

تأثیر نانو آهن صفر ظرفیتی در کاهش مقدار قابل جذب برخی عناصر سنگین در سه خاک با خصوصیات متفاوت

سید مصطفی عمادی^{۱*}، محمدعلی بهمنیار^۲

۱. استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۹/۳۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۲/۲۵)

چکیده

آلودگی خاکها با فلزات سنگین یکی از مشکلات زیست‌محیطی جدی جوامع بشری است. این تحقیق به منظور ارزیابی تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز (CMC-ZVINS) سنتز شده در شرایط هوایی بر قابلیت جذب سرب، کادمیوم، نیکل و مس در یک خاک اسیدی و دو خاک آهکی با خصوصیات مختلف (رسی و شنی) انجام شد. بدین منظور، یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی برای بررسی امکان کاهش مقدار قابل جذب عناصر سرب، کادمیوم، نیکل و مس با در نظر گرفتن فاکتورهای خاک (شنی-آهکی، اسیدی و رسی-آهکی)، غلظت کاربرد CMC-ZVINS (سطوح ۰، ۵/۰، ۱ و ۲ درصد وزنی) در دو دوره زمانی ۱۰ و ۲۰ روز با سه تکرار انجام شد. نتایج تصاویر SEM و XRD نشان داد که ذرات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در اندازه نانو (کمتر از ۵۰ نانومتر) و صفر ظرفیتی (حداکثر پیک در ۲θ برابر ۴۴/۸ درجه) هستند. در هر سه خاک شنی-آهکی، اسیدی و رسی-آهکی آلوده، کاربرد CMC-ZVINS مقدار قابل جذب عناصر سنگین را کاهش داد. بیشترین میزان کاهش غلظت قابل جذب عناصر در حداکثر میزان کاربرد CMC-ZVINS (۲ درصد وزنی) و در خاک رسی-آهکی و همچنین در برای عنصر سرب مشاهده شد. همچنین کاهش فرم قابل جذب عناصر پس از ۲۰ روز از کاربرد CMC-ZVINS، بیشتر از ۱۰ روز بود که نشان از پایداری و فعال بودن حداقل ۲۰ روزهی CMC-ZVINS ساخته شده را دارد؛ بنابراین، استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ساخته شده، می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد در رفع آلودگی خاک‌های آلوده به فلزات سرب، کادمیوم، نیکل و مس معرفی شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاکها، نانو آهن صفر ظرفیتی پایدار، کربوکسی متیل سلولز، عناصر سنگین

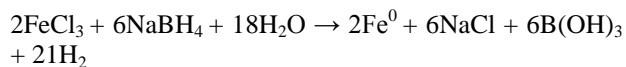
مقدمه

در دهه‌های اخیر ورود بی‌رویه فلزات سنگین به محیط‌زیست، موجب آلودگی آب و خاک شده است. متأسفانه این فلزات در برخی موارد با نفوذ به آب‌های سطحی و زیرزمینی و یا جذب توسط گیاهان می‌توانند وارد بدن انسان شده و ناهنجاری‌های گسترده‌ای را ایجاد نمایند (Altoniadis and Alloway, 2001). بنابراین حذف عناصر سنگین از خاک و پساب‌های صنعتی از اهمیت زیادی برخوردار است (Esalah et al., 2000). در حال حاضر روش‌های زیادی برای حذف و کاهش فلزات سنگین از محیط‌زیست به کار گرفته می‌شوند. عمده روش‌های پاک‌سازی از کارایی بالایی برخوردار نبوده و همچنین هزینه‌های آن‌ها بسیار بالاست. تحقیقات زیادی جهت استفاده از روش‌های جایگزین و نوین برای پاک‌سازی محیط‌زیست از عناصر سنگین انجام گرفته است (Alizadeh et al., 2011; Zhang, 2003;)

(Esalah et al., 2000). یکی از این روش‌های نوین استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی^۱ (ZVIN) است که می‌تواند راه‌حلی کارآمد برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد (Zhang, 2009; Uzum et al., 2003). نانو آهن صفر ظرفیتی در واکنش با فلزات سنگین به واسطه سطح ویژه و واکنش‌پذیری زیاد موجب تثبیت فلزات سنگین می‌شود (Zhang, 2003; Choe et al., 2000). (Karabeli et al., 2008) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که در جذب اولیه، Cu^{2+} طبق مکانیسم احیا به شکل Cu^0 و CuO تبدیل می‌شود. در حقیقت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سبب تشکیل اکسید مس می‌گردد. نتایج بررسی‌های (Reddy Mallampati et al., 2013) نشان داد که افزودن نانو ذرات $Fe/Ca/CaO$ ، عناصر سنگین را در خاک‌های آلوده تثبیت می‌کند و میزان آبشویی این عناصر را کاهش می‌دهد. (Uzum et al., 2009) بیان داشتند نانو ذرات آهن پایدار

آزاد استفاده شد.

(رابطه ۱)



برای سنتز ذرات آهن صفر ظرفیتی (در اندازه نانو) از یک ارلن شیشه‌ای خلأ استفاده شد تا گاز H_2 تولیدشده در اثر واکنش کلرید آهن و سدیم بوروهیدرات از منفذ کنار دهانه ارلن خلأ خارج شود. در ابتدا مقدار $1/6221$ گرم کلرید آهن آبدار ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) جهت تهیه محلول $0/1$ مولار در داخل ارلن حاوی 100 میلی‌لیتر محلول (30 میلی‌لیتر اتانول + 70 میلی‌لیتر آب) ریخته شد و با همزن الکتریکی کاملاً به هم زده شد. مقدار $0/4$ گرم NaOH (جهت تهیه محلول $0/1$ مولار) در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و سپس $0/605$ گرم سدیم بوروهیدرات (جهت تهیه محلول $0/16$ مولار) در محلول سود $0/1$ مولار حل شد و با بورت به صورت قطره‌قطره از دهانه ارلن وارد محلول کلرید آهن که درون ارلن تحت تکان دورانی شدید است، وارد می‌شود. جهت سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز، قبل از اضافه کردن بوروهیدرات سدیم به محلول کلرید آهن، محلول کلرید آهن با $0/8$ درصد وزنی کربوکسی متیل سلولز به مدت 20 دقیقه هم زده شد تا تولید کمپلکس آهن و کربوکسی سلولز انجام شود. بعد از افزودن نخستین قطره سدیم بوروهیدرات، بلافاصله فاز جامد سیاه رنگی مشاهده می‌شود. برای جلوگیری از هم آوری زیاد ذرات آهن صفر ظرفیتی تولیدشده در این روش و حفظ اندازه بسیار ریز آن‌ها که عمدتاً در اندازه‌های کمتر از 100 نانومتر هستند، سرعت اضافه شدن محلول حاوی سدیم بوروهیدرات به محلول کلرید آهن مهم می‌باشد. نحوه اضافه کردن آن‌ها یک قطره در هر دو ثانیه توصیه می‌شود. جهت اطمینان کامل از شرایط احیا و اتمام واکنش بعد از اتمام افزودن سدیم بوروهیدرات، هم زدن به مدت 30 دقیقه ادامه پیدا کرد. سپس آهن صفر ظرفیتی تولیدشده درون ارلن با سانتریفیوژ در مدت 3 دقیقه با دور 3000 دور جدا شد و برای جلوگیری از اکسید شدن (جلوگیری از تغییر رنگ سیاه به زرد قهوه‌ای) سه بار با اتانول 96% شسته شد.

تعیین ویژگی‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

مطالعه ساختار میکروسکوپی و اندازه ذرات آهن صفر ظرفیتی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (Hitachi - S2600N, 5.0 kV) بررسی شد و ساختار بلوری آنها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips D500 با Ni - (filtered $\text{Cu } \alpha$) و تابش $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ و در شرایط 40 kV , 30 mA انجام شد.

شده در رس کائولینیت، دارای ظرفیت جذب بیشتری برای یون‌های مس در مقایسه با کبالت داشته و تثبیت مس از طریق مکانیزم‌های اکسایش-کاهش منجر به تشکیل Cu_2O و به مقدار کمتر Cu^0 شد. (Amiri Nahavani et al., 2014) نشان دادند کاربرد 4 درصد وزنی نانو آهن صفر ظرفیتی در خاکی با $\text{pH} = 7/07$ و بافت رسی بیشترین تأثیر را در کاهش غلظت کادمیوم داشت. (Hanauer et al., 2011) اظهار نمودند که کاربرد $1/1$ وزنی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در دو خاک با اسیدیته $6/99$ و $3/19$ و بافت سنگین، تحرک کادمیوم، مس و روی را به ترتیب به میزان 51 ، 21 و 11 درصد کاهش داد. نتایج آزمایشات (Fajardo et al., 2012) نشان داد کاربرد 34 میلی‌گرم نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر گرم خاک در خاک‌هایی با بافت لومی رسی شنی ظرفیت تثبیت سرب و روی را به ترتیب به میزان 25% و 20% افزایش داد. (Liu and Zhao 2013) دریافته‌اند که نانو ذرات ساخته‌شده از فسفات آهن در یک خاک اسیدی با بافت لومی رسی شنی، بعد از یک ماه غلظت سرب را از 66 به 10 میلی‌گرم در کیلوگرم، کاهش داد. (Shafae et al., 2013) گزارش دادند غلظت نیکل، کادمیوم و سرب قابل‌استخراج با DTPA در خاک آهکی آلوده‌شده به عناصر سنگین تحت تأثیر ذرات آهن صفر ظرفیتی در اندازه نانو نسبت به آهن صفر ظرفیتی در اندازه میکرو راندمان کمتری داشته است. آن‌ها علت عدم کارایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مقابل ذرات میکرو این ماده را به عدم پایداری و ماندگاری آن‌ها در خاک نسبت دادند.

در عمده مطالعات ذکرشده، تولید نانوذرات در شرایط بی‌هوازی و در برخی منابع کاربرد نانوذرات به خاک نیز در شرایط بی‌هوازی بوده (Shafae et al., 2013) که به ترتیب شرایط تولید را سخت و استفاده عملی از آن را غیرممکن می‌کند. لذا هدف از این تحقیق تولید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده در شرایط هوازی و کاربرد آن در شرایط آزمایشگاهی به خاک‌های آلوده‌شده به سرب، کادمیوم، نیکل و مس برای ارزیابی کارایی آن در سه نوع خاک مختلف (شنی-آهکی، اسیدی و رسی-آهکی) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار (CMC-ZVINs) سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق احیاء کلرید آهن توسط سدیم بوروهیدرات و براساس واکنش (۱) انجام گرفت. در سنتز ذرات آهن صفر ظرفیتی از روش (Savasari et al., 2015) با کمی تغییرات برای تولید آهن صفر ظرفیتی پایدار در هوای

خاک مانند بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1982)، pH در گل اشباع، EC در عصاره گل اشباع و کربن آلی (Nelson and Sommers, 1982)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون (Nelson, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم (Bower, 1954)، غلظت عناصر قابل جذب با عصاره گیری به وسیله DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) اندازه گیری و توسط جذب اتمی مدل Varian Spectr AA-10 قرائت شد که نتایج آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

کارایی CMC-ZVINS در کاهش مقدار قابل جذب عناصر سنگین از خاک های آلوده

به منظور بررسی تثبیت و کاهش شکل قابل جذب (عصاره گیری به وسیله DTPA) سرب، کادمیوم، نیکل و مس در سه خاک شنی-آهکی، اسیدی و رسی-آهکی توسط CMC-ZVINS، آزمایشی با آرایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه خاک و چهار غلظت از CMC-ZVINS در سه تکرار انجام شد. برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی اولیه

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد آزمایش.

پارامتر (parameter)	واحد (Unit)	خاک شنی-آهکی (Sandy soil)	خاک اسیدی (Acidic soil)	خاک رسی-آهکی (Calcareous soil)
رس (Clay)	%	۴/۵	۳۹	۵۱
سیلت (Silt)	%	۱/۵	۴۲	۳۷
شن (Sand)	%	۹۴	۱۹	۱۲
بافت (Texture)		شنی	لومی رسی سیلتی	رسی
pH	-	۸/۱	۴/۵	۷/۳۹
EC	dS m ⁻¹	۱/۰۱	۰/۷	۱/۶۴
کربن آلی (OC)	%	۰/۱۱	۱/۱	۰/۷۱
کربنات کلسیم معادل (CaCO ₃)	%	۱۶/۰۰	۰/۵	۲۶/۷۱
CEC	cmole(+) kg ⁻¹	۴/۷۸	۱۵/۵	۲۲/۱۷
مس قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)	mg kg ⁻¹	۱۷۶/۸	۲۰۱/۴	۲۱۴/۵۱
مس قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)*	mg kg ⁻¹	۳۹۰/۳	۳۷۶/۲	۳۸۰/۶
سرب قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)	mg kg ⁻¹	۰/۸۹	۰/۸	۱/۹۹
سرب قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)*	mg kg ⁻¹	۳۹۸/۷	۳۹۵/۷	۳۹۵/۱
کادمیوم قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)	mg kg ⁻¹	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲
کادمیوم قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)*	mg kg ⁻¹	۲۰/۶	۲۱	۲۴/۶
نیکل قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)	mg kg ⁻¹	۰/۳۱	۰/۳۸	۰/۴۰
نیکل قابل جذب (عصاره گیری با DTPA)*	mg kg ⁻¹	۸۳۰/۶	۸۶۵/۲	۸۴۱/۲

*غلظت فلزهای سنگین بعد از آلودگی با نمک نترات عناصر سنگین ذکر شده

فوق با استفاده از عصاره گیری با DTPA (Lindsay و همکاران، ۱۹۷۸) استخراج گردید و در نهایت غلظت عناصر توسط دستگاه جذب اتمی (Varian Spectr AA-10) قرائت شدند. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار Statistix 8 و مقایسه میانگین ها بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام گرفت.

نتایج و بحث

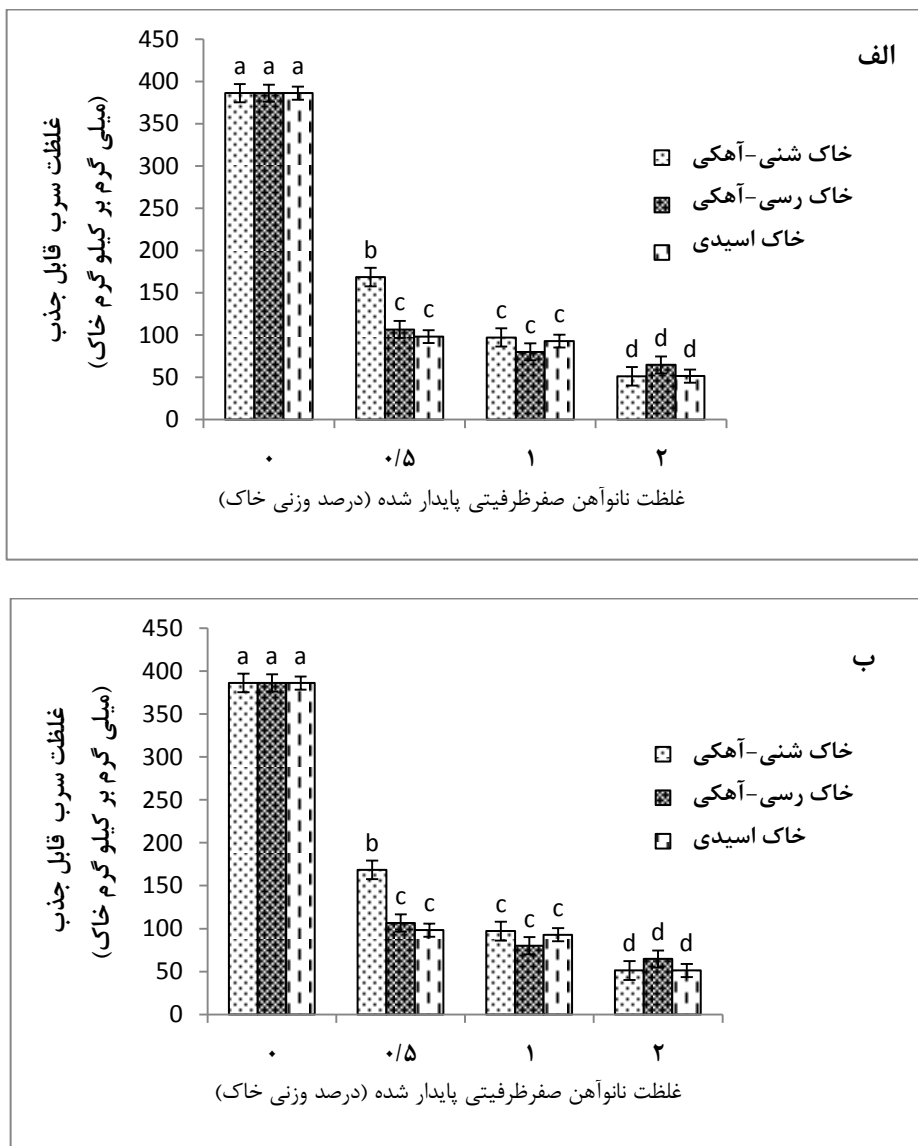
خصوصیات نانو ذرات سنتز شده

تصویر SEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز در شکل (۱) نشان داده شده است. نانو

مقادیر ۸۰ گرمی از سه خاک به طور جداگانه با استفاده از محلول حاوی نمک نترات سرب (۴۵۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم)، نترات کادمیوم (۲۵ میلی گرم کادمیوم بر کیلوگرم)، نترات نیکل (۹۰۰ میلی گرم نیکل بر کیلوگرم) و نترات مس (۴۰۰ میلی گرم مس بر کیلوگرم) آلوده شد. به منظور ایجاد شرایط مناسب برای واکنش خاک با فلزات سنگین به مدت دو هفته در رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شد. سپس مقادیر ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از CMC-ZVINS به خاکها اضافه شد. بعد از ۱۰ و ۲۰ روز، از خاک های تیمار شده نمونه برداری انجام شد و برای آنالیز شیمیایی آماده شد. شکل قابل جذب عناصر

است. Liu و Zhao (2007) گزارش دادند با استفاده از نانو ذرات فسفات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز، مقدار سرب قابل جذب در خاک آهکی، خنثی و اسیدی به ترتیب ۵۶، ۳۰ و ۲۶ درصد نسبت به خاک شاهد کاهش نشان داد که این مقادیر کمتر از مقادیر کاهش آن در اثر کاربرد نانوذرات مورد استفاده در تحقیق حاضر است. این امر حاکی از فعالیت پذیری بالای نانوذرات سنتز و پایدار شده می باشد که حتی با گذشت زمان، بر واکنش پذیری آن افزوده شده است.

روز شد که در سطح ۵ درصد اختلاف معنی داری داشته است. در خاک رسی-آهکی، غلظت های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۴۳/۹، ۲۰/۰۰ و ۲۹/۷ درصدی مقدار سرب قابل استخراج با DTPA نسبت به ۱۰ روز شد که در سطح ۱ درصد اختلاف معنی داری مشاهده شد. در خاک اسیدی، غلظت های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۹/۵۵، ۱۴/۲۷ و ۳۱/۸ درصدی مقدار سرب قابل استخراج با DTPA نسبت به ۱۰ روز شد که همانند دو خاک دیگر این اختلاف معنی دار بوده



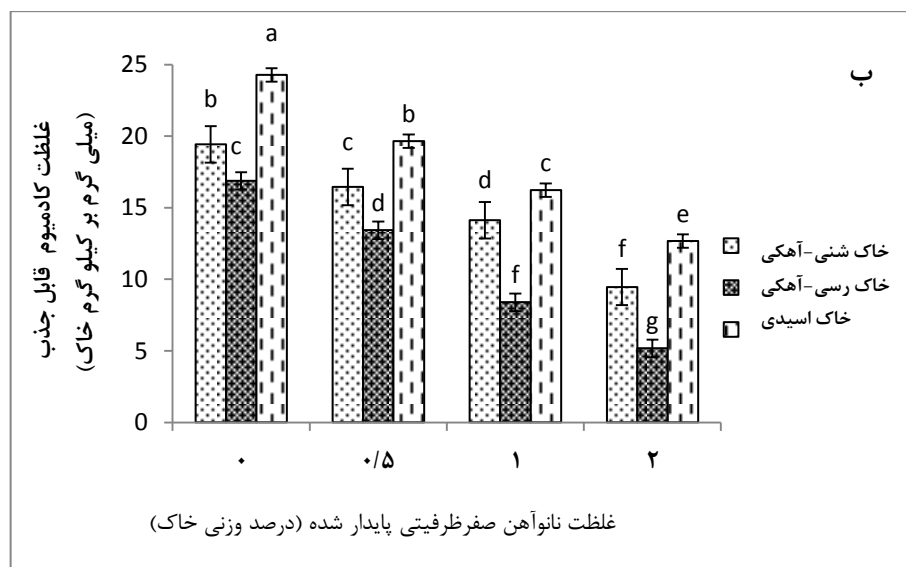
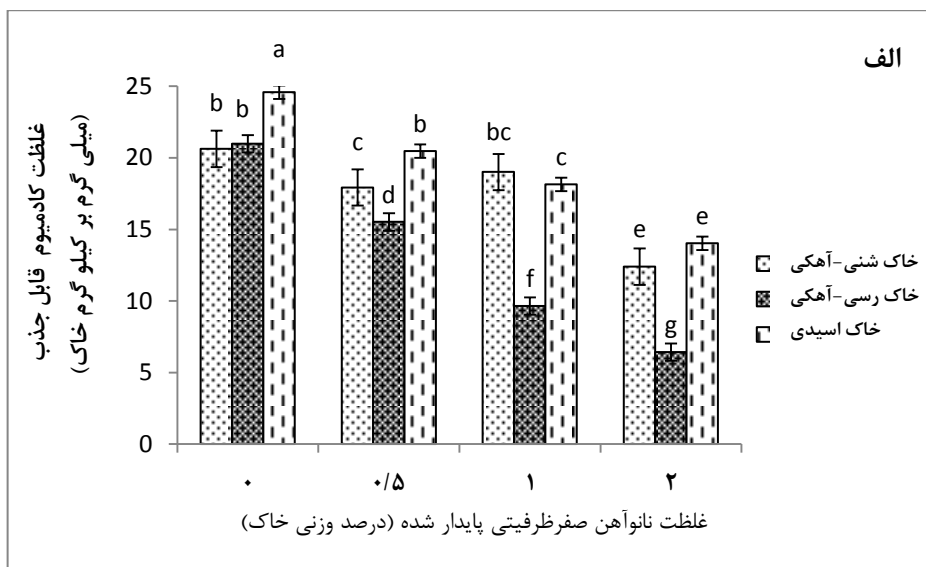
شکل ۲. اثر غلظت های مختلف CMC-ZVINS بر مقدار سرب قابل جذب در سه نوع خاک در ۱۰ (الف) و ۲۰ (ب) روز بعد از کاربرد

مقدار کادمیوم قابل جذب خاک در شکل (۳) نشان داده شده است. در خاک رسی-آهکی غلظت کادمیوم قابل جذب با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS از ۲۰/۹۸ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۱۵/۵۲، ۹/۶۵ و ۶/۴۳ میلی گرم بر

تأثیر CMC-ZVINS بر مقدار کادمیوم قابل جذب خاک در هر سه خاک آلوده به کادمیوم با افزایش غلظت CMC-ZVINS مقدار کادمیوم قابل جذب نسبت به شاهد به طور معنی داری کاهش یافت. اثر غلظت های مختلف CMC-ZVINS بر

با توجه به اینکه پتانسیل الکترودی استاندارد کاهش کادمیوم (-۰/۴۰) خیلی نزدیک و یا منفی تر از آهن (-۰/۴۴) است، مکانیزم تثبیت، تشکیل کمپلکس سطحی است؛ بنابراین به نظر می‌رسد فرایند احیا در کاهش کادمیوم نقشی نداشته و احتمالاً جذب کادمیوم توسط سطوح اکسیدشده آهن صفر ظرفیتی و تشکیل کمپلکس منجر به تثبیت آن در خاک شده است. مطالعات نشان داده‌اند که آهن صفر ظرفیتی پس از احیای برخی کاتیون‌های فلزی موجود در محلول و سطوح ذرات خاک و همچنین ترکیبات آلی، تبدیل به هیدروکسیدهای آهن بی‌شکل می‌شوند که به واسطه سطح ویژه زیاد (Leupin and Hug, 2005) قادر به جذب سطحی کاتیون‌های فلزی از جمله کادمیوم، روی و سرب را خواهند شد (Zhang and Li, 2007).

کیلوگرم کاهش یافت (به ترتیب ۲۵/۹۱ و ۵۳/۹۳ و ۶۹/۳۰ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد). در خاک شنی-آهکی با کاربرد مقادیر فوق از CMC-ZVINS، میزان کادمیوم قابل جذب از ۲۰/۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۱۷/۹۳، ۱۹/۰۱ و ۱۲/۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت و میزان کاهش آن‌ها نسبت به تیمار شاهد به ترتیب ۱۳/۰۸ و ۷/۸۵ و ۳۹/۸۹ درصد بود (شکل ۴). در خاک اسیدی با کاربرد مقادیر فوق از CMC-ZVINS میزان کادمیوم قابل جذب از ۲۴/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۲۰/۴۶، ۱۸/۱۴ و ۱۴/۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت (به ترتیب ۱۶/۷۹ و ۲۶/۲۳ و ۴۲/۹۰ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد)؛ بنابراین توانایی CMC-ZVINS در کاهش میزان کادمیوم قابل جذب در خاک‌ها به صورت رسی-آهکی < شنی-آهکی < اسیدی است.



شکل ۳. اثر غلظت‌های مختلف CMC-ZVINS بر کادمیوم قابل جذب در سه نوع خاک در ۱۰ (الف) و ۲۰ (ب) روز بعد از کاربرد

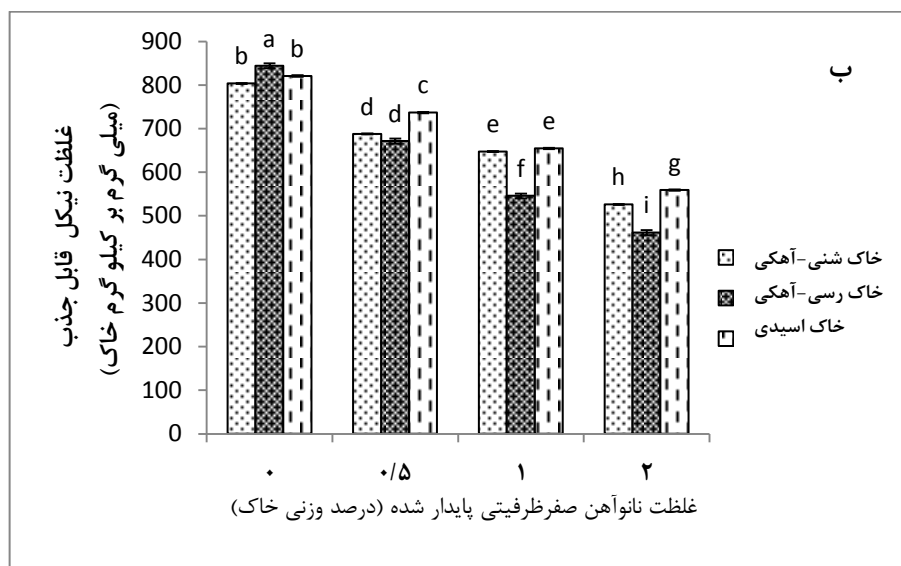
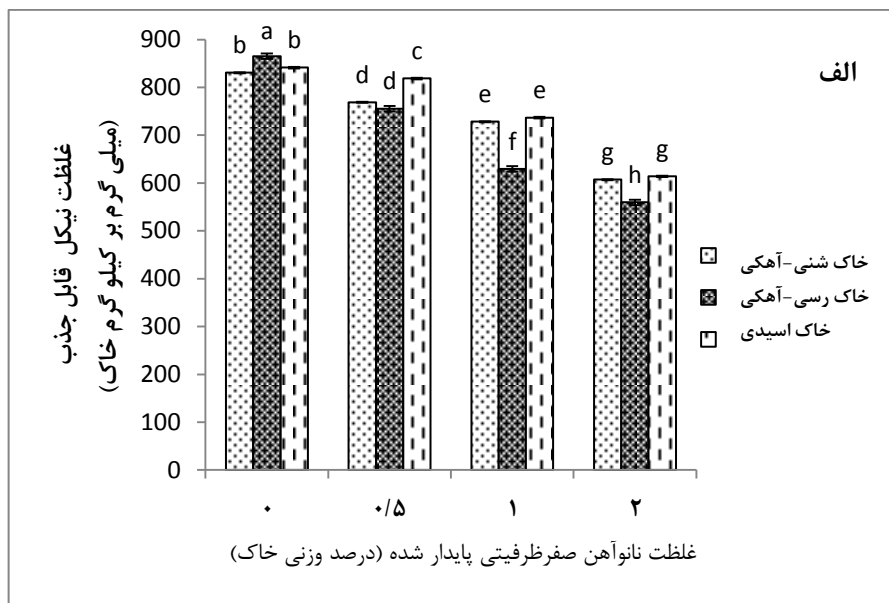
شاهد به طور معنی داری کاهش یافت (شکل ۴). در خاک رسی-آهکی غلظت نیکل قابل جذب با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS از ۸۴۴/۱۹ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ترتیب به ۶۷۱/۴۲۹، ۵۴۵/۵۳ و ۴۶۱/۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که به ترتیب معادل ۲۰/۴۶ و ۳۵/۳۷ و ۴۵/۳۲ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد هستند. در خاک شنی-آهکی با کاربرد مقادیر فوق از CMC-ZVINS میزان نیکل قابل جذب از ۸۳۰/۶۱ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۷۶۸/۷۸، ۷۲۸/۳۰ و ۶۰۶/۹۲ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت (به ترتیب ۷/۴۴ و ۱۲/۳۱ و ۲۶/۹۳۰ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد). در خاک اسیدی با کاربرد مقادیر فوق از CMC-ZVINS میزان نیکل قابل جذب از ۸۴۱/۱۸ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۸۱۸/۴۱، ۷۳۶/۵۷ و ۶۱۳/۸۱ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت (به ترتیب ۲/۷۰ و ۱۲/۴۳ و ۲۷/۰۲ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد). درصد کاهش فرم قابل جذب نیکل در اثر کاربرد CMC-ZVINS بوده کمتر از سرب و کادمیوم بوده و همچنان CMC-ZVINS در خاک رسی-آهکی کارایی بیشتر نسبت دو خاک شنی-آهکی و اسیدی دارد.

با گذشت زمان بعد از کاربرد نانوذرات به خاک، مقدار فرم قابل جذب بیشتر کاهش یافته است به طوری که در خاک شنی-آهکی، کاربرد غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۱۰/۵۲، ۱۱/۱۱ و ۱۳/۳۳ درصدی مقدار قابل جذب نیکل نسبت به ۱۰ روز شد که در سطح ۵ درصد معنی دار است. در خاک رسی-آهکی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۱۱/۱۱، ۱۳/۱۳ و ۱۷/۵۰ درصدی مقدار قابل جذب نیکل نسبت به ۱۰ روز به دست آمد که در سطح ۵ درصد معنی دار می‌باشد. در خاک اسیدی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۹/۹۹، ۱۱/۱۱ و ۸/۸۸ درصدی مقدار قابل جذب نیکل نسبت به ۱۰ روز شد که این اختلاف نیز از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد معنی دار می‌باشد. کاهش مقدار نیکل قابل استخراج با DTPA با کاربرد CMC-ZVINS می‌تواند در اثر جذب سطحی نیکل به سطوح ذرات آهن و هم‌چنین احیا شدن نیکل دو ظرفیتی محلول توسط آهن صفر ظرفیتی در طی فرایند اکسایش و کاهش و غیرقابل دسترس شدن آن باشد (Zhang and Li, 2007).

Joo and Zhao (2008) دریافتند در pH بالا احتمال تشکیل هیدروکسیدهای فلزی وجود دارد و به عبارت دیگر مقداری از کاتیون‌های Cd^{2+} تبدیل به $Cd(OH)_2$ شده و از محلول خاک خارج می‌شوند. در pH های پایین تر رقابت بین یون‌های هیدروژن و کادمیوم روی سطح جاذب (نانو آهن سنتر شده) باعث می‌شود تا جذب یون‌های کادمیوم روی نانو ذرات آهن کاهش قابل توجهی یابد (Boparai et al, 2013). جذب بیشتر سرب نسبت به کادمیوم به شعاع کوچک تر هیدراته سرب مربوط می‌شود (Appel and Ma, 2002). با افزایش pH خاک مقدار بار منفی سطوح کلونیدها زیاد شده و مکان‌های اضافی برای جذب عناصر سنگین فعال می‌گردد و به این ترتیب مقدار عناصر سنگین در محلول کاهش می‌یابد. (Rajaie et al, 2008). نشان دادند که با گذشت زمان نیکل از بخش‌های قابل دسترس خاک (محلول و تبادل) به بخش‌های غیرقابل دسترس (اکسیدهای آهن و منگنز و اجزاء باقیمانده) منتقل شده و لذا مقدار نیکل قابل جذب با گذشت زمان کاهش می‌یابد. Marzooq et al, (2014) به این نتیجه رسیدند که حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیوم توسط نانو ذرات به ترتیب ۲۵/۹۷ و ۹۳/۴۵ گرم بر کیلوگرم خاک است. در خاک شنی-آهکی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۸/۲۴، ۲۵/۶۷ و ۲۳/۷۰ درصدی مقدار کادمیوم قابل جذب نسبت به ۱۰ روز شد که این اختلاف در سطح ۵ درصد معنی دار است. در خاک رسی-آهکی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۱۳/۵، ۲۰/۳ و ۱۳/۵ درصدی مقدار کادمیوم قابل جذب نسبت به ۱۰ روز گردید که این اختلاف‌ها نیز از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد معنی دار است. در خاک اسیدی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۷/۳، ۱۰/۵۲ و ۱۰/۰ درصدی مقدار کادمیوم قابل جذب نسبت به ۱۰ روز شد که اگرچه در سطح کاربرد ۰/۵ درصد نانو ذرات پایدار نبوده است اما در سطح ۱ و ۲ درصد این اختلاف در سطح ۵ درصد معنی دار بوده است لیکن همچنان نتیجه حال حاضر نشان از پایداری نانو ذرات در تثبیت و کاهش شکل قابل جذب عنصر سنگین کادمیوم در خاک‌ها را دارد.

تأثیر CMC-ZVINS بر مقدار نیکل قابل جذب خاک

نتایج نشان داد که در هر سه خاک آلوده به نیکل با افزایش غلظت CMC-ZVINS، مقدار نیکل قابل جذب نسبت به تیمار



شکل ۴. اثر غلظت‌های مختلف CMC-ZVINS بر نیکل قابل جذب در سه نوع خاک در ۱۰ (الف) و ۲۰ (ب).

است. Uzum *et al*, 2009 بیان داشتند نانو ذرات آهن تهیه شده در ساختار کائولینیت، دارای ظرفیت جذب بیشتری برای یون-های مس در مقایسه با کبالت داشتند و تثبیت مس از طریق مکانیزم‌های اکسایش-کاهش که منجر به تشکیل Cu_2O و به مقدار کمتر Cu^0 می‌شود، کنترل می‌شود.

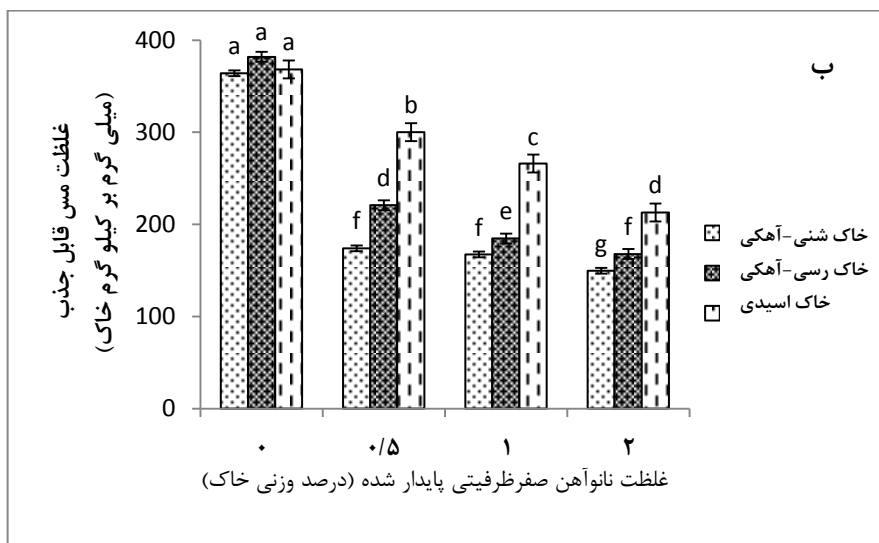
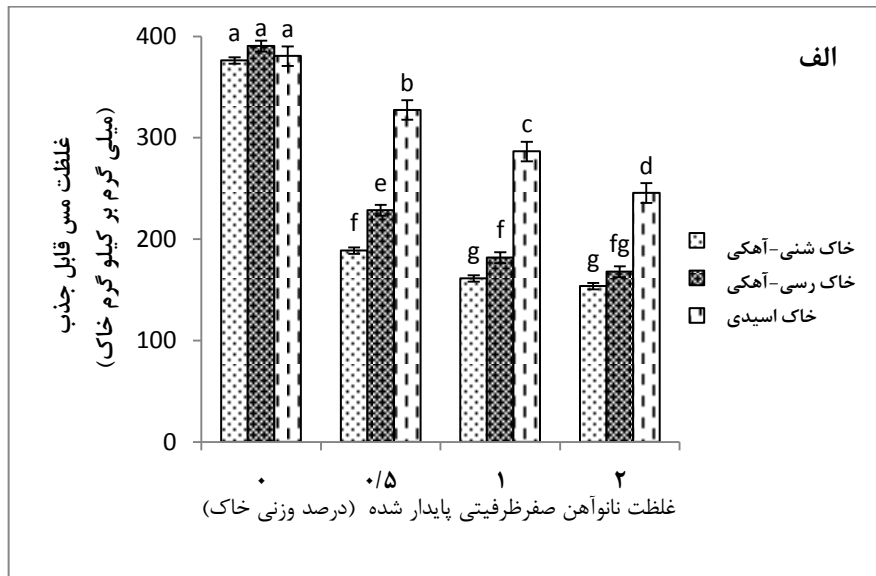
با توجه به شکل (۵) با گذشت زمان، در تمام تیمارها مقدار مس قابل استخراج با DTPA روند کاهشی داشت. در خاک سنی-آهکی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۱۱/۲، ۷/۵ و ۲۱/۰۵ درصدی مقدار مس قابل استخراج نسبت به ۱۰ روز شد که در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار می‌باشد. در خاک رسی-آهکی، غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد در ۲۰ روز به ترتیب سبب کاهش ۳/۴۲، ۷/۶۸ و ۱۲/۰۵ درصدی شد که تنها در سطح کاربرد ۲

تأثیر CMC-ZVINS بر مقدار مس قابل جذب خاک

در خاک رسی-آهکی کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از CMC-ZVINS، سبب کاهش میزان مس قابل جذب از ۳۹۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۲۲۸/۵۶، ۱۸۱/۸۴ و ۱۶۷/۸۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم شد که به ترتیب معادل با ۴۱/۴۴ و ۵۳/۴۰ و ۵۶/۹۸ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد هستند (شکل ۵). در خاک سنی-آهکی با کاربرد مقادیر فوق از CMC-ZVINS میزان مس قابل جذب از ۳۷۶/۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب به ۱۸۸/۸۲، ۱۶۱/۱۵ و ۱۵۳/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت و در خاک اسیدی نیز ۱۳/۹۷ و ۲۴/۲۰ و ۳۵/۴۸ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد مشاهده شد. مکانیزم تثبیت و یا جذب Cu^{2+} توسط CMC-ZVINS، مربوط به واکنش‌های اکسایش و کاهش که منجر به تشکیل Cu^0 و Cu_2O می‌شوند،

در خاک‌هایی با pH پایین به دلیل رقابت کاتیون هیدروژن با فلزات، جذب آن‌ها به سطح CMC-ZVINS کاهش می‌یابد.

درصد از لحاظ آماری معنی‌دار بوده و در خاک اسیدی، به ترتیب سبب کاهش معنی‌دار ۸/۳۳، ۷/۱۴ و ۱۳/۳۳ درصدی مقدار مس قابل استخراج نسبت به ۱۰ روز شدند. به نظر می‌رسد



شکل ۵. اثر غلظت‌های مختلف CMC-ZVINS بر مس قابل جذب در سه نوع خاک در ۱۰ (الف) و ۲۰ (ب)

نتیجه‌گیری کلی

فلزات سنگین در خاک می‌شود. خاک‌های شنی-آهکی و رسی-آهکی به دلیل pH قلیایی، ظرفیت بیشتری برای غیرمتحرک سازی و تثبیت عناصر در شکل‌های غیرقابل دسترس نسبت به خاک اسیدی دارند. مقدار رس و نوع کانی‌های رسی شاید از پارامترهای مهم دیگر باشند که به‌عنوان عوامل مؤثر در تثبیت عناصر سنگین دخالت دارند. به‌طورکلی می‌توان بیان کرد که میزان عناصر قابل جذب در خاک‌های رسی-آهکی کمتر از خاک‌های شنی-آهکی و در خاک‌های شنی-آهکی کمتر از خاک‌های اسیدی است. با توجه به میزان کم رس و ماده آلی در خاک شنی-آهکی، کاهش غلظت قابل جذب عناصر سنگین در

به‌طورکلی می‌توان بیان داشت که در هر سه خاک رسی-آهکی، شنی-آهکی و اسیدی آلوده‌شده به فلزات سنگین، با افزایش غلظت CMC-ZVINS مقدار قابل جذب عناصر سرب، کادمیوم، نیکل و مس کاهش یافت. افزایش درصد کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سبب افزایش سطح ویژه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و امکان برخورد بیشتر بین عناصر و نانو ذرات می‌شود و در نتیجه درصد کاهش عناصر قابل جذب افزایش یافت. وجود هر دو مکانیزم احیا و جذب بر روی سطوح نانو ذرات، سبب تبدیل آن به موادی با کارایی بالا برای پاک‌سازی و غیر متحرک‌سازی

قابلیت بالایی در کاهش مقدار قابل جذب عناصر سنگینی مانند سرب، کادمیوم، نیکل و مس از خاک‌ها را دارا هستند.

سپاسگزاری

جا دارد از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به‌واسطه در اختیار قرار دادن امکانات لازم برای انجام تحقیق تشکر و قدردانی انجام شود.

خاک‌های اسیدی بیشتر از خاک‌های شنی-آهکی باشد ولی به علت pH بالا و درصد آهک بالا میزان فراهمی عناصر در خاک شنی-آهکی کمتر از خاک اسیدی به دست آمد. تثبیت سرب نسبت به کادمیوم، نیکل و مس توسط نانو آهن صفر ظرفیتی در سه خاک بیشتر بود که این امر نشان می‌دهد که کادمیوم، نیکل و مس به‌کندی به شکل‌های غیر فراهم تبدیل می‌گردند. نتایج حاصل از این تحقیق بیان داشت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده از

REFERENCES

- Alizadeh, R. Abedini, S. and Nabibidhendi, Gh R. (2011). Removal of lead from battery industry wastewater using magnetic nanoparticles of iron. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 3(1), 71-77. (In Farsi)
- Altoniadis, N. and Alloway, B.J. (2001). Availability of Cd, Ni and Zn to rye grass in sewage sludge treated soils at different temperatures. *Water, Air and Soil Pollution*, 132: 201 - 204.
- Amiri Nahanandi, M.M. Yaftian, R. Ramzanpour, M.R. Zamani, A.A. and Golinezhad, M. (2014). Effect of iron nanoparticles synthesized in order to remove cadmium from contaminated soil Mazandaran, The first Conference on Environment, Energy and Clean Technology. (In Farsi)
- Appel, C. and Ma, L. (2002). Concentration, pH and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soil. *Journal Environmental Quality*, 31: 581-589
- Boparai H.K. Joseph, M. and O'Carroll, D.M. (2013). Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zero - valent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complication modeling. *Environmental Science Pollution Research*, 20 (9), 6210 - 6221.
- Bower, C.A. (1954). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73: 251 - 261.
- Choe, S. Chang, Y.Y. Hwang, K.Y. and Khim, J. (2000). Kinetics of reductive denitrification by nano scales zero valent iron. *Chemosphere*, 41, 1307 - 1311.
- Esalah, O.J. Weber, M. E. and Vera, J. H. (2000). Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di - (n-octyl) phosphine. *Journal of Chemical Engineering*, 78(5), 948- 954.
- Fajardo, C. Ortiz, L.T. Rodriguez – Membibre, M.L. Nande. M. Lobo, M.C. and Martin, M. (2012). Assessing the impact of zero valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: A molecular approach. *Chemosphere*, 86, 802 - 808.
- Gee, G.W. and Bauder. J.W. (1982). Particle size analysis. In method of soil analysis. Page A. L, miller, R.H. and Keeney D.R (ed). Part1. Madison, Wisconsin. *American Society of Agronomy*, 384 – 412.
- Gil – Diaz, M.M. Perez – Sanz, A. Vicente, M.A. and Lobo, M.C. (2014). Immobilization of Pb and Zn in soils using stabilized zero - valent iron nanoparticles: Effects on soil properties, 42 (12), 1776 - 1784.
- Hanauer, T. Felix-Hanningse, P. Steffens, D. Kalandadze, B. Navrozashvili, L. and Urushadze, T. (2011). In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia. *Plant Soil*, 341, 193 – 208.
- Joo, S.H. and Zhao, D. (2008). Destruction of lindale and atrazine using stabilized iron Nanoparticles under aerobic and anaerobic condition: effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, 70, 418 - 425.
- Karabeli, D. Uzum, C. Shahwan, T. Eroglu, A. Scott, T. Hallam, K.H. and Wirth, I. (2008). Batch removal of aqueous Cu^{2+} ions using nanoparticles of zero - valent iron: A study of the capacity a mechanism of uptake. *Indochina Engineering Chemical Research*, 47, 4758 – 4764.
- Lee, K.W. Raisuddin, S. Hwang, D.S. Park, H.G. and Lee, J.S. (2007). Acute toxicities of trace metals and common xenobiotic to the marine copepod *Tigriopus japonicas*: Evaluation of its use as a benchmark species for routine ecotoxicity tests in Western Pacific coastal regions. *Environmental Toxicology*, 22 (5), 532 - 538.
- Leupin, O.X. and Hug, S.J. (2005). Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero - valent iron. *Water Research*, 39, 1729 - 1740.
- Lindsay, W. and Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42, 421 - 428.
- Liu, R. and Zhao, D. (2007). In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere*, 68, 1867 - 1876.
- Liu, R. and Zhao, D. (2007). Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*, 41, 2491 – 2509.
- Liu, R. and Zhao, D. (2013). Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to in situ Pb immobilization in a fire - range soil. *Chemosphere*, 91, 594 – 601.

- Marzoog, A. Helal, M.I.D. and Khater, H.A. (2014). Application of nanotechnology in remediation of heavy metal polluted soils: preparation and characterization of nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*, 2, 1087 - 1102.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. In A. L Page (Ed). Method of soil analysis, Part2. Chemical and Microbiological Property. 2nd ed. Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 539 - 579.
- Nelson, R.E. (1982). Carbonate and gypsum. In method of soil analysis, Page A. L, miller, R.H. and Keeney, D.R (Ed). Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd ed. Madison, Wisconsin. Soil Science Society of American, 181 - 197.
- O'Carroll, D. Sleep, B. Krol, M. Boparai, H. and Kocur, C. (2013). Nano scale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51, 104 - 122.
- Rajaie, M. Karimian, N. and Yasrebi, J. (2008). Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. *Gendarme*, 144, 344 - 351.
- Reddy Mallampati, S. Mitoma, Y. Okuda, T. Sakita, S. and Keda, M. (2013). Total immobilization of soil heavy metals with nano Fe / Ca/ CaO dispersion mittures. *Environmental Chemistry Letters*, 11 (2), 119 - 125.
- Roney, N. (2005). Toxicological profile for zinc. Department of Health and Human Services 299 pp.
- Shafai, Sh. Fotovvat, A. Khorasani, R. (2013). Effect of zero valent iron and iron oxide nanoparticles on the availability of heavy metals in a calcareous soil. *Journal of Soil and Water (Agricultural Science and Technology)*, 26 (3), 586 - 596. (In farsi)
- Savasari, M. Emadi, M. Bahmanyar, M.A. and Biparva, P. (2015). Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1403-1409.
- Sun, Y.P. Li, Q.L. Cao, J. Zhang, W.X. and Wang, H.P. (2007). Characterization of zero valent iron nanoparticles. *Advances Colloid Interface Science*, 47, 48 - 56.
- Trueby, P. (2003). Impact of heavy metals on forest tree from mining areas. In: International Conference on Mining and the Environment III, Sudbury, Ontario, Canada. 145p.
- Uzum, C. Shahwan, T. Eroglu, A.E. Hallam, K.R. Scott, T.B. and Lieberwirth, I. (2009). Synthesis and characterization of kaolinite - supported zero - valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions. *Applied Clay Science*, 43, 172 - 181.
- Zhang, M. Wang, Y. Zhao, D. and Pan, G. (2010). Immobilization of arsenic in soils by stabilized nano scale zero - valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe_3O_4) particles. *Chinese Science Bulletin*, 55, 365 - 372.
- Zhang, W.X. and Li, X. Q. (2007). Sequestration of metal cations with zero valent iron nanoparticles - a study with high resolution x - ray photoelectron spectroscopy (hr. - xps). *Journal of Physical Chemistry*, 111, 6939 - 6946.
- Zhang, W.X. (2003). Nano scale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323 - 332.