



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گorgan

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره پنجم، ۱۳۹۹

۱۴۸-۱۲۹

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2020.17980.3358

مقاله کامل علمی - پژوهشی

## مقایسه کارایی جاذب‌های خالص و پوشش‌دار شده با کیتوسان در تثبیت کادمیم خاک

\*زهرا نجفی<sup>۱</sup>، احمد گلچین<sup>۲</sup>، محمدصادق عسکری<sup>۳</sup> و پریسا علمداری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، آستاد گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان،

<sup>۲</sup>استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۵

### چکیده

**سابقه و هدف:** با آغاز انقلاب صنعتی، آلودگی آب و خاک توسط فلزهای سنگین شتاب بیش‌تری یافته و تلاش برای پاک‌سازی و رفع این آلودگی‌ها به یکی از مشکلات عمده جوامع بشری تبدیل شده است. روش‌های مختلفی برای اصلاح محیط‌های آلوده به فلزهای سنگین وجود دارد که استفاده از جاذب‌ها برای جذب فلزهای سنگین از جمله آن‌ها است. استفاده از روش جذب علاوه بر مؤثر و سریع بودن، از نظر فنی روشی ساده، از نظر محیط زیستی روشی سالم و امن و از نظر هزینه نیز روشی مقرون به صرفه است. در سال‌های اخیر از میان جاذب‌های مختلف فلزهای سنگین، استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری، به دلیل کارایی بالاتر نسبت به جاذب‌های خالص، توجه پژوهش‌گران بسیاری را به خود جلب نموده است. کامپوزیت‌های کیتوسان از جمله آن کامپوزیت‌های پلیمری هستند که با توجه به خصوصیاتشان می‌توانند توانایی بالایی برای جذب فلزهای سنگین در محیط‌های آلوده داشته باشند. کامپوزیت‌های کیتوسان اغلب برای حذف فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده شده است اما کارایی این جاذب‌ها در غیرمتحرک کردن فلزهای سنگین در محیط خاک مورد مطالعه قرار نگرفته است. با توجه به تنوع زیاد این کامپوزیت‌ها و سازگاری بالای آن‌ها با محیط زیست، پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی جاذب‌های خالص و کامپوزیت‌های مختلف کیتوسان در تثبیت فلز سنگین کادمیم در خاک به اجرا در آمد.

**مواد و روش‌ها:** برای این منظور یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی، به صورت گلدانی، در شرایط گلخانه و با سه تکرار به اجرا در آمد. فاکتورهای مورد بررسی عبارت بودند از سطوح کادمیم خاک شامل صفر، ۸، ۲۵ و ۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و نوع جاذب شامل کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و نانو مگنتیت خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوجار، کیتوسان- ژئولیت، کیتوسان- مگنتیت و تیمار فاقد جاذب به عنوان شاهد. در ضمن هر یک از جاذب‌ها در سطح نیم درصد وزنی مصرف شدند. برای تهیه نمونه‌های خاک با سطوح مختلف کادمیم از مقادیر متفاوت کادمیم سولفات استفاده گردید و نمونه‌های آلوده شده با کادمیم برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت دو ماه خوابانیده شدند. پس از سپری شدن مدت زمان دوماه، نمونه‌ها با جاذب‌های مختلف تیمار گردیدند و به مدت دو ماه

\* مسئول مکاتبه: zahra\_najafi@znu.ac.ir

دیگر نیز خوابانیده شدند. در پایان دوره خوابانیدن مقدار کادمیم قابل استخراج با DTPA و هم‌چنین شکل‌های شیمیایی آن در خاک تعیین گردید.

**یافته‌ها:** نتایج به دست آمده نشان دادند که کاربرد جاذب‌ها در خاک باعث کاهش غلظت کادمیم قابل استخراج با DTPA گردید. هم‌چنین نتایج نشان دادند که کامپوزیت‌های کیتوسان نسبت به کیتوسان، بیوجار، زئولیت و نانومگنتیت خالص توانایی بالاتری در غیرمتحرک کردن کادمیم در خاک داشتند و بیش‌ترین توانایی برای غیرمتحرک کردن کادمیم مربوط به کامپوزیت کیتوسان-مگنتیت بود. میزان کاهش کادمیم قابل استخراج با DTPA در اثر مصرف کیتوسان، بیوجار، نانومگنتیت و زئولیت خالص نسبت به تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۲۶/۱۱، ۱۹/۳۸، ۱۸/۰۰ و ۷/۷۱ درصد و برای کامپوزیت‌های کیتوسان-مگنتیت، کیتوسان-بیوجار و کیتوسان-زئولیت برابر با ۳۴/۰۲، ۳۲/۰۴ و ۳۰/۵۶ درصد بود. نتایج عصاره‌گیری دنباله‌ای در سطح آلودگی ۷۵ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک نیز نشان داد که کاربرد جاذب‌ها به‌طور معنی‌داری شکل‌های محلول + تبادلی و متصل به کربنات‌های کادمیم را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل‌های پایدارتر آن شامل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به مواد آلی و باقی‌مانده را افزایش داد.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌دار کردن جاذب‌های خالص با کیتوسان با ایجاد مکان‌های جذبی بیش‌تر باعث کاهش بیش‌تر تحرک کادمیم در خاک‌های آلوده می‌گردد و کارایی آن‌ها را در غیرمتحرک کردن کادمیم افزایش می‌دهد. هم‌چنین مشاهده گردید که از میان کامپوزیت‌های به‌کار رفته در این آزمایش بیش‌ترین توانایی برای کاهش غلظت کادمیم قابل جذب مربوط به کامپوزیت کیتوسان-مگنتیت بود.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی خاک، جاذب، عصاره‌گیری دنباله‌ای، فلز سنگین

### مقدمه

گذر زمان و در اثر فعالیت‌های میکروبی تجزیه شده و به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شوند، تحت تجزیه‌های شیمیایی و میکروبی قرار نمی‌گیرند و پس از افزوده شدن به خاک غلظت کل آن برای مدت زمان طولانی ثابت باقی می‌ماند. این واقعیت موجب گردیده است که این فلزها به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین گروه آلاینده‌های زیست‌محیطی شناخته شوند (۳۱).

کادمیم یکی از خطرناک‌ترین فلزهای سنگین آلاینده خاک است که در طبیعت به شکل یون دو ظرفیتی ( $Cd^{2+}$ ) موجود است. اثرات سوء کادمیم شامل جلوگیری از رشد ریشه و اندام هوایی گیاه، کاهش محسوس عملکرد محصول، تأثیر بر مقدار جذب عناصر غذایی و به هم خوردن تعادل زیستی

با آغاز انقلاب صنعتی، آلودگی آب و خاک توسط فلزهای سنگین شتاب بیش‌تری یافته است. فعالیت‌های معدن‌کاوی، دفن ضایعات و زباله‌های مختلف، مصرف بیش‌ازحد کودهای شیمیایی و حیوانی، مصرف لجن فاضلاب، سموم و آفت‌کش‌ها از جمله فعالیت‌های انسانی هستند که منجر به آلودگی آب و خاک به فلزهای سنگین می‌شوند (۳۱). از جمله ویژگی‌های فلزهای سنگین تجزیه‌پذیری ضعیف زیستی، ثبات شیمیایی، تجمع‌پذیری زیستی، سمیت بالا و نیز قابلیت انحلال زیاد در آب است که آن‌ها را در شمار آلاینده‌های با دوام و خطرناک قرار می‌دهد (۷). فلزهای سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی که با

بالاتر تمایل به فعالیت‌های ضد میکروبی بیشتری دارند (۳۰). علاوه بر این، ظرفیت بالای این ترکیب برای پیوند با فلزها، به واسطه حضور گروه‌های عاملی بسیار واکنش‌پذیر آمین و هیدروکسیل و ارزان‌قیمت بودن آن موجب شده است که در سال‌های اخیر از این بیوپلیمر و کامپوزیت‌های تهیه‌شده از آن بیش‌تر برای حذف فلزهای سنگین از منابع آلوده استفاده گردد (۲۰).

به‌عنوان مثال حسین و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعات خود از کامپوزیت بیوچار و کیتوسان برای حذف فلزهای سنگین مس، سرب، آرسنیک و کادمیم فاضلاب‌های صنعتی استفاده نمودند. نتایج حاصل از آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که کامپوزیت بیوچار و کیتوسان تهیه شده نسبت به بیوچار خالص کارایی بالاتری در جذب و حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی داشت (۱۳). کانچانا و همکاران (۲۰۱۲) نیز از نانو کامپوزیت کیتوسان-رس برای حذف فلز سنگین سرب استفاده نمودند. نتایج حاصل از پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که این کامپوزیت یک جاذب بسیار مناسب برای حذف سرب از پساب‌های صنعتی است. آن‌ها هم‌چنین مشاهده نمودند که بهترین عملکرد برای حذف سرب در مقدار جاذب شش گرم در لیتر، زمان تماس پنج ساعت و در محدوده pH شش اتفاق افتاد (۱۴). هم‌چنین چنگ و چن (۲۰۰۵) از نانو کامپوزیت کیتوسان-مگنتیت برای حذف یون‌های مس از محلول‌های آبی استفاده نمودند. نتایج حاصل از آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که جذب مس توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-مگنتیت با مدل لانگمویر مطابقت داشت. بیش‌ترین ظرفیت جذب ۲۱/۵ میلی‌گرم بر گرم و ثابت تعادل جذب لانگمویر برابر ۰/۰۱۶۵ میلی‌گرم بر لیتر بود (۵).

می‌باشد. به‌علاوه این فلز با تجمع در محصولات زراعی و در نتیجه ورود به زنجیره غذایی، معضلات بسیار جدی را برای بهداشت و سلامت انسان‌ها و حیوانات ایجاد می‌نماید (۱۸).

چندین روش مختلف برای اصلاح خاک‌های آلوده به آلاینده‌های معدنی و آلی وجود دارد که از جمله این روش‌ها می‌توان به فرآیندهای شست‌وشو و استخراج با حلال‌های مختلف، اسمز معکوس، جداسازی غشایی، نانو فیلتراسیون، مبادله یونی، رسوب دادن و جذب توسط جاذب‌ها اشاره نمود (۲). استفاده از برخی از روش‌های فوق برای اصلاح همه منابع آلوده، کاری بسیار مشکل و هم‌چنین هزینه‌بر است. بنابراین امروزه تقاضا برای استفاده از روش‌های ابتکاری و کم‌هزینه‌تر افزایش یافته است. از میان همه روش‌های فوق، تکنیک جذب توسط جاذب‌ها و غیرمتحرک نمودن آلاینده‌ها در خاک نسبت به سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود. چراکه این روش علاوه بر مؤثر و سریع بودن، از نظر فنی روشی ساده، از نظر محیط زیستی روشی سالم و امن و از نظر هزینه روشی مقرون‌به‌صرفه می‌باشد و بیش‌تر مورد توجه پژوهشگران علوم آب‌و‌خاک قرار گرفته است (۷).

در سال‌های اخیر از میان جاذب‌های مختلفی که برای کاهش اثرات سمی فلزهای سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند، کیتوسان و کامپوزیت‌های پلیمری آن توجه پژوهش‌گران بسیاری را به خود جلب نموده است (۱). از مهم‌ترین خصوصیات کیتوسان می‌توان به سازگاری زیستی بالا، غیر سمی بودن و خاصیت ضد میکروبی آن اشاره کرد (۲۰). براساس گزارش‌های ونگ و همکاران (۲۰۰۵) خاصیت ضد میکروبی کیتوسان وابستگی زیادی به خصوصیات فیزیکی کیتوسان از جمله وزن مولکولی و درجه استیل‌زدایی دارد. کیتوسان‌هایی با درجه استیل‌زدایی

در مرحله بعد برای تهیه خاک‌های آلوده به سطوح مختلف کادمیم نمونه‌های فرعی سه کیلوگرمی از نمونه اصلی تهیه گردید و با مقادیر متفاوتی از نمک کادمیم سولفات تیمار شدند. نمک کادمیم سولفات ابتدا در آب مقطر حل و سپس به نمونه‌های خاک به‌طور یکنواخت اسپری شد. سپس نمونه‌های آلوده، هوا خشک و همگن شدند و در گلدان‌های پلاستیکی ریخته شدند و به مدت دو ماه در معرض چرخه‌های تر و خشک شدن قرار گرفتند تا به تعادل نسبی برسند.

در چرخه‌های تر و خشک شدن ابتدا درصد رطوبت خاک در نقطه ظرفیت مزرعه به کمک دستگاه صفحات فشاری تعیین و سپس رطوبت گلدان‌ها با استفاده از روش توزین به حد رطوبت ظرفیت مزرعه می‌رسیدند و پس از آن گلدان‌ها تا زمان خشک شدن کامل آن‌ها (هوا خشک شدن، پنج درصد وزنی رطوبت) آبیاری نمی‌شدند. پس از آن این چرخه مجدداً تکرار می‌شد.

در طول دوره خوابانیدن نمونه‌ها هرچند روز یکبار از هر گلدان میزان ۱۰ گرم نمونه خاک برداشت و پس از هوا خشک شدن، غلظت کادمیم قابل جذب آن پس از عصاره‌گیری با DTPA تعیین می‌گردید. با توجه به این‌که پس از حدود دو ماه از سپری شدن خوابانیدن نمونه‌ها، میزان تغییرات غلظت کادمیم قابل استخراج با DTPA اندک بود این زمان به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد (۱). بعد از گذشت مدت‌زمان دو ماه، نمونه‌های آلوده به کادمیم با جاذب‌های مختلف تیمار شدند و به مدت دو ماه دیگر نیز در رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شدند. پس از سپری شدن مدت‌زمان لازم برای در تماس بودن جاذب‌ها با خاک، مقداری از خاک‌های آلوده تیمار شده با جاذب برداشت شد. در خاک‌های آلوده تیمار شده و تیمار نشده با جاذب، مقدار کادمیم قابل جذب به روش عصاره‌گیری با DTPA تعیین گردیدند (۱۶). هم‌چنین شکل‌های شیمیایی مختلف

همان‌طور که مشاهده می‌شود استفاده از کامپوزیت‌های کیتوسان اغلب بر روی حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی و دیگر محیط‌های مایع متمرکز بوده و استفاده از این کامپوزیت‌های پلیمری در محیط خاک و کارایی آن‌ها در چنین محیط‌هایی کم‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر کامپوزیت‌های مختلف کیتوسان بر زیست‌فراهمی کادمیم در خاک انجام گرفت.

### مواد و روش‌ها

به‌منظور مقایسه کارایی کیتوسان (C)، بیوجار (B)، ژئولیت (Z) و نانومگنتیت (M) خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار (C-B)، کیتوسان-ژئولیت (C-Z) و کیتوسان-مگنتیت (C-M) در غیرمتحرک کردن فلز سنگین کادمیم از خاک‌های آلوده، یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی، به‌صورت گلدانی و در شرایط گلخانه به اجرا در آمد. تیمارهای به‌کاررفته عبارت بودند از سطوح کادمیم خاک شامل صفر، ۸، ۲۵ و ۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (۲۵) و نوع جاذب شامل کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و نانومگنتیت خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-ژئولیت، کیتوسان-مگنتیت و سطح فاقد جاذب که هر یک از جاذب‌ها در سطح نیم درصد وزنی (۳۲) به‌کار رفتند.

برای انجام این آزمایش ابتدا یک نمونه خاک مرکب و غیرآلوده به فلزهای سنگین از مزرعه تحقیقاتی دانشگاه زنجان با مختصات جغرافیایی  $36^{\circ} 41' 10.3''$  طول شمالی و  $48^{\circ} 23' 13.8''$  عرض شرقی و از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری خاک تهیه و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. در نمونه خاک تهیه‌شده پس از هوا خشک شدن، برخی از خصوصیات به روش‌های معمول در مؤسسه تحقیقات خاک و آب اندازه‌گیری شدند (۳).

ب: پس از گذشت ۲ ساعت به مواد بالا ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد اضافه شد و نمونه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت نگهداری و در این مدت نیز به صورت متناوب هم زده شد.

پ: پس از پایان ۳ ساعت و خنک شدن مواد بالا به آن ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار که در اسید نیتریک ۲۰ درصد حل شده بود اضافه شد و نمونه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه و به صورت مداوم تکان داده شد.

**مرحله پنجم (کادمیم باقیمانده):** در این مرحله به خاک باقیمانده ۷/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ و ۲/۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه گردید و نمونه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۶ ساعت نگهداری شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت تحت تبخیر و تقطیر ملایم قرار گرفت و در نهایت سرد و صاف شد (بدون سانتریفیوژ).

لازم به ذکر است که در پایان هر مرحله، خاک باقیمانده توسط ۸ میلی لیتر آب دیونیزه و ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ نمودن مورد شست و شو قرار می گرفت.

**روش ساخت جاذبها:** برای انجام این آزمایش جاذبهای کیتوسان و زئولیت از شرکت سیگما-آلدریچ و جاذب نانومگنتیت از شرکت US Research Nanomaterials, Inc خریداری شدند. اما سایر جاذبها در آزمایشگاه تهیه گردیدند که روش تهیه هر یک از آنها به طور مفصل در ذیل ذکر گردیده است.

**تهیه بیوچار:** برای تهیه بیوچار ابتدا مقداری پوسته گردو تهیه و به آزمایشگاه منتقل شد. پس از انجام مراحل آماده سازی، نمونه ها به منظور همگن سازی توسط آسیاب خرد شدند و از الک دو میلی متر عبور داده شدند. سپس نمونه های به دست آمده در شرایط اکسیژن کم (در حضور گاز آرگون)، به مدت دو ساعت در داخل کوره الکتریکی با نرخ افزایش دمای

کادمیم نیز در سطح آلودگی ۷۵ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به روش عصاره گیری دنباله ای تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تعیین گردید (۲۹). پنج شکلی که در این روش استخراج شدند عبارت بودند از:

**مرحله اول (کادمیم محلول + تبادل):** در این مرحله ۸ میلی لیتر محلول کلرید منیزیم ۱ مولار با pH ۷ به ۱ گرم خاک اضافه شد و نمونه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت تکان داده شد. در پایان، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید و فاز محلول توسط کاغذ صافی فیلتر شد.

باید توجه داشت که سانتریفیوژ کردن و فیلتر نمودن در پایان هر پنج مرحله انجام شد.

**مرحله دوم (کادمیم متصل به کربناتها):** به خاک باقیمانده از مرحله قبل ۸ میلی لیتر محلول استات سدیم ۱ مولار اضافه گردید. pH استات سدیم با اسید استیک بر روی عدد ۵ تنظیم شده بود. سپس نمونه به مدت ۵ ساعت و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد تکان داده شد.

**مرحله سوم (کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز):** به خاک باقیمانده از مرحله قبل ۲۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار تهیه شده در اسید استیک ۲۵ درصد (v/v) که pH آن بر روی عدد ۲ تنظیم شده بود اضافه شد و نمونه به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۶ درجه سانتی گراد قرار گرفت. در این مدت نیز نمونه هرازگاهی تکان داده شد.

**مرحله چهارم (کادمیم متصل به مواد آلی):** الف: در این مرحله به خاک باقیمانده از مرحله قبل ۳ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار به علاوه ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد که pH آن با اسید نیتریک به عدد ۲ رسیده بود اضافه شد و نمونه به مدت دو ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد نگهداری شد. در این مدت نمونه هرازگاهی تکان داده شد.

خشک گردید و به‌عنوان جاذب در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت (۶).

**تهیه کامپوزیت کیتوسان- مگنتیت:** برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- مگنتیت ابتدا ۰/۲ گرم از نانوذرات مگنتیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول استیک اسید یک درصد پخش گردید. در این مرحله مگنتیت به کاتیون‌های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌گردد. در مرحله بعد یک گرم از کیتوسان به محلول فوق اضافه شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک، سونیکیت گردید و پس‌از آن تا زمان حصول یک محلول یکنواخت به‌طور مداوم هم زده شد. پس از تهیه محلول یکنواخت، محلول NaOH ۱ مولار به‌صورت قطره‌قطره و همراه با هم‌زدن تا رسیدن به  $pH = 10$  به محلول اضافه گردید. رسوبات حاصل به مدت پنج ساعت و در دمای ۷۵-۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و پس‌از آن فیلتر شده و با آب فراوان شست‌وشو داده شدند و در نهایت به مدت یک شب در آن قرار داده شدند و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند (۱۱).

پس از اتمام ساخت جاذب‌ها نیز گروه‌های عاملی تمامی آن‌ها با استفاده از طیف‌سنج مادون‌قرمز<sup>۱</sup> تعیین گردید.

در پایان لازم به ذکر است که برای تجزیه و تحلیل داده‌های این آزمایش از نرم‌افزار SAS و برای مقایسه میانگین از آزمون دانکن در سطح یک درصد استفاده گردید. ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار EXCEL صورت گرفت.

### نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است.

۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا بیوجار تهیه گردید (۱۵). پس از تهیه بیوجار pH و EC آن به روش لو (۱۹۹۹)، کربنات کلسیم معادل به روش ریمنت و هیگینسون (۱۹۹۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور و میزان خاکستر به روش SIRIM (۱۹۸۴) تعیین گردید (۱۷، ۲۴، ۹ و ۲۷).

**تهیه کامپوزیت کیتوسان- بیوجار:** برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- بیوجار، ابتدا ۳ گرم از کیتوسان با هم زدن پیوسته در ۱۸۰ میلی‌لیتر از محلول استیک اسید دو درصد حل گردید. سپس ۳ گرم از بیوجار تولیدشده نیز به محلول اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از سپری شدن مدت‌زمان ۳۰ دقیقه، سوسپانسیون همگن کیتوسان- بیوجار به‌صورت قطره‌قطره به ۹۰۰ میلی‌لیتر از NaOH ۱/۲ درصد اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت به حال خود رها گردید. سپس کامپوزیت کیتوسان- بیوجار تولیدشده برای خروج NaOH اضافی، با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد و پس‌از آن به مدت ۲۴ ساعت، در آن و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، خشک گردید (۳۳).

**تهیه کامپوزیت کیتوسان- ژئولیت:** برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- ژئولیت ابتدا ۸ گرم از کیتوسان با هم زدن پیوسته در ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول استیک اسید دو درصد حل گردید. همچنین ۴۰ گرم ژئولیت نیز در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر پخش و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول کیتوسان به سوسپانسیون ژئولیت اضافه گردید و به مدت یک ساعت و ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. در ادامه با افزودن محلول NaOH ۲ مولار، pH سیستم واکنش بر روی عدد نه تنظیم گردید. نهایتاً بعد از ته‌نشینی، کامپوزیت حاصل تا رسیدن به pH خشی با آب مقطر شسته شد و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد

1- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

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

Table 1. Selected physicochemical properties of the studied soil.

مقدار Value	واحد Unit	ویژگی Parameter
65	(%)	شن (Sand)
25	(%)	سیلت (Silt)
10	(%)	رس (Clay)
2.25	(dS/m)	هدایت الکتریکی عصاره گل اشباع (EC of saturation paste)
36.47	(%)	رطوبت اشباع (Saturation moisture)
7.86	-	pH
0.90	(%)	کربن آلی (Organic Carbon)
0.09	(%)	نیترژن کل (Total Nitrogen)
20.58	(%)	کربنات کلسیم (Calcium Carbonate)
13	(Cmolc/kg)	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cation Exchangeable Capacity)
15.10	(mg/kg)	فسفر قابل جذب (Available Phosphorus)
207.92	(mg/kg)	پتاسیم قابل جذب (Available Potassium)
0.23	(mg/kg)	کادمیم قابل جذب (Available Cadmium)
3.77	(mg/kg)	سرب قابل جذب (Available Lead)
1.11	(mg/kg)	کروم قابل جذب (Available Chromium)
1.33	(mg/kg)	مس قابل جذب (Available Copper)
3.18	(mg/kg)	آهن قابل جذب (Available Iron)
4.39	(mg/kg)	روی قابل جذب (Available Zinc)
1.46	(mg/kg)	نیکل قابل جذب (Available Nickel)
1.05	(mg/kg)	کادمیم کل (Total Cadmium)
19.65	(mg/kg)	سرب کل (Total Lead)
8.44	(mg/kg)	کروم کل (Total Chromium)
11.07	(mg/kg)	مس کل (Total Copper)
141.00	(mg/kg)	آهن کل (Total Iron)
19.70	(mg/kg)	روی کل (Total Zinc)
25.00	(mg/kg)	نیکل کل (Total Nickel)

کیتوسان، ژئولیت و مگنتیت از سایت شرکت‌هایی که این مواد متعلق به آنها بود تهیه گردیده است.

ویژگی‌های جاذب‌های مورد استفاده نیز در جدول ۲ ذکر گردیده است. لازم به ذکر است که خصوصیات

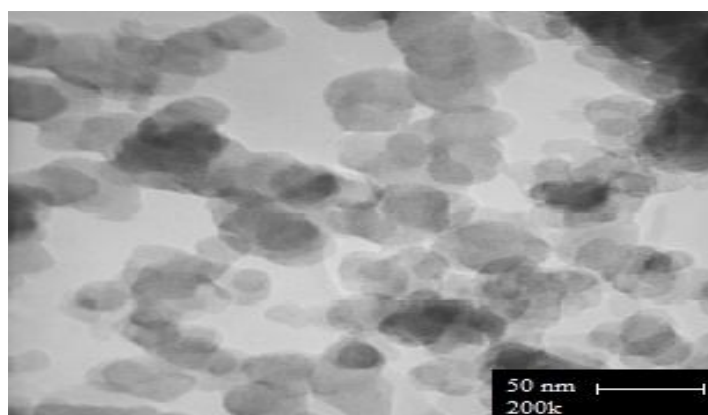
جدول ۲- برخی از خصوصیات جاذب‌های به کار رفته در این آزمایش.

Table 2. Some of the properties of the adsorbents used in this study.

ویسکوزیته Viscosity (cp)	درجه استیل زدایی Degree of deacetylation (%)	انحلال پذیری Solubility	وزن مولکولی Molecular weight	فرمول شیمیایی Chemical formula	کد ماده CAS- NO	نوع ماده Name
200-800	75-85	محلول در اسید رقیق Soluble in dilute acid	متوسط Medium	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	9012-76-4	کیتوسان Chitosan
ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (Cmolc/Kg)	کربنات کلسیم معادل CaCO <sub>3</sub> -eq (%)	خاکستر Ash	هدایت الکتریکی EC (dS/m)	pH	کد ماده CAS- NO	نوع ماده Name
48.57	4.13	4.75	0.55	7.62	-	بیوچار Biochar
ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (Cmolc/Kg)	pH	سطح ویژه Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	تخلخل Porosity (%)	فرمول شیمیایی Chemical formula	کد ماده CAS- NO	نوع ماده Name
150-170	9	30-50	25-30	$M_{a/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot wH_2O$	1318-02-1	زئولیت Zeolite
pH <sub>zpc</sub>	pH	سطح ویژه Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	سایز Size (nm)	فرمول شیمیایی Chemical formula	کد ماده CAS- NO	نوع ماده Name
6.9	4.9	40-60	<50	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1317-61-9	مگنتیت Magnetite

شرکتی که نانوذره مگنتیت از آن خریداری شد در اختیار ما قرار گرفته است.

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات مگنتیت مورد استفاده نشان داده شده است. لازم به ذکر است که این تصویر توسط



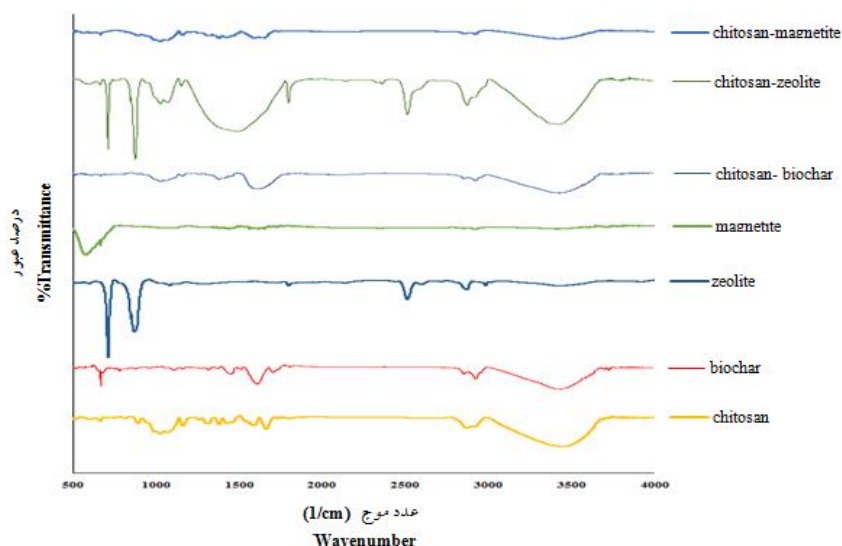
شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات مگنتیت.

Figure 1. TEM image of magnetite nanoparticles.



اندازه‌گیری گردید. طیف‌های مادون‌قرمز جاذب‌های مورد استفاده در این آزمایش نیز در شکل ۲ آورده شده است.

مورفولوژی نانوذرات مگنتیت به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کروی تشخیص داده شد و میانگین اندازه آن‌ها عمدتاً کمتر از ۵۰ نانومتر



شکل ۲- طیف مادون‌قرمز جاذب‌های مورد استفاده در آزمایش.

Figure 2. The FTIR spectra of adsorbents that used in this experiment.

اولیه می‌باشد. حضور گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  نیز به ترتیب توسط پیک‌های نواحی  $1425$  و  $1380$   $\text{cm}^{-1}$  تأیید گردید. پیک موجود در ناحیه  $1162$   $\text{cm}^{-1}$  را نیز می‌توان به ارتعاشات کششی نامتقارن C-O-C نسبت داد. پیک موجود در ناحیه  $1026$   $\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به پیوندهای C-O است. همه گروه‌های موجود در طیف کیتوسان تهیه شده با نمونه گزارش شده توسط فرناندز کی‌رز (۲۰۱۵) مطابقت داشت (۸).

در طیف مادون‌قرمز بیوچار پیک قوی موجود در ناحیه  $3431$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش ارتعاشی گروه -OH است. پیک‌های نواحی  $2924$  و  $2853$   $\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به کشش ارتعاشی گروه‌های آلیفاتیک  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  می‌باشد. پیک ناحیه  $1708$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C=O در آلدئیدها و کتون‌هایی می‌باشد که در اثر تجزیه سلولوز و همی‌سلولوز به وجود آمده‌اند.

در طیف مادون‌قرمز کیتوسان پیک قوی موجود در ناحیه  $3453$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های O-H و N-H و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی مابین این دو گروه است. پیک موجود در ناحیه  $2873$   $\text{cm}^{-1}$  نیز به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه C-H نسبت داده می‌شود که از ویژگی‌های مشخصه پلی‌ساکاریدها می‌باشد. حضور گروه‌های N- استیل باقیمانده نیز توسط پیک‌های ناحیه  $1664$   $\text{cm}^{-1}$  (کشش پیوند C=O در آمید I) و  $1308$   $\text{cm}^{-1}$  (کشش پیوند C-N در آمید III) تأیید گردید. اما پیکی در ناحیه  $1550$   $\text{cm}^{-1}$  که مربوط به پیوندهای N-H در آمید II است، مشاهده نشد. این پیک سومین پیک مربوط به گروه‌های N- استیل است که احتمالاً با سایر پیک‌ها همپوشانی داشته است. پیک موجود در ناحیه  $1590$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای N-H گروه‌های آمین

تأییدکننده حضور سایت‌های تتراهدراول و اکتاهدراول در ساختار مگنتیت است (۲۱).

همان‌طور که در طیف‌های مادون‌قرمز کامپوزیت‌ها مشاهده می‌گردد، تشکیل کامپوزیت کیتوسان با بیوجار، زئولیت و نانومگنتیت موجب ایجاد تغییرات ساختاری در پیوندهای کیتوسان شده است که این تغییرات به‌وسیله کاهش پیک‌ها قابل مشاهده می‌باشند. همه پیک‌های موجود در طیف مادون‌قرمز جاذب‌های خالص در کامپوزیت‌های تهیه‌شده در طول موج‌های مشابه، اما با شدت کم‌تر مشاهده شدند. این پدیده اغلب از برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH فعال در ساختار جاذب‌های خالص و گروه‌های فعال کیتوسان ناشی می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که یک ساختار ویژه در نتیجه واکنش جاذب‌های خالص با گروه‌های فعال کیتوسان در کامپوزیت‌های تهیه‌شده ایجاد شده است.

**تأثیر غلظت کادمیم کل خاک بر مقدار کادمیم قابل جذب:** نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که غلظت کادمیم کل خاک تأثیر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد بر مقدار کادمیم قابل جذب داشت (جدول ۳).

پیک‌های نواحی  $1616\text{ cm}^{-1}$  و  $1512\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به گروه عاملی C=O موجود در ترکیبات آروماتیک کربوکسیلیک اسید، کتون و استر و گروه عاملی C=C موجود در هسته لیگنین می‌باشد. پیک‌های بین نواحی  $1450\text{ cm}^{-1}$  و  $900\text{ cm}^{-1}$  نیز با گروه‌های عاملی C=C موجود در ساختار لیگنین مرتبط می‌باشند. همچنین پیک‌های ضعیف بین نواحی  $890\text{ cm}^{-1}$  تا  $400\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به باندهای آروماتیک C-H می‌باشد (۲۸).

در طیف مادون‌قرمز زئولیت پیک‌های موجود در نواحی  $3700\text{ cm}^{-1}$  تا  $1600\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به مولکول‌های آب موجود در ساختار زئولیت نسبت داد. همچنین پیک‌های موجود در نواحی  $869\text{ cm}^{-1}$  و  $847\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوندهای Si-O نسبت داد. پیک موجود در ناحیه  $712\text{ cm}^{-1}$  نیز وابسته به کوارتز و ارتعاشات کششی  $\text{SiO}_2$  بی‌شکل و نحوه خمش پیوندهای Si-O-Si است (۶).

در طیف مادون‌قرمز ذرات نانومگنتیت پیک‌های موجود در نواحی  $668\text{ cm}^{-1}$  تا  $578\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور نانوذرات مغناطیسی هستند. علاوه بر این پیک موجود در ناحیه  $578\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی Fe-O در ساختار تتراهدراول مگنتیت است. همچنین پیک موجود در ناحیه  $439\text{ cm}^{-1}$  نیز

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس تأثیر غلظت کادمیم کل خاک و نوع جاذب بر غلظت کادمیم قابل جذب.

**Table 3. Analysis of variance of the effects of concentration of soil total cadmium and adsorbent types on the concentration of available cadmium.**

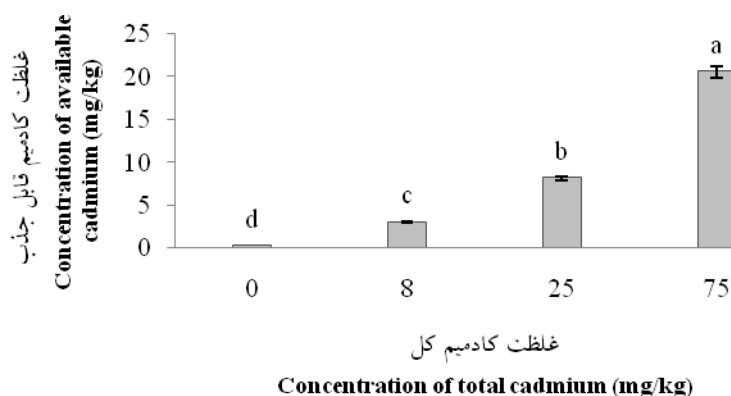
میانگین مربعات (Mean of squares)	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (Sources of variation)
1952.28**	3	غلظت کادمیم کل خاک Concentration of soil total Cd
17.81**	7	نوع جاذب Types of adsorbent
6.71**	21	اثر متقابل غلظت کادمیم کل خاک و نوع جاذب The interaction of concentration of soil total Cd and types of adsorbent
0.20	64	خطای آزمایشی (Error)
5.69		ضریب تغییرات CV(%)

\*\* معنی‌دار بودن در سطح احتمال یک درصد را بیان می‌کند.

\*\* Indicates a significant difference at the 1% probability level.

کیلوگرم خاک بود. لازم به ذکر است که در سطح آلودگی صفر میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک، هیچ‌گونه کادمیمی به‌صورت مصنوعی به خاک اضافه نشده بود و میزان کادمیم مشاهده‌شده در این سطح مربوط به غلظت طبیعی کادمیم خاک یا غلظت زمینه کادمیم است.

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که با افزایش غلظت کادمیم کل خاک، غلظت کادمیم قابل‌جذب عصاره‌گیری شده توسط DTPA به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۳). میانگین غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده توسط DTPA در غلظت‌های کل صفر، ۸، ۲۵ و ۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به‌ترتیب برابر با ۰/۲۵، ۳/۰۴، ۸/۱۸ و ۲۰/۶۲ میلی‌گرم بر



شکل ۳- تأثیر غلظت کادمیم کل خاک بر مقدار کادمیم قابل‌جذب عصاره‌گیری شده توسط DTPA.

Figure 3. The effects of the concentration of soil total cadmium on the concentrations of available cadmium that were extracted by DTPA.

مانند EDTA و DTPA با یون‌های فلزی آزاد موجود در محلول خاک تشکیل کمپلکس می‌دهند که به‌دنبال آن فعالیت یون‌های آزاد در محلول خاک کاهش می‌یابد و در نتیجه فلزها از فاز جامد خاک وارد فاز محلول می‌شوند (۱۲).

از میان روش‌های مختلف عصاره‌گیری، عصاره‌گیری توسط DTPA از جمله روش‌های عصاره‌گیری است که به‌صورت گسترده برای تعیین غلظت فلزهای سنگین قابل‌جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق گزارش‌های صورت گرفته غلظت فلزهای سنگین قابل‌استخراج با DTPA با مقدار عناصر روی، کادمیم، سرب، و نیکل قابل‌جذب توسط گیاه دارای همبستگی بالایی هستند (۱۲). گوپتا و سینها (۲۰۰۷) در مطالعات خود از عصاره‌گیرهای

همان‌طور که قبلاً نیز ذکر گردید فلزهای سنگین در خاک به اشکال مختلف مشاهده می‌شوند. از میان اشکال مختلف فلزهای سنگین، پیش‌بینی غلظت شکل قابل‌جذب آن برای ارزیابی کیفیت خاک‌های آلوده دارای اهمیت بیشتری است. روش‌های عصاره‌گیری تک‌مرحله‌ای از جمله روش‌هایی هستند که برای تعیین شکل قابل‌جذب فلزهای سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند. عصاره‌گیرهای مورد استفاده در این روش‌ها را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم کرد: ۱- نمک‌های یونی ( $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$ )، ۲- محلول‌های اسید قوی یا ضعیف و ۳- عوامل کلات‌کننده (DTPA و EDTA). محلول نمک‌های یونی قادر به آزادسازی فلزهای موجود در مکان‌های تبادل‌ی فاز جامد خاک می‌باشند اما عوامل کلات‌کننده

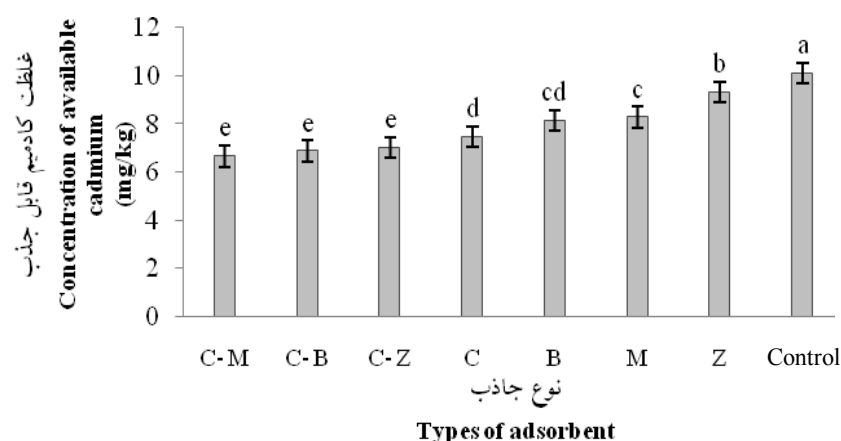
تاکنون مطالعات متعددی برای تعیین مطمئن‌ترین روش اندازه‌گیری شکل قابل‌جذب فلزهای سنگین در خاک‌های آلوده صورت گرفته است اما متأسفانه پژوهش‌گران موفق به معرفی روشی واحد که به‌صورت جهانی موردپذیرش همگان باشد و مورد استفاده قرار گیرد، نشده‌اند (۱۲).

**تأثیر نوع جاذب بر مقدار کادمیم قابل‌جذب:** بر اساس نتایج تجزیه واریانس، اثر نوع جاذب بر مقدار کادمیم قابل‌جذب در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بین تیمارهای مختلف و شاهد (تیمار بدون جاذب) از لحاظ غلظت کادمیم قابل‌جذب اختلاف معنی‌داری وجود داشت. هم‌چنین بین کیتوسان، بیوچار، زئولیت و نانومگنتیت خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوچار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-مگنتیت نیز تفاوت معنی‌داری مشاهده گردید (شکل ۴). با توجه به نتایج به‌دست آمده کامپوزیت کیتوسان-مگنتیت نسبت به کیتوسان، بیوچار، زئولیت و نانومگنتیت خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوچار و کیتوسان-زئولیت کارایی بیشتری در غیرمتحرک کردن کادمیم داشت و کم‌ترین کارایی برای جذب کادمیم نیز مربوط به زئولیت خالص بود. هم‌چنین نتایج نشان‌دهنده این موضوع بود که به‌طورکلی کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوچار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-مگنتیت نسبت به بیوچار، زئولیت و نانومگنتیت خالص توانایی بالاتری در غیرمتحرک کردن فلز سنگین کادمیم داشتند. بنابراین توانایی جاذب‌های مختلف برای غیرمتحرک کردن فلز سنگین کادمیم به‌این‌ترتیب بوده است:

C- M > C- B > C- Z > C > B > M > Z

EDTA، DTPA-TEA،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  و  $\text{NaNO}_3$  برای ارزیابی زیست‌فراهمی فلزهای سنگین سرب و روی خاک‌های آلوده به فاضلاب‌های صنعتی استفاده نمودند. نتایج حاصل از آزمایش‌های آنها نشان داد که توانایی عصاره‌گیرهای مختلف برای استخراج فلزهای سنگین مورد مطالعه به‌این‌ترتیب بود:  $\text{EDTA} > \text{DTPA-TEA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3$ . بنابراین آنها EDTA را به‌عنوان مناسب‌ترین عصاره‌گیر معرفی نمودند (۱۰). میرز و همکاران (۲۰۰۷) نیز در مطالعات خود توانایی DTPA را برای استخراج فلز سنگین سرب از خاک‌های آلوده مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که DTPA عصاره‌گیری است که با بیش‌ترین دقت میزان گیاه فراهمی فلز سنگین سرب خاک را تخمین زد (۱۹).

در برخی از مطالعات نیز نمک‌های یونی به‌عنوان عصاره‌گیرهای مناسب برای تخمین میزان زیست‌فراهمی فلزهای سنگین معرفی شده‌اند. به‌عنوان مثال قاسم و همکاران (۲۰۱۵) فراهمی زیستی فلزهای سنگین سرب، روی، کادمیم و آرسنیک را در خاک‌های آلوده مورد بررسی قرار دادند. آنها در مطالعات خود از عصاره‌گیرهای  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  و EDTA استفاده کردند و توانایی آنها را در استخراج فلزهای سنگین قابل‌جذب توسط گیاه مقایسه نمودند. نتایج حاصل از آزمایش‌های آنها نشان داد که عصاره‌گیر  $\text{CaCl}_2$  ۰/۰۱ مولار مناسب‌ترین عصاره‌گیر برای استخراج شکل قابل‌جذب فلزهای سنگین بود (۲۲). باید توجه داشت که اختلاف در نتایج گزارش شده توسط پژوهش‌گران مختلف ممکن است ناشی از تفاوت در مقدار ماده آلی و pH خاک، منبع، مقدار و مدت حضور آلاینده در خاک باشد.



شکل ۴- تأثیر نوع جاذب بر غلظت کادمیم قابل جذب عصاره‌گیری شده توسط DTPA. C-M: کامپوزیت کیتوسان- مگنتیت، C-B: کامپوزیت کیتوسان- بیوچار، C-Z: کامپوزیت کیتوسان- زئولیت، C: کیتوسان، B: بیوچار، M: مگنتیت و Z: زئولیت).

Figure 4. The effects of types of adsorbent on the concentrations of available cadmium that were extracted by DTPA. (C-M: Chitosan- Magnetite composite, C-B: Chitosan- Biochar composite, C-Z: Chitosan- Zeolite composite, C: Chitosan, B: Biochar, M: Magnetite and Z: Zeolite).

هماوری داشته و تشکیل ذراتی با اندازه میکرون و یا بزرگتر را می‌دهند. این اتفاق باعث کاهش سطح ویژه و واکنش‌پذیری آن‌ها می‌گردد. بنابراین امروزه نانوذرات مغناطیسی توسط مولکول‌های آلی، یون‌های معدنی و یا برخی از گروه‌های کاربردی که توانایی زیادی در حذف فلزهای سنگین دارند، پوشش داده می‌شوند و برای حذف یون‌های فلزی از محیط‌های آلوده، به کار برده می‌شوند (۴). همان‌طور که در باقی جاذب‌های خالص نیز مشاهده گردید استفاده از جاذب‌ها به صورت خالص توانایی زیادی برای غیرمتحرک کردن فلز سنگین کادمیم نداشت اما تهیه کامپوزیت‌های پلیمری با دستیابی به خواصی کارآمدتر موجب افزایش کارایی جاذب‌ها در حذف فلزهای سنگین شد که این نتایج با یافته‌های حسین و همکاران (۲۰۱۷)، کانچانا و همکاران (۲۰۱۲) و چنگ و چن (۲۰۰۵) مطابقت داشت (۱۳، ۱۴ و ۵).

تأثیر متقابل مقدار کادمیم کل خاک و نوع جاذب بر مقدار کادمیم قابل جذب: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل مقدار کادمیم کل خاک

میزان کاهش کادمیم قابل‌استخراج با DTPA با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی از هر یک از جاذب‌ها برای کیتوسان، بیوچار، نانو مگنتیت و زئولیت خالص نسبت به تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۲۶/۱۱، ۱۹/۳۸، ۱۸/۰۰ و ۷/۷۱ درصد و برای کامپوزیت‌های کیتوسان- مگنتیت، کیتوسان- بیوچار و کیتوسان- زئولیت برابر با ۳۴/۰۲، ۳۲/۰۴ و ۳۰/۵۴ درصد بود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده از عصاره‌گیر DTPA به کار بردن کیتوسان قدرت جذب هر یک از جاذب‌های زئولیت، نانو مگنتیت و بیوچار را به ترتیب به میزان ۲۲/۸۵، ۱۶/۰۲ و ۱۲/۶۶ درصد افزایش داده است. همان‌طور که در نتایج این آزمایش مشاهده گردید قدرت جذب نانوذرات مگنتیت خالص نسبت به کیتوسان و بیوچار خالص کم‌تر بود اما کامپوزیت کیتوسان- مگنتیت دارای بیش‌ترین ظرفیت جذب برای فلز سنگین کادمیم بود. دلیل این اتفاق را می‌توان این‌گونه بیان داشت که نانوذرات مغناطیسی در اثر برهم‌کنش‌های مستقیم بین‌ذره‌ای (مثل نیروی واندروالس) و برهم‌کنش‌های مغناطیسی، تمایل به

و نوع جاذب بر مقدار کادمیم قابل جذب در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که در تمامی سطوح آلودگی کادمیم، کارایی کامپوزیت‌ها برای کاهش مقدار کادمیم قابل جذب نسبت به جاذب‌های خالص بیش‌تر بود (جدول ۴).

(جدول ۴). هم‌چنین مشاهده گردید که در تمامی سطوح کادمیم کل خاک، افزودن جاذب کیتوسان-مگنتیت به خاک نسبت به سایر کامپوزیت‌ها، در کاهش غلظت کادمیم قابل جذب مؤثرتر بوده است (جدول ۴).

جدول ۴- میانگین غلظت کادمیم قابل عصاره‌گیری با DTPA در تیمارهای مختلف جاذب و در غلظت‌های مختلف کادمیم کل.

**Table 4. Means of concentrations of DTPA extractable cadmium in different adsorbent treatments and different concentrations of soil total cadmium.**

مقدار کادمیم قابل جذب Concentration of available Cadmium (mg/kg)	سطوح آلودگی کادمیم Cadmium contamination levels (mg/Kg)	نوع جاذب Adsorbent type
0.32 ± 0.03 <sup>k</sup>	0	شاهد (تیمار بدون جاذب) Control (without adsorbent)
3.90 ± 0.08 <sup>i</sup>	8	
10.72 ± 0.29 <sup>f</sup>	25	
25.50 ± 1.02 <sup>a</sup>	75	
0.24 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	کیتوسان Chitosan
2.74 ± 0.10 <sup>j</sup>	8	
7.58 ± 0.20 <sup>h</sup>	25	
20.40 ± 0.26 <sup>d</sup>	75	
0.24 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	بیوچار Biochar
3.12 ± 0.08 <sup>ij</sup>	8	
7.66 ± 0.09 <sup>h</sup>	25	
21.60 ± 0.39 <sup>e</sup>	75	
0.32 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	زئولیت Zeolite
3.42 ± 0.04 <sup>ij</sup>	8	
9.20 ± 0.22 <sup>g</sup>	25	
24.40 ± 0.73 <sup>b</sup>	75	
0.32 ± 0.05 <sup>k</sup>	0	مگنتیت Magnetite
3.16 ± 0.17 <sup>ij</sup>	8	
8.00 ± 0.46 <sup>h</sup>	25	
21.70 ± 0.27 <sup>c</sup>	75	
0.16 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	کیتوسان- بیوچار Chitosan- Biochar
2.68 ± 0.08 <sup>j</sup>	8	
7.46 ± 0.12 <sup>h</sup>	25	
17.20 ± 0.30 <sup>e</sup>	75	
0.24 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	کیتوسان- زئولیت Chitosan- Zeolite
2.70 ± 0.06 <sup>j</sup>	8	
7.54 ± 0.78 <sup>h</sup>	25	
17.60 ± 0.22 <sup>e</sup>	75	
0.16 ± 0.02 <sup>k</sup>	0	کیتوسان- مگنتیت Chitosan- Magnetite
2.64 ± 0.11 <sup>j</sup>	8	
7.30 ± 0.20 <sup>h</sup>	25	
16.60 ± 0.32 <sup>e</sup>	75	

کربنات‌ها بیش‌ترین بخش کادمیم خاک‌های آلوده را به خود اختصاص می‌دهد. در این آزمایش نیز با توجه به آهکی بودن خاک مورد استفاده مشاهده گردید که شکل کربناتی بیش‌ترین مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده را به خود اختصاص داده است. بنابراین می‌توان بیان داشت که کربنات کلسیم فعال یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده رفتار کادمیم در این خاک بود (۲۳). از طرفی شوپر و همکاران (۲۰۰۷) گزارش نمودند که شکل آلی فلزها دارای همبستگی مستقیم با میزان کربن آلی خاک است (۲۶). بنابراین با توجه به میزان اندک ماده آلی خاک مورد آزمایش، طبیعی است که کادمیم متصل به ماده آلی نسبت به شکل‌های دیگر دارای مقدار کم‌تری باشد.

نتایج عصاره‌گیری دنباله‌ای نشان داد که به‌کار بردن جاذب به‌صورت معنی‌داری مقدار کادمیم موجود به شکل‌های محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد (جدول ۵).

تأثیر جاذب‌های مختلف بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک: در این مرحله شکل‌های شیمیایی کادمیم در سطح آلودگی ۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تعیین گردید (۲۳). نتایج به‌دست آمده نشان داد که توزیع کادمیم در تیمار شاهد (بدون جاذب) به‌ترتیب زیر بود:

متصل به مواد آلی > متصل به اکسیدهای آهن و منگنز > باقیمانده > محلول + تبدلی > متصل به کربنات‌ها

همان‌طور که مشاهده می‌گردد بیش‌ترین مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده در تیمار شاهد مربوط به شکل متصل به کربنات‌ها (۳۹/۴۰ درصد) و کم‌ترین مقدار آن مربوط به شکل متصل به مواد آلی (۷/۷۳ درصد) بود (جدول ۵).

رجایی و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که در خاک‌های قلیایی و آهکی ایران کادمیم متصل به

جدول ۵- میانگین غلظت اجزاء مختلف کادمیم در تیمارهای مختلف.

Table 5. Means of concentrations of different chemical forms of cadmium in different treatments.

جزء باقیمانده residual (mg/Kg)	جزء متصل به مواد آلی bound to organic matter (mg/Kg)	جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز bound to iron and manganese oxides (mg/Kg)	جزء متصل به کربنات‌ها bound to carbonates (mg/Kg)	جزء محلول + تبدلی soluble + exchangeable (mg/Kg)	نوع جاذب Adsorbent type
13.67 ± 0.28 <sup>d</sup>	5.76 ± 0.27 <sup>d</sup>	11.00 ± 0.72 <sup>d</sup>	29.36 ± 0.24 <sup>a</sup>	14.72 ± 0.32 <sup>a</sup>	شاهد Control
20.70 ± 0.05 <sup>b</sup>	18.40 ± 0.66 <sup>a</sup>	7.20 ± 0.20 <sup>e</sup>	19.60 ± 0.82 <sup>c</sup>	9.52 ± 0.16 <sup>c</sup>	کیتوسان Chitosan
19.30 ± 0.20 <sup>c</sup>	9.76 ± 0.82 <sup>c</sup>	14.40 ± 0.81 <sup>c</sup>	22.80 ± 0.32 <sup>b</sup>	9.68 ± 0.13 <sup>c</sup>	بیوچار Biochar
24.90 ± 0.21 <sup>a</sup>	5.92 ± 0.24 <sup>d</sup>	8.20 ± 0.12 <sup>e</sup>	24.00 ± 0.57 <sup>b</sup>	12.64 ± 0.15 <sup>b</sup>	زئولیت Zeolite
19.80 ± 0.17 <sup>c</sup>	5.76 ± 0.66 <sup>d</sup>	17.80 ± 0.75 <sup>a</sup>	20.00 ± 0.41 <sup>c</sup>	12.52 ± 0.22 <sup>b</sup>	مگنتیت Magnetite
19.40 ± 0.15 <sup>c</sup>	14.45 ± 0.56 <sup>b</sup>	12.00 ± 0.41 <sup>d</sup>	19.47 ± 0.32 <sup>c</sup>	9.24 ± 0.30 <sup>c</sup>	کیتوسان - بیوچار Chitosan- Biochar
24.50 ± 0.25 <sup>a</sup>	12.96 ± 0.84 <sup>b</sup>	8.00 ± 0.23 <sup>e</sup>	20.32 ± 0.16 <sup>c</sup>	9.48 ± 0.46 <sup>c</sup>	کیتوسان - زئولیت Chitosan- Zeolite
19.20 ± 0.17 <sup>c</sup>	13.44 ± 0.55 <sup>b</sup>	16.00 ± 0.31 <sup>b</sup>	20.24 ± 0.74 <sup>c</sup>	7.04 ± 0.28 <sup>d</sup>	کیتوسان - مگنتیت Chitosan- Magnetite

کیتوسان- زئولیت و کیتوسان- مگنتیت نیز نتایج نشان داد که پوشش‌دار کردن بیوچار، زئولیت و نانوذرات مگنتیت با کیتوسان به واسطه ایجاد مکان‌های جذبی بیش‌تر کاهش چشم‌گیرتر مقدار کادمیم محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها را نسبت به جاذب‌های خالص به دنبال داشت. مقدار کادمیم محلول + تبدلی برای تیمارهای شاهد، کیتوسان- زئولیت، کیتوسان- بیوچار و کیتوسان- مگنتیت به ترتیب برابر با ۱۹/۷۵، ۱۲/۵۹، ۱۲/۳۹ و ۹/۲۷ درصد و مقدار کادمیم متصل به کربنات‌ها برای تیمارهای شاهد، کیتوسان- زئولیت، کیتوسان- مگنتیت و کیتوسان- بیوچار نیز به ترتیب برابر با ۳۹/۴۰، ۲۶/۹۹، ۲۶/۶۵، ۲۶/۱۱ درصد بود.

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد کامپوزیت‌های کیتوسان تهیه‌شده با جاذب‌های مختلف نسبت به جاذب‌های خالص کارایی بالاتری در جذب و غیرمتحرک کردن فلز سنگین کادمیم در خاک داشتند و بیش‌ترین توانایی برای کاهش غلظت کادمیم قابل‌جذب مربوط به کامپوزیت کیتوسان- مگنتیت بود. نتایج عصاره‌گیری دنباله‌ای نیز نشان داد که کاربرد جاذب‌ها، به‌خصوص کامپوزیت‌های کیتوسان، به‌طور معنی‌داری شکل محلول + تبدلی و شکل متصل به کربنات‌های کادمیم را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل‌های پایدارتر آن را افزایش داد.

### تقدیر و تشکر

از اساتید گرامی، دکتر احمد گلچین، دکتر محمدصادق عسکری و دکتر پریسا علمداری، که مرا در تنظیم این مقاله یاری نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

همان‌طور که مشاهده می‌گردد در تیمار کیتوسان مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده به شکل‌های محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها به ترتیب برابر با ۱۲/۶۲ و ۲۵/۹۸ درصد بود که نسبت به تیمار شاهد ۷/۱۳ و ۱۳/۴۲ درصد کاهش داشت درحالی‌که با افزودن کیتوسان مقدار کادمیم متصل به مواد آلی از ۷/۷۳ درصد در تیمار شاهد به ۲۴/۳۹ درصد افزایش یافت. در تیمار بیوچار مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده به شکل‌های محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها به ترتیب برابر با ۱۲/۷۴ و ۳۰/۰۲ درصد بود که نسبت به تیمار شاهد ۷/۰۱ و ۹/۳۸ درصد کاهش داشت درحالی‌که با افزودن بیوچار مقدار کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز از ۱۴/۷۶ درصد در تیمار شاهد به ۱۸/۹۶ درصد، مقدار کادمیم متصل به مواد آلی از ۷/۷۳ درصد به ۱۲/۸۵ درصد و مقدار کادمیم باقیمانده از ۱۸/۳۴ درصد به ۲۵/۴۱ درصد افزایش یافت. در تیمار زئولیت مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده به شکل‌های محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها به ترتیب برابر با ۱۶/۷۰ و ۳۱/۷۲ درصد بود که نسبت به تیمار شاهد ۳/۰۵ و ۷/۶۸ درصد کاهش داشت درحالی‌که با افزودن زئولیت مقدار کادمیم باقیمانده از ۱۸/۳۴ درصد به ۳۲/۹۱ درصد افزایش یافت. در تیمار نانومگنتیت نیز مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده به شکل‌های محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها به ترتیب برابر با ۱۶/۴۹ و ۲۶/۳۵ درصد بود که نسبت به تیمار شاهد ۳/۲۶ و ۱۳/۰۵ درصد کاهش داشت درحالی‌که با افزودن نانومگنتیت مقدار کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز از ۱۴/۷۶ درصد به ۲۳/۴۵ درصد افزایش یافت. همان‌طور که مشاهده می‌گردد کاهش مقدار کادمیم محلول + تبدلی و متصل به کربنات‌ها که پویایی زیادی دارند باعث اتصال آن به اکسیدهای آهن شده که از تحرک کم‌تری برخوردار است. در مورد کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوچار،



### تعارض منافع

در این مقاله تعارض منافی وجود ندارد و این مسأله مورد تأیید همه نویسندگان است.

### داده‌ها و اطلاعات

داده‌ها و اطلاعات مورد استفاده در این مقاله حاصل رساله دکتری است که در سال ۹۸-۱۳۹۷ در گلخانه دانشکده کشاورزی دانشگاه زنجان به اجرا درآمد.

### منابع

1. Abdollahi, S., and Golchin, A. 2018. Investigation of the ability of lead absorption and transfer in three varieties of cabbage. *Iran. J. Water Soil Res.* 49: 1. 145-158. (In Persian)
2. Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B.L., and Ikram, S. 2015. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. *Inter. J. Pharmacogn.* 2: 6. 280-289.
3. Ali Ehyaei, M., and Behbahani Zadeh, A.A. 1993. Description of Soil Chemical Analysis Methods. Soil and Water Research Institute. 1: 893. (In Persian)
4. Bahrami, M., Boroumand nasab, S., Kashkoli, H.A., Farrokhian Firouzi, A., and Babaei, A.A. 2013. Removal of cadmium from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *J. Health Environ.* 6: 2. 221-232. (In Persian)
5. Chang, Y.C., and Chen, D.H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *J. Coll. Inter. Sci.* 283: 2. 446-451.
6. Dehghani, M.H., Dehghan, A., and Najafpoor, A. 2017. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. *J. Indus. Engin. Chem.* 51: 185-195.
7. El-Kafrawy, A.F., El-Saeed, S.M., Farag, R.K., El-Saied, H.A.A., and Abdel-Raouf, M.E.S. 2017. Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution. *Egypt. J. Petroleum.* 26: 1. 23-32.
8. Fernandes Queiroz, M., Melo, K., Sabry, D., Sasaki, G., and Rocha, H. 2015. Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine drugs.* 13: 1. 141-158.
9. Gunarathne, V., Senadeera, A., Gunarathne, U., Biswas, J.K., Almaroai, Y.A., and Vithanage, M. 2020. Potential of biochar and organic amendments for reclamation of coastal acidic-salt affected soil. *Biochar.* Pp: 1-14.
10. Gupta, A.K., and Sinha, S. 2007. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 149: 1. 144-150.
11. Haldorai, Y., Kharismadewi, D., Tuma, D., and Shim, J.J. 2015. Properties of chitosan/magnetite nanoparticles composites for efficient dye adsorption and antibacterial agent. *Korea. J. Chem. Engin.* 32: 8. 1688-1693.
12. Hosseinpur, A.R., and Motaghian, H. 2015. Evaluating of many chemical extractants for assessment of Zn and Pb uptake by bean in polluted soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 15: 1. 24-34.
13. Hussain, A., Maitra, J., and Khan, K.A. 2017. Development of biochar and chitosan blend for heavy metals uptake from synthetic and industrial wastewater. *Applied Water Science.* 7: 8. 4525-4537.
14. Kanchana, V., Gomathi, T., Geetha, V., and Sudha, P. 2012. Adsorption analysis of Pb (II) by nanocomposites of chitosan with methyl cellulose and clay. *Der Pharmacia Lettre.* 4: 4. 1071-1079.
15. Kim, K.H., Kim, J.Y., Cho, T.S., and Choi, J.W. 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology.* 118: 158-162.

16. Lindsay, W.L., and Norvel, W.A. 1978. Development of a DTPA as a soil response investigation of  $Mn^{2+}$  complexation in natural and synthetic organics. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46: 1137-43.
17. Lu, R.K. 1999. Analytical methods of soil agrochemistry. China Agricultural Science and Technology Publishing House. Beijing. Pp: 18-99.
18. Majer, B.J., Tscherko, D., and Paschke, A. 2002. Effects of heavy metal contamination of soils on micronucleus induction in *Tradescantia* and on microbial enzyme activities: a comparative investigation. *Mutation Research.* 515: 111-124.
19. Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegehuchte, M., Vangronsveld, J., and Verloo, M.G. 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany.* 60: 3. 385-396.
20. Mohanasrinivasan, V., Mishra, M., Paliwal, J.S., Singh, S.K., Selvarajan, E., Suganthi, V., and Devi, C.S. 2014. Studies on heavy metal removal efficiency and antibacterial activity of chitosan prepared from shrimp shell waste. *Biotech.* 4: 2. 167-175.
21. Pham, X.N., Nguyen, T.P., Pham, T.N., Tran, T.T.N., and Tran, T.V.T. 2016. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 7: 4.
22. Qasim, B., Motelica-Heino, M., Joussein, E., Soubrand, M., and Gauthier, A. 2015. Potentially toxic element phytoavailability assessment in Technosols from former smelting and mining areas. *Environmental Science and Pollution Research.* 22: 8. 5961-5974.
23. Rajaei, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, J., and Assad, M.T. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma.* 136: 533-541.
24. Rayment, G.E., and Higgison, F.R. 1992. Australian laboratory handbook of Soil and water chemical methods. Inkata Press Pty Ltd.
25. Rezakhani, L., Golchin, A., and Shafiee, S. 2012. Effect of different rates of Cd and Cu on growth and chemical composition of spinach. *Agronomy and Plant Breeding.* 8: 1. 87-100. (In Persian)
26. Shober, A.L., Stehouwer, R.C., and MacNeal, K.E. 2007. Chemical fractionation of trace elements in biosolid-amended soils and correlation with trace elements in crop tissue. *Community of Soil Science and Plant Analysis.* 38: 7-8. 1029-1046.
27. SIRIM. 1984. Specification of powdered activated carbon MS873: Standardization and Industrial Research Institute Malaysia. Kuala Lumpur.
28. Suarez-Hernandez, L., and Barrera-Zapata, R. 2017. Morphological and physicochemical characterization of biochar produced by gasification of selected forestry species. *Revista Facultad de Ingenieria.* 26: 46. 123-130.
29. Tessier, A., Campbell, P.G., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry.* 51: 7. 844-851.
30. Wang, X., Du, Y., Fan, L., Liu, H., and Hu, Y. 2005. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: synthesis, characterization and structure-activity study. *Polymer Bulletin.* 55: 1-2. 105-113.
31. Wuana, R.A., and Okieimen, F.E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices: Ecology.*
32. Yi, N., Wu, Y., Fan, L., and Hu, S. 2019. Remediating Cd-contaminated soils using natural and chitosan-introduced zeolite, bentonite, and activated carbon. *Polish J. Environ. Stud.* 28: 3. 1461-1468.
33. Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Fang, J., Sun, Y., and Cao, X. 2013. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chem. Engin. J.* 231: 512-518.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation*, Vol. 27(5), 2021  
<http://jwsc.gau.ac.ir>  
DOI: 10.22069/jwsc.2020.17980.3358

Research Full Paper

## Comparison of the efficiency of pure and chitosan coated adsorbents in immobilization of soil cadmium

\*Z. Najafi<sup>1</sup>, A. Golchin<sup>2</sup>, M.S. Askari<sup>3</sup> and P. Alamdari<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

<sup>2</sup>Professor, Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

<sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, University of Zanjan

Received: 05.03.2020; Accepted: 08.26.2020

### Abstract

**Background and Objectives:** With the beginning of the industrial revolution, soil and water pollution by heavy metals has accelerated and efforts to clean and eliminate these pollutants has become one of the major problems of human societies. There are different methods for remediation of contaminated environments and adsorption and immobilization of heavy metals including the use of adsorbents to adsorb heavy metals. In addition to being effective and fast, the immobilization technique is simple, inexpensive, and environmentally safe. In recent years, the use of polymeric composites, among the various adsorbents of heavy metals, has attracted the attention of many researchers due to their higher efficiency in comparison of pure adsorbents. Chitosan composites are among those polymeric composites that, due to their properties, can have a high ability to absorb heavy metals in contaminated environments. Chitosan composites have often been used to remove heavy metals from industrial wastewater, however, the efficiency of these composites in immobilization of heavy metals in soils has not been studied. Due to the great variety and environmental safety of these composites, this study aimed to investigate the efficiency of pure and chitosan coated adsorbents in immobilization of soil cadmium.

**Materials and Methods:** For this purpose, a pot factorial experiment was conducted in greenhouse conditions using a completely randomized design and three replications. Factors studied were soil cadmium levels (0, 8, 25 and 75 mg/kg soil) and types of adsorbent including pure chitosan, biochar, zeolite and nanomagnetite and composites of chitosan- biochar, chitosan- zeolite and chitosan- magnetite and control (without adsorbents). Each adsorbent was applied to soil at the rate of 0.5% W/W. Uncontaminated soil samples were spiked with different amounts of cadmium sulfate and incubated for two months to achieve relative equilibrium. After two months the samples were treated with different adsorbents and incubated for another two months. Then, the amounts of DTPA extractable cadmium and its different chemical forms were determined.

**Results:** The results showed that the application of adsorbents to soil decreased the concentrations of DTPA extractable cadmium. The results also showed that chitosan composites had higher ability for immobilization of cadmium in the soil than the pure chitosan, biochar, zeolite and nanomagnetite and the highest cadmium immobilization ability was observed for the composite of chitosan- magnetite. Reductions in DTPA- extractable cadmium for pure chitosan, biochar, nanomagnetite, and zeolite were 26.11, 19.38, 18.00 and 7.71% and for composites of chitosan- magnetite, chitosan- biochar and chitosan- zeolite were 34.02, 32.04 and 30.56%,

\* Corresponding Author; Email: [zahra\\_najafi@znu.ac.ir](mailto:zahra_najafi@znu.ac.ir)

respectively when compared to the control treatment. Sequential extraction at the contamination level of 75 mg Cd/kg soil also showed that the use of adsorbents significantly reduced the soluble + exchangeable and carbonate forms of cadmium compared to the control treatment and increased its more stable forms including iron and manganese oxide, organic matter and residue fractions.

**Conclusion:** According to the results, it can be concluded that coating the pure adsorbents with chitosan by creating more adsorption sites reduces the cadmium mobility in the soils and increased the efficiency of pure adsorbents in the immobilization of cadmium. It was also observed that among the composites that used in this experiment, the highest ability to reduce the cadmium concentration was related to the chitosan-magnetite composite.

**Keywords:** Adsorbent, Heavy metal, Sequential extraction, Soil pollution