cala, V. (2000). Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy mrtals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *Science of the Total Environment*, 255, 29-44.

Jain, K., Singh, J., Chauhan, L. K. S., Murthy, R. C. and Gupta, S. K. (2004). Modulation of flyash-induced genotoxicity in Vicia faba by vermicomposting. *Ecotoxicology Environment Safty*, 59, 89–94.

Kabata- pendias, A. and Pendias, S. H. (2000). Trace Element in soils and plant.*CRC*.

Kidd, P. S., Dominguez, M. J. and Monterroso, C. (2003). Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. *Chemospher*, 66, 1458-1467.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments–A review. *Waste Manage*, 28, 215–225.

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, 3430–3436.

Ma, Y., Dickinson, N. M. and Wong, M. H. (2002). Toxicity of Pb/Zn mine tailings to the earthworm Pheretima and the effects of burrowing on metal availability. *Biology and Fertility of Soils*, 36, 79-86.

Mahdavi, Sh., Jalali, M. and Afkhami, A. (2014). Heavy metals removal from aqueous solutions by Al_2O_3 nanoparticles modified with natural and chemical modifiers. *Clean Technology Environment Policy*, DOI 10.1007/s10098-014-0764-1

Maity, S., Padhy, P. K. and Chaudhury, S. (2008). The role of earthworm Lampito mauritii (Kinberg) in amending lead and zinc treated soil. *Bioresource Technology*, 99, 7291–7298.

Malavolta, E. (1994). Fertilizantes seu impacto Ambiental: micronutrentese metais pesados, Mitos. *Produqunimica*, Pp: 153

Mantovi, P., Baldoni, G. and Toderi, G. (2005). Reuse of liquid, dewatered and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop. *Water Research*, 39, 289-296.

Marchiori, J. M. (2002). Unpublished Ph.D. Thesis, FCAV, and University of the State of Sao Paulo. Jaboticabal, SP. Brazil.

Melo, W. J. Priscila. A., Melo, G. M. and Melo, V. P. (2007). Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 1341-1347.

Merrington, G., Winder, L. and Green, I. (1997). The bioavailability of Cd and Zn from soils amended with sewage sludge to winter sheat and subsequently to thegrain aphid sitobion avenae. *Science of the Total Environment*, 205, 245-254.

Navas, A., Bermudez, F. and Machin. J. (1998). Influence of sewage sludge application on physical on and chemical properties of Gypsisold. *Geoderma*, 87, 123-135.

Roades, J. D. (1996). Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. Method of soil analysis, Paess: Chemical methods. Madison. Wisconsin, USA. Pp: 417-436.

Rowell, D. L. (1994). Soil science methods and application. Part7. Mesurement of the composition of soil solution. Pp: 146.

Ruiz, E., Alonso-Azcrate, J. and Rodríguez, L. (2011). Lumbricus terrestris L. activity increases the availability of metals and their accumulation in maize and barley. *Environmental Pollution*, 159, 722-728.

Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I. and Raskin, I. (2000). Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, 13, 468-475.

Sheela, T. and Nayaka, Y. (2012). Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 191, 123– 13.

Shuman, L. M. (1999). Organic waste amendments effect on Zinc fractions of two soils. *Journal of Environmental Quality*, 28, 1442-1447.

Sims, J. T. (1996). Lime requireonment method of soil analysis, parts: chemical methods. Madison, Wisconsin. USA. Pp: 491.

Sims, J. T. and Kline, J. S. (1991). Chemocal fractionation and uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 20, 387-395.

Singh, J. and Kalamdhad, A. (2013). Effect of Eisenia fetida on speciation of heavy metals during vermicomposting of water hyacinth. *Ecological Engineering*, 60, 214– 223.

Singh, R. P. and Agrawal, M. (2009). Use of sewage sludge as fertilizer supplement for Abelmoschus esculentus plants: physiological, biochemical and growth responses. *International Journal of Environment and Waste Management*, 3, 91-106

Singh, R. P. and Agrawal, M. (2010). Variation in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology Environment Safety*, 73, 632-641.

Sizmur, T., Tilston, E.L., Charnock, J., Palumbo-Roe, B. and Hodson, M. E. (2011). Impacts of epigeic, anecic and endogeic earthworms on metal and metalloid mobility and availability. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 266-273.

Sposito, G., Lund, J. and Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry an arid-zone field soila amended

with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in soils phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 260-264.

Su, D. C. and Wong, J. W. C. (2003). Chemical spesiation and phhytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International*, 29, 895-900.

Tanaka, H., Yasukawa, A., Kandori, K. and Ishikawa, T. (2002). Surface structure and properties of fluoridated calcium hydroxyapatite. *Colloid Surface*, 204, 251–259.

Thomas, G. W. (1996). Soil PH and soil acidity in methods of soil analysis. Klute, A. (Ed). Part3. Chemical methods. Madison, wisconsen, USA. Pp: 475-490.

Tsadilas, C. D., Matsi, T., Barbayiannis, N. and Dimoyiannis, D. (1995). Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metals fraction. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, 2603-2619.

Tytła, M. (2019). Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 2430.

Walter, I. and Cuevas, G. (1999). Chemical fractionation of heavy metals in soil amended with repeated sewage sludge application. *Science of the Total Environment*, 226, 113-119.

Wang, S. J. and Su, D. (2004). Characteristics of Cd uptake and accumulation in two Cd accumulator oilseed rape epecies. *Journal of Environmental*, 160, 554-558.

Wang, X., Chen, T., Ge, Y. and Jia, Y. (2008). Studies and land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 554-558.

Wen, B., Hu, X., Liu, Y., Wang, W., Feng, M. and Shan, X. (2004). The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biology and Fertility of Soils*, 40, 181-187.

Zhang, M., Heaney, D., Henriquez, B., Solberg, E. and Bittner, E. (2006). A four year study on influence of biosolids/MSW cocompost application in less productive soils in Alberta: nutrient aynamics. *Compost Science & Utilization*, 14(I), 68-80.

Zheng, G. D., Chen, T. B., Gao, D. and Luo, W. (2007). Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 216–221.