

مقایسه تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسیدهای آهن بر فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی

شادی شفاعی^{۱*} - امیر فتوت^۲ - رضا خراسانی^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۸

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۵

چکیده

ترکیبات آهن (به شکل صفر ظرفیتی و یا اکسید) به علت داشتن توانایی حذف یا کاهش آلاینده‌های متعدد آلی و معدنی از موادی هستند که به عنوان اصلاح کننده آلودگی محیط زیست به ویژه در محیط‌های آبی به کار می‌روند. مطالعات کمی در مورد استفاده از آهن صفر ظرفیتی به ویژه نانوذرات آهن در اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین صورت گرفته است؛ بنابراین با هدف بررسی تاثیر پودرهای آهن بر فراهمی فلزات نیکل، روی، کادمیوم و سرب در یک خاک آهکی آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۴ تیمار پودرهای آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن در اندازه نانو و میکرومتر در سه دوره زمانی ۱، ۲ و ۴ هفته و ۲ تکرار به انجام رسید. نتایج نشان دادند به طور کلی غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA در خاک تحت تیمار منابع آهن‌دار صفر ظرفیتی نسبت به خاک شاهد کاهش معنی‌دار داشت. غلظت نیکل، کادمیوم، روی و سرب به ترتیب ۲۸، ۳۲، ۳۷ و ۲۸ درصد کاهش در تیمار آهن صفر ظرفیتی میکرومتر و ۱۲، ۰، ۲۵ و ۲۱ درصد کاهش در تیمار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی داشت. در صورتی که حضور اکسیدهای آهن باعث افزایش معنی‌دار فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA خاک شد. همچنین در بازه زمانی یک تا چهار هفته به استثناء فلز نیکل اختلاف معنی‌داری در غلظت سایر فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA مشاهده نشد. به طور کلی در این مطالعه کارایی آهن صفر ظرفیتی میکرومتر در کاهش فراهمی فلزات سنگین بیشتر بود و تاثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط خاک چشم‌گیر نبود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، اکسید آهن، پاک‌سازی خاک، فلزات سنگین

مقدمه

کشاورزی حاوی مواد آلی، آهک و فسفر اشاره کرد. پودرهای آهن صفر ظرفیتی نیز از موادی هستند که پتانسیل بالایی برای حذف و تثبیت آلاینده‌ها در آب و خاک‌های آلوده دارند (۱۶). بررسی منابع علمی نشان می‌دهد کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسل جدیدی از تکنولوژی پاک‌سازی محیط زیست است که می‌تواند بر خلاف روش‌های سنتی، راه حلی اقتصادی برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد (۴۰). به طور کلی نانوذراتی که برای این کار استفاده می‌شوند خصوصیات منحصر به فرد از جمله اندازه ۱۰۰-۱۰ نانومتر، سطح ویژه ۱۰۰-۵۰ مترمربع بر گرم، قدرت کاهندگی قوی و غیر سمی داشته و دارای واکنش‌پذیری و تحرک بالا نیز هستند (۳). آزمایشاتی که در محیط‌های آبی انجام گرفته‌اند نشان می‌دهند توانایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای جداسازی کاتیون‌های فلزی فلزات روی، کادمیوم، مس، نیکل، سرب و نقره از محلول آبی بیشتر از سایر ترکیباتی است که به همین منظور در گذشته استفاده شده‌اند (۳۸ و ۳۹).

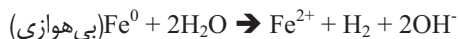
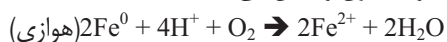
یکی از روش‌های اقتصادی پاک‌سازی فلزات سنگین خاک ناپویا کردن آن‌ها در خاک است (۲۴) این روش‌ها نه تنها به هزینه کم‌تری نیاز دارند بلکه با محیط‌زیست سازگارتر بوده و احتمالاً موجب تخریب آن نمی‌شوند (۱۷). هدف از ناپویا کردن جلوگیری از ورود ترکیبات سمی به چرخه‌های زیستی از طریق کاهش حلالیت یا سمیت این ترکیبات است (۳۳). در این روش‌ها خاک آلوده با ترکیبات مناسبی مخلوط می‌شود و سپس در اثر تغییرات pH، تبادل یونی و فرایندهای جذب و رسوب پویایی، حلالیت یا سمیت آلاینده‌ها کاهش می‌یابد (۳۰). از جمله موادی که برای اصلاح خاک‌های آلوده استفاده می‌شوند می‌توان به زئولیت‌ها، اکسیدهای آهن، ضایعات

۱ و ۳ - به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
(* - نویسنده مسئول: (Email: Shadi_shafaei@yahoo.com

مواد و روش‌ها

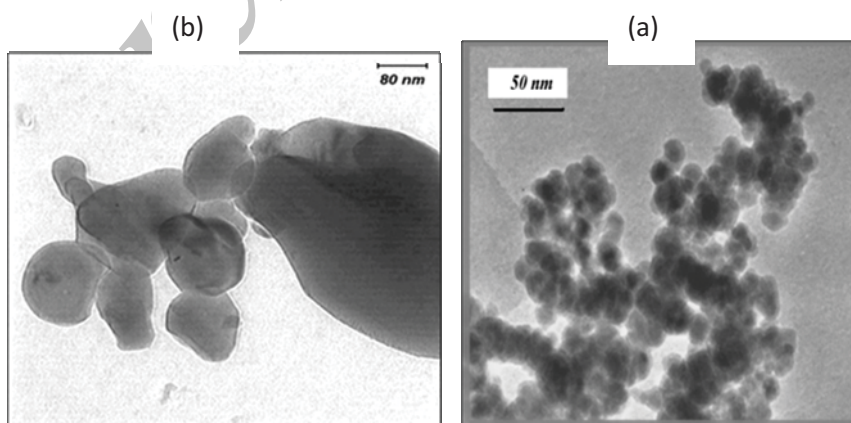
خاک مورد استفاده در این آزمایش از منطقه‌ای در شمال شرق شهر مشهد (36°19'N - 59°37'E) و از عمق صفر تا ۲۵ سانتیمتری نمونه برداری و به آزمایشگاه منتقل شد. نمونه خاک برای انجام آزمایشات مقدماتی هوا خشک و از الک ۲ میلیمتری عبور داده و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری شد (جدول ۱). سپس با استفاده از محلول حاوی نمک‌های نیتراتی فلزات نیکل، سرب، روی و کادمیوم به ترتیب با غلظت ۳۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک آلوده گردید و به منظور ایجاد شرایط مناسب برای واکنش خاک با فلزات سنگین به مدت دو هفته در حد رطوبت ظرفیت مزرعه (معادل ۲۲ درصد وزنی خاک آزمایش) در شرایط دمایی محیط نگهداری و سپس آماده استفاده برای آزمایش شد. برای انجام آزمایش ۴ تیمار شامل دو نوع پودر آهن صفر ظرفیتی (اندازه میکرو و نانو) و هم‌چنین دو نوع اکسید آهن (اندازه میکرو و نانو) تهیه (جدول ۲) و به خاک آزمایش به مقدار ۲ درصد وزنی خاک اضافه شدند. شکل ۱ تصویر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی که توسط پژوهشگاه صنعت نفت ایران (۲۸) و نانوذرات اکسید آهن که در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد (۲) با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شده است را نشان می‌دهد. خاک آغشته به پودرهای آهن با در نظر گرفتن ۲ تکرار به ظروف ۴۰ گرمی درب‌دار (دارای منافذی جهت تبادل هوا) منتقل شد و سپس در فواصل زمانی ۱، ۲ و ۴ هفته مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است برای جلوگیری از اکسید شدن سریع نانوذرات آهن (به علت تماس با هوا) مراحل توزین و افزودن آن به خاک در اتاقک دربسته و در مجاورت گاز نیتروژن انجام پذیرفت.

مکانیسم حذف کاتیون‌های فلزی توسط نانوذرات آهن تاحدودی پیچیده است و هنوز به درستی شناخته نشده است. آهن یک کاهنده رایج است که طبق واکنش زیر که همان واکنش اکسیدشدن یا زنگ زدن آهن است با آب و اکسیژن واکنش می‌دهد:



اکسید شدن آهن تحت تاثیر شرایط محیطی، میزان آب، اکسیژن و نوع و مقدار اولیه آهن می‌تواند کاهش یا افزایش یابد (۴۰). بر اساس همین خصوصیات الکترون خواهی و یا کاهشی، از سال ۱۹۹۰ از آهن صفر ظرفیتی برای برطرف کردن آلودگی‌های محیطی و کاهش آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود که بیشتر این مطالعات در محیط‌های آبی صورت گرفته است (۱۲، ۲۲، ۳۵ و ۳۷) در صورتی که ذرات آهن صفر ظرفیتی بتانسیل حذف یا کاهش آلودگی در خاک‌ها و رسوبات را نیز دارند (۱۵، ۲۱، ۳۶ و ۴۲). از طرف دیگر مطالعات نشان می‌دهند آهن صفر ظرفیتی پس از احیا کردن برخی کاتیون‌های فلزی و ترکیبات آلی تبدیل به هیدروکسیدهای آهن آمورف می‌شود که توانایی جذب سطحی کاتیون‌های فلزی را دارند (۱۸، ۲۹ و ۳۹). به همین علت از ترکیبات متنوع اکسیدهای آهن نیز برای حذف ترکیبات آلاینده به خصوص فلزات سنگین استفاده می‌شود (۸ و ۹، ۲۵). بنابراین به دنبال گسترش روزافزون کاربردهای زیست محیطی نانوفناوری و کمبود مطالعات در زمینه پاک‌سازی خاک‌های آلوده در منابع علمی خارجی و داخلی با استفاده از نانومواد این مطالعه با اهداف زیر در یک خاک آهکی به انجام رسید:

- ۱- بررسی تاثیر منابع آهن در اندازه نانو و میکرو بر تغییر فراهمی فلزات سنگین نیکل، کادمیوم، روی و سرب؛
- ۲- بررسی اثر زمان بر فراهمی فلزات سنگین ذکر شده تحت تاثیر منابع آهن.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): (a) نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و (b) نانوذرات اکسید آهن

حاضر نشان داد که pH خاک در اثر تیمار زمان در طول مدت آزمایش تغییر معنی داری نداشت (نتایج ارایه نشده است). کامپینی (۱۵) نیز بیان کرد اکسید شدن آهن صفر ظرفیتی در خاک باعث تغییر ناچیزی در pH خاک می شود. البته ژانگ و لی (۳۹) نشان دادند کارایی احیا و تثبیت نیکل توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات اکسید آهن در محیط آبی با pH محلول رابطه مستقیم دارد و همچنین تاثیر pH بر تغییر فراهمی فلزات سنگین در خاک گزارش شده است (۴، ۵ و ۱۷) اما با توجه به تغییرات اندک در مطالعه حاضر به نظر نمی رسد pH خاک تاثیر قابل توجهی بر فراهمی فلزات سنگین داشته است.

تاثیر تیمارهای آزمایشی بر Ni قابل استخراج با DTPA (DTPA- Ni)

نتایج نشان داد در تیمارهایی که آهن صفر ظرفیتی دریافت کرده بودند مقدار DTPA-Ni نسبت به شاهد به مقدار معنی داری کاهش یافت که میزان کاهش در تیمار حاوی آهن صفر ظرفیتی میکرو بیشتر از نانو بود (شکل ۲). به عبارت دیگر مقدار DTPA-Ni از ۱۳/۴ میلی گرم در کیلوگرم به ترتیب به ۱۱/۵ و ۹/۵ میلی گرم در کیلوگرم در تیمارهای آهن صفر ظرفیتی نانو و میکرو رسید. کاهش نیکل قابل استخراج با DTPA می تواند در اثر جذب سطحی نیکل به سطوح ذرات آهن و همچنین کاهیده شدن نیکل دو ظرفیتی محلول توسط آهن صفر ظرفیتی در طی فرایند اکسایش-کاهش و غیر قابل دسترس شدن آن باشد (۳۹). همچنین تیمار حاوی نانو اکسید آهن همانند نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نیز باعث کاهش معنی دار نسبت به شاهد شد در حالی که اکسید آهن میکرو با شاهد تفاوت معنی داری نشان نداد که با نتایج دیگران در تضاد است (۸، ۹ و ۲۵).

با توجه به این که اکسید آهن بر خلاف آهن صفر ظرفیتی فاقد توان ظرفیتی برای کاهیده کردن عنصر است نیکل احتمالاً فقط جذب سطوح اکسید آهن می شود و به همین دلیل کارایی آهن صفر ظرفیتی در کاهش مقدار DTPA-Ni بیشتر از اکسید آهن است (۳۹).

اثر متقابل تیمارهای منبع آهن و زمان بر DTPA-Ni معنی دار شد (شکل ۳). با گذشت زمان علاوه بر شاهد، در تمام تیمارها تغییرات DTPA-Ni روند کاهشی داشت. به طوری که آهن صفر ظرفیتی میکرو پس از دو هفته و سایر تیمارها پس از چهار هفته کاهش معنی داری در مقدار DTPA-Ni ایجاد کردند.

به عنوان مثال مقدار DTPA-Ni در حضور آهن صفر ظرفیتی میکرو پس از یک، دو و چهار هفته به ترتیب به ۱۳/۱۳۰، ۸/۵ و ۷/۳ میلی گرم در کیلوگرم رسید. این مشاهده با نتایج رجایی و همکاران (۲۶) مطابقت می کند؛ آنان نشان دادند با گذشت زمان نیکل از بخش های قابل دسترس خاک (محلول و تبادل) به بخش های

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایش

ویژگی	واحد اندازه گیری	مقدار
بافت	—	لوم شنی
pH (آب: خاک)	—	۷/۵۲
EC (آب: خاک)	dS.m ⁻¹	۲/۳۲
ماده آلی	%	۰/۵۳
آهک	%	۱۴/۸۰
نیکل	mg.kg ⁻¹	۰/۴۰ * ۴۷/۸۰ **
سرب	mg.kg ⁻¹	۸/۶۰ * nd ^۱ **
روی	mg.kg ⁻¹	۰/۹۰ * ۴۶/۰۷ **
کادمیوم	mg.kg ⁻¹	۰/۰۶ * ۱/۰۰ **

*: عصاره گیری با DTPA، **: عصاره گیری با تیزاب سلطانی (Aqua Regia)، ۱: Not Determined

جدول ۲- برخی خصوصیات بودرهای آهن مورد استفاده در آزمایش

نوع ماده	فرمول شیمیایی	اندازه	% آهن
آهن صفر ظرفیتی	Fe ⁰	۱۸-۸ نانومتر	۶۵
آهن صفر ظرفیتی	Fe ⁰	۱۰۰ میکرومتر	۹۹
اکسید آهن	Fe ₂ O ₃	۲۵-۲۵۰ نانومتر	۷۳/۵
اکسید آهن	Fe ₂ O ₃	۶۰-۲۰ میکرومتر	۷۳/۵

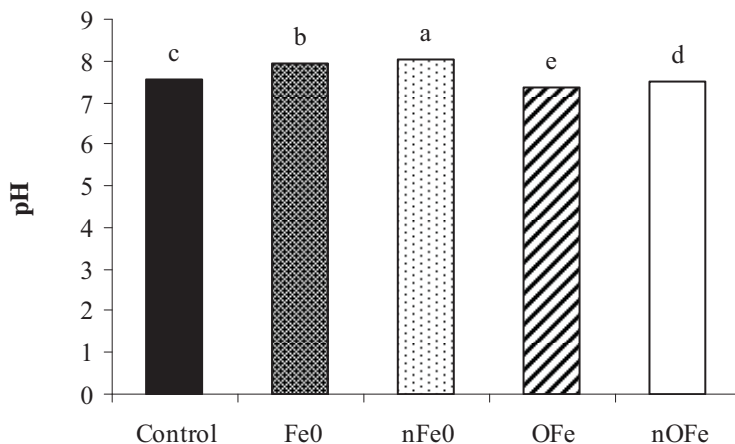
در تمام طول مدت آزمایش، تیمارهای آزمایشی در حد رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شدند. پس از اتمام هر دوره زمانی نمونه های خاک هوا خشک و برای آنالیزهای شیمیایی آماده شدند. pH خاک در نسبت ۱:۲ آب به خاک قرائت شد. شکل قابل فراهم برای گیاه فلزات سنگین با استفاده از عصاره گیر DTPA-TEA استخراج (۲۰) و غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی مدل (Shimadzu AA-670) قرائت شد. در خاتمه کلیه داده ها با استفاده از نرم افزار (MSTAT-C) تجزیه آماری و تاثیر تیمارهای آزمایشی با استفاده از آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح اطمینان ۵ درصد بررسی شد.

نتایج و بحث

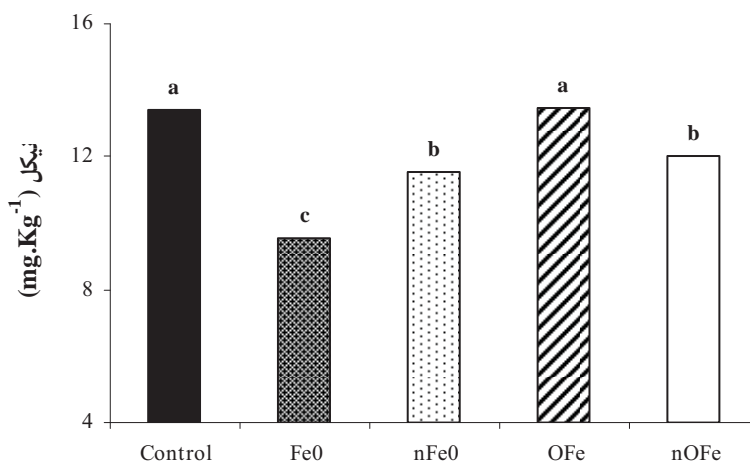
تاثیر تیمارهای آزمایشی بر pH خاک

بررسی های آماری نشان داد افزودن بودرهای آهن به خاک منجر به تغییر معنی دار pH خاک می شود. مقدار pH در خاک شاهد ۷/۵۵ بود که در تیمار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و آهن صفر ظرفیتی میکرومتر به ترتیب به ۸/۰۴ و ۷/۹۲ افزایش معنی دار یافت (شکل ۱). در مقابل اکسیدهای آهن باعث کاهش معنی دار pH نسبت به شاهد شدند و مقدار pH در تیمار نانوذرات اکسید آهن و اکسید آهن میکرومتر به ترتیب به ۷/۴۸ و ۷/۳۵ رسید. با این وجود با توجه به تغییرات کم تر از نیم واحد در واکنش خاک به نظر می رسد تغییرات pH چشمگیر نبوده است. همچنین نتایج تجزیه آماری در مطالعه

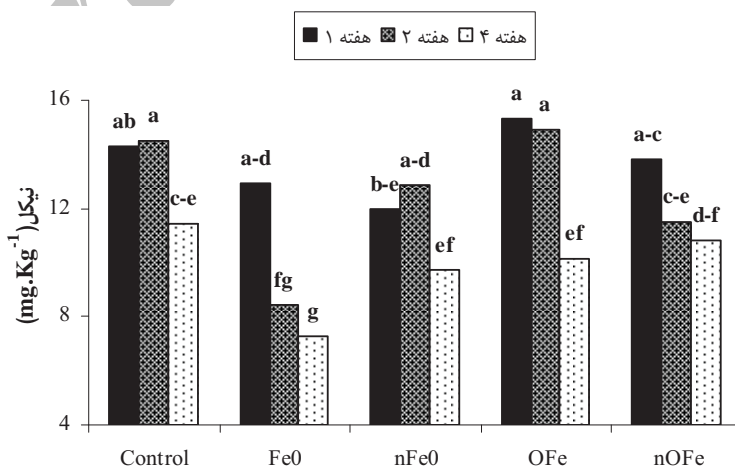
غیر قابل دسترس (اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده) منتقل شده و لذا مقدار DTPA-Ni با گذشت زمان کاهش می یابد.



شکل ۱- اثر منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو بر pH خاک. Fe0 (آهن صفر ظرفیتی میکرومتر)، nFe0 (نانوذرات آهن صفر ظرفیتی)، OFe (اکسید آهن میکرومتر) و nOFe (نانوذرات اکسید آهن)



شکل ۲- اثر منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو بر نیکل قابل استخراج با DTPA



شکل ۳- اثر متقابل منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو و زمان بر نیکل قابل استخراج با DTPA

صورت موضعی pH خاک را کاهش دهد. بنابراین افزایش معنی‌دار DTPA-Cd ممکن است ناشی از اسیدی شدن موضعی خاک باشد (۶).

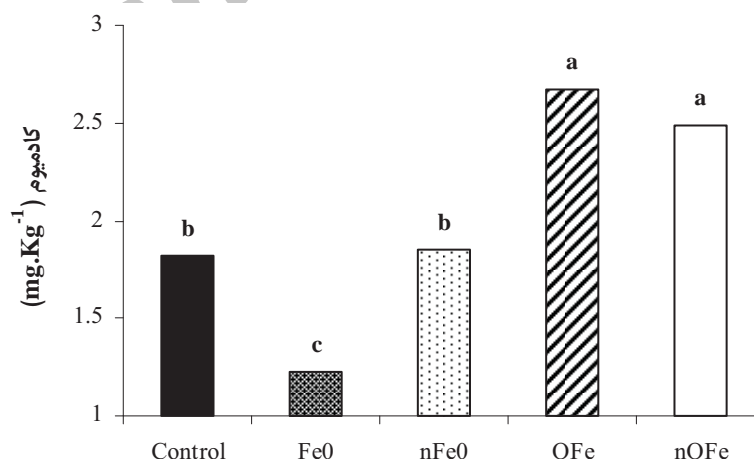
براون و همکاران (۴) نیز نشان دادند افزودن مخلوطی از ترکیبات آهن دار و فسفر به خاک آلوده به روی، سرب و کادمیوم باعث کاهش سرب شد در صورتی که در همان تیمار مقدار کادمیوم مورد استفاده گیاه نسبت به شاهد افزایش یافت. هم‌چنین اثر زمان بر کاهش DTPA-Cd معنی‌دار نبود. عدم تاثیر زمان بر کاهش مقدار کادمیوم خاک می‌تواند با نتایج رجایی و کریمیان (۲۷) توضیح داده شود که بلافاصله بعد از افزودن کادمیوم به خاک آهنی حدود ۸۰ درصد این فلز سنگین وارد جزء کربناتی و آلی شد و این وضعیت تا ۱۶ هفته بعد نیز ثابت باقی ماند.

تاثیر تیمارهای آزمایشی بر Zn قابل استخراج با DTPA (DTPA-Zn)

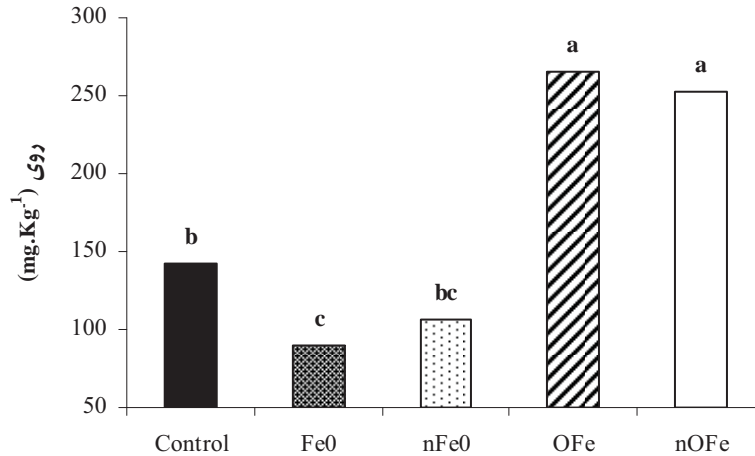
مقایسه‌های آماری نشان دادند حضور منابع آهن در خاک تغییرات معنی‌داری بر مقدار DTPA-Zn نسبت به شاهد ایجاد کردند (شکل ۵). به طور کلی تیمارهای آهن صفرظرفیتی باعث کاهش DTPA-Zn و تیمارهای اکسید آهن باعث افزایش چشم‌گیر DTPA-Zn نسبت به شاهد شدند. مقدار DTPA-Zn در تیمار شاهد ۱۴۲ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که به ترتیب در تیمارهای آهن صفرظرفیتی میکرو و نانو به ۹۰ و ۱۰۶ میلی‌گرم در کیلوگرم و در تیمارهای اکسید آهن میکرو و نانو به ۲۶۵ و ۲۵۲ میلی‌گرم در کیلوگرم رسید.

تاثیر تیمارهای آزمایشی بر Cd قابل استخراج با DTPA (DTPA-Cd)

با توجه به شکل ۴ مقدار DTPA-Cd در تیمار حاوی آهن صفرظرفیتی میکرو کاهش معنی‌داری داشت و مقدار آن از ۱/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم رسید در صورتی که آهن صفرظرفیتی نانو تغییر معنی‌داری در DTPA-Cd ایجاد نکرد. واتاناب (۳۴) نشان داد افزودن آهن صفرظرفیتی میکرو به خاک شالیزارهای برنج باعث کاهش مقدار کادمیوم تبادلی خاک و هم‌چنین کادمیوم دانه و برگ برنج شد. بر خلاف عنصر نیکل به دلیل این‌که پتانسیل اکسایش و کاهش کادمیوم بسیار منفی‌تر از آهن صفرظرفیتی است لذا به نظر می‌رسد فرایند احیا در کاهش DTPA-Cd نقشی نداشته است و احتمالاً جذب کادمیوم توسط سطوح اکسید شده آهن صفرظرفیتی و تشکیل کمپلکس منجر به تثبیت آن در خاک می‌شود (۳۹). مطالعات نشان می‌دهند آهن صفرظرفیتی پس از احیا کردن برخی کاتیون‌های فلزی و ترکیبات آلی تبدیل به هیدروکسیدهای آهن آمورف می‌شود که سطح ویژه زیادی دارند (۱۸ و ۲۹) و پس از آن قادر به جذب سطحی کاتیون‌های فلزی از جمله کادمیوم، روی و سرب خواهند بود (۳۹). از سوی دیگر تیمارهای اکسید آهن میکرو و نانو هر دو به یک اندازه باعث افزایش معنی‌دار DTPA-Cd نسبت به شاهد شدند. پودرهای اکسید آهن مورد استفاده در این آزمایش پیش از این نیز در پژوهش فروهر (۱) و مظاهری (۲) به کار رفته است؛ آن‌ها بیان کردند با توجه به این‌که این نوع اکسید آهن حاصل فرایند اسیدشویی ورقه‌های فولاد است حاوی مقداری اسید کلریدریک باقیمانده بوده و می‌تواند به



شکل ۵- اثر منابع آهن صفرظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو بر کادمیوم قابل استخراج با DTPA

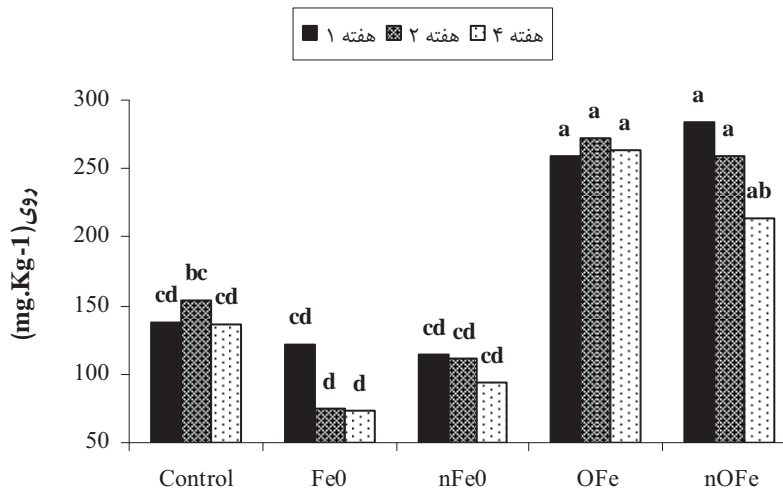


شکل ۵- اثر منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو بر روی قابل استخراج با DTPA

اسیدی شدن موضعی خاک بیان کرد. زیرا فراهمی روی به pH محیط وابسته است و کاهش pH منجر به افزایش روی قابل دسترس می شود (۱۷). هارتلی و همکاران (۱۱) نیز نشان دادند مصرف مخلوط سولفات آهن و آهک در خاک می تواند باعث افزایش فراهمی روی، کادمیوم و سرب شود.

بررسی اجمالی نتایج تجزیه آماری داده ها در شکل ۶ بیان گر آنست که علیرغم وجود روند کاهشی در اغلب تیمارها در محدوده زمانی مورد مطالعه در این آزمایش، به طور کلی تغییر معنی داری در DTPA-Zn در طول زمان ایجاد نشد. تنها کاهش معنی دار در تیمار آهن صفر ظرفیتی میکرو در هفته دوم نسبت به تیمار شاهد در همان هفته مشاهده شد.

مکانسیم موثر بر کاهش مقدار روی احتمالاً اکسید شدن سطوح خارجی آهن صفر ظرفیتی و تشکیل هیدروکسیدهای آهن آمورف است که بر روی سطوح خود بارهای مثبت و منفی وابسته به pH داشته و در شرایط قلیایی قادر به جذب کاتیون های فلزی هستند (۱۰). براون و همکاران (۴) نیز مکانسیم اولیه برای کاهش فراهمی روی خاک را تشکیل کمپلکس با گروه های عامل بیان کردند و pH خاک را مهم ترین فاکتور کنترل کننده جذب سطحی دانستند. کامپینی (۱۵) نشان داد با افزودن ذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه ۱۰۰ میکرومتر به خاک آلوده به فلزات سنگین میزان آبشویی روی پس از دو هفته ۹۹ درصد کاهش می یابد که نشان از ابقا روی در خاک دارد. مظاهری (۲) نیز نتیجه گرفت در اثر مصرف همین نوع پودر اکسید آهن مقدار روی قابل دسترس خاک افزایش می یابد و دلیل آن را



شکل ۶- اثر متقابل منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو و زمان بر روی قابل استخراج با DTPA

معنی داری با یکدیگر نداشتند؛ احتمالاً یکی از دلایل افزایش فراهمی این فلزات سنگین تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن پودرهای اکسید آهن بوده است.

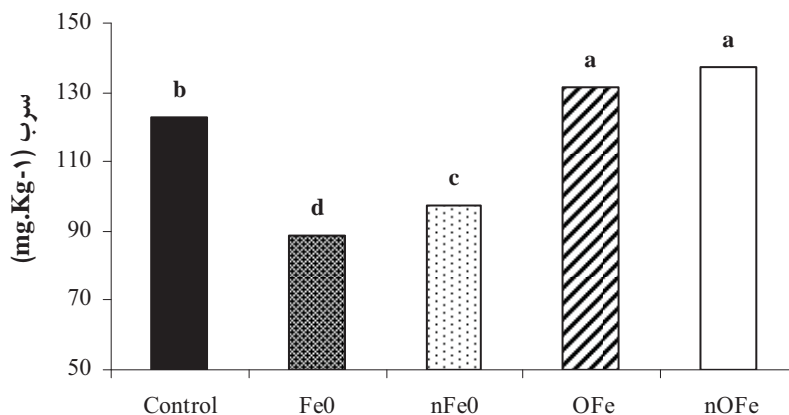
چن و همکاران (۵) نشان دادند با کاهش pH حلالیت ترکیبات سرب افزایش پیدا می‌کند و در چنین شرایطی افزودن ترکیبات فسفردار باعث تشکیل کانی‌های کم محلول پیرومورفیت و بنابراین تثبیت سرب می‌شود. هم‌چنین در بازه زمانی یک تا چهار هفته اختلاف معنی داری در مقدار DTPA-Pb مشاهده نشد. با توجه به بازه‌های زمانی انتخاب شده برای بررسی وضعیت تثبیت فلزات در این آزمایش، امکان قضاوت در مورد رفتار DTPA-Pb در زمانهای کوتاه‌تر (چند ساعت) و طولانی‌تر (چند ماه) وجود ندارد. مطالعات دیگران (۱۴، ۲۶ و ۲۷) نشان می‌دهد با افزایش زمان از میزان فراهمی فلزات سنگین در خاک کاسته می‌شود.

در بررسی منابع مطالعات کمی در مورد کاربرد پودرهای آهن صفر ظرفیتی در خاک و مکانسیم کاهش غلظت فلزات سنگین یافت شد. بر طبق مطالعات حضور کربنات کلسیم در خاک باعث تثبیت فلزات سرب، روی و کادمیوم می‌شود (۱۳). اما نتایج این مطالعه نشان داد که به استثنای نیکل، غلظت قابل استخراج با DTPA سایر فلزات در تیمار شاهد در فاصله زمانی یک تا ۴ هفته تغییری نداشته است. بنابراین به نظر می‌رسد کاهش غلظت فلزات مذکور به علت حضور منابع آهن صفر ظرفیتی بوده و کربنات کلسیم در این رابطه نقش تعیین کننده‌ای نداشته است. کارایی تیمارهای منابع آهن بر مقدار فلزات نیکل، کادمیوم، روی و سرب قابل استخراج با DTPA در جدول ۳ آورده شده است.

عدم تاثیر معنی دار زمان بر DTPA-Zn شاید ناشی از تغییر آهسته روی از شکل‌های قابل فراهم به شکل‌هایی با فراهمی کم‌تر باشد (۱۹)؛ در این صورت و با توجه به این که عصاره گیر DTPA شکل‌های مختلف روی را از خاک استخراج می‌کند ممکن است مقدار DTPA-Zn در بازه زمانی یک تا چهار هفته تغییر چشم‌گیری نشان ندهد.

تاثیر تیمارهای آزمایشی بر Pb قابل استخراج با DTPA (DTPA-Pb)

به طور کلی بین تاثیر تیمارهای مختلف آهن و شاهد بر مقدار DTPA-Pb اختلاف معنی دار وجود داشت، (شکل ۷). تیمارهای آهن صفر ظرفیتی میکرو و نانو به ترتیب با مقدار DTPA-Pb ۸۸/۸ و ۹۷/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم باعث کاهش معنی دار DTPA-Pb نسبت به شاهد (۱۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) شدند. مکانسیم پیشنهادی ژانگ و همکاران (۳۹) برای تثبیت سرب همانند نیکل احیا الکتروشیمیایی توسط ذرات آهن صفر ظرفیتی و هم‌چنین جذب بر سطوح هیدروکسیدهای آهن آمورف است. گزارش شده است که مکانسیم اصلی تثبیت سرب در خاک با استفاده از نانوذرات فسفات آهن تبادل یونی و تشکیل کانی‌های پیرومورفیت در اثر حضور ترکیبات فسفردار است و نقش آهن بهبود کارایی تثبیت سرب و جلوگیری از آلودگی ثانویه فسفر بیان شده است (۴۲). تریودی و همکاران (۳۲) نشان دادند اکسیدهای آهن توانایی کاهش فراهمی سرب از طریق افزایش جذب سطحی را دارند، اما در این مطالعه همانند فلزات روی و کادمیوم حضور اکسیدهای آهن باعث افزایش معنی دار مقدار DTPA-Pb شدند و اندازه نانومتر و میکرومتر پودرهای اکسید آهن اختلاف



شکل ۷- اثر منابع آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن نانو و میکرو بر سرب قابل استخراج با DTPA

جدول ۳- درصد کاهش (-) یا افزایش (+) فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA توسط تیمارهای منابع آهن

تیمار	نیکل (%)	کادمیوم (%)	روی (%)	سرب (%)
میکروذرات آهن صفر ظرفیتی	-۲۸	-۳۲	-۳۷	-۲۸
نانوذرات آهن صفر ظرفیتی	-۱۲	۰	-۲۵	-۲۱
میکروذرات اکسید آهن	۰	+۴۳	+۸۲	+۱۰
نانوذرات اکسید آهن	-۱۲	+۴۳	+۸۲	+۱۰

نسبت به ذرات بزرگتر واکنش پذیری بیشتری با ذرات غیر هدف از جمله آب و اکسیژن نیز خواهند داشت و همین باعث طول عمر و کارایی کمتر آن‌ها می‌شود. لازم به ذکر است انجام این مطالعه در حضور گیاه منجر به کسب نتایج قاطع‌تری در این زمینه خواهد شد و کماکان نمی‌توان توجیه مشخصی را برای مشاهدات بدست آمده ارائه نمود. در مقابل اثرات کاهش پودرهای آهن صفر ظرفیتی بر غلظت فلزات سنگین خاک، مصرف پودرهای اکسید آهن فراهمی فلزات سنگین خاک را افزایش داد. از آن‌جا که پودرهای مذکور دارای خاصیت اسیدی ناشی از فرایند اسید شویی ورقه‌های فولاد هستند احتمالاً باعث کاهش موضعی pH و لذا افزایش فراهمی فلزات سنگین شده‌اند؛ بنابراین مصرف آن‌ها در خاک‌هایی که دچار آلودگی فلزات سنگین هستند نیاز به مطالعات تکمیلی در حضور گیاه و همچنین فراتر از محیط‌های آزمایشگاهی و گلخانه‌ای دارد.

از نکات چالش برانگیز تحقیق حاضر کارایی کمتر منبع آهن نانو در مقایسه با آهن میکرو در کاهش غلظت زیست فراهم فلزات سنگین مورد مطالعه می‌باشد زیرا وجود سطح تماس بیشتر ذرات در اندازه نانو این انتظار را به همراه می‌آورد که میزان واکنش‌های موثر افزایش یافته و بدنال آن کارایی ارتقاء یابد. شاید در مورد کارایی کمتر منبع آهن نانو، عدم حفظ وضعیت و ماندگاری این منبع در اندازه نانو در شرایط خاک را قابل طرح دانست. بررسی آزمایش‌های میدانی ذرات آهن صفر ظرفیتی - برای حذف آلاینده‌های آلی در آب‌های زیرزمینی - نیز نشان می‌دهد ذرات آهن با اندازه بزرگ‌تر پایداری بیشتری دارند و به همین دلیل کارایی پالایش بالاتری نیز خواهند داشت (۷). در این زمینه ترانتایک و جانسون (۳۱) معتقدند کارایی پایین ذرات نانو احتمالاً به دلیل واکنش پذیری بالای آن‌هاست؛ زیرا واکنش پذیری بالا با انتخاب پذیری پایین همراه است بنابراین نانوذرات

منابع

- ۱- فروهر م. ۱۳۷۸. بررسی امکان استفاده از پودر اکسید آهن ضایعاتی حاصل از فرایند اسیدشویی فولاد به عنوان کود آهن. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه صنعتی اصفهان.
- ۲- مظاهری س. ۱۳۸۹. مقایسه اثر اکسید آهن نانو و معمولی همراه با کمیوست زیاله شهری گرانوله گوگردی بر آهن و برخی فلزات غذایی دیگر در خاک و گیاه گندم. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه فردوسی مشهد.
- 3- Bhattachryya D., Meyer D., Xu J., and Bachas L. 2004. Membrane-based Nanostructure Metals for Reductive Degradation of Hazardous Organics at Room Temperature. Proc. of EPA Nanotechnology Grantee workshop.
- 4- Brown S.L., Chaney R.L., Hallfrisch J., Ryan J.A., and Berti W.R. 2004. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium. Journal of Environmental Quality, 33:522-531.
- 5- Chen M., Ma L.Q., Singh S.P., Cao R.X., Melamed R. 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. Advances in Environmental Research, 8:93-102.
- 6- Christensen T.J. 1997. Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for zinc competition. Water, Air and Soil Pollution, 34:305-314.
- 7- Comba S., Molfetta A.D., and Sethi R. 2010. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. Water, Air and Soil Pollution, Published online: 30 June 2010. <http://www.springerlink.com/content/7601708060400706/>
- 8- Contin M., Mondini C., Leita L., and De Nobili M. 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr) oxides by redox cycles. Geoderma, 140:164-175.
- 9- Contin M., Mondini C., Leita L., Zaccheo P., Crippa L., and De Nobili M. 2008. Immobilisation of soil toxic metals by repeated additions of Fe (II) sulphate solution. Geoderma, 147:133-140.
- 10- Cornell R.M., and Schwertmann U. 2003. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- 11- Hartley W., Edwards R., and Lepp N.W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. Environmental Pollution, 131:495-504.
- 12- Joo S.H., and Zhao D. 2008. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer. Chemosphere, 70:418-425.

- 13- Kabata-Pendias A., and Pendias H. 2002. Trace elements in soils and plants. CRC press. Inc. Boca Raton, Florida.
- 14- Kamali S., Ronaghi A., and Karimian N. 2010. Zinc Transformation in a Calcareous Soil as Affected by Applied Zinc Sulfate, Vermicompost, and Incubation Time. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41:2318–2329.
- 15- Kumpiene J. 2005. Assessment of Trace Element Stabilization in Soil. Doctoral thesis, Division of Waste Science & Technology, Luleå University of Technology, Sweden.
- 16- Kumpiene J., Lagerkvist A., and Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28:215–225.
- 17- Kumpiene J., Montesinos I.C., Lagerkvist A., and Maurice C. 2007. Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil. *Chemosphere*, 67:410–417.
- 18- 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.
- 19- Lim T.T., Tay J.H., and The C.I. 2002. Contaminant time effect on lead and cadmium fraction in a tropical coastal clay. *Journal of Environmental Quality*, 31:806–812.
- 20- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Mn and Cu. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- 21- 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.
- 22- Mallouk T.E., Ponder S.M., and Darab J.G. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environmental Science and Technology*, 34:2564 -2569.
- 23- Mallouk T.E., Strick B., Blough J.I., and Jones A.D. 2002. Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 14:5140-5147
- 24- Paff S.W., and Bosilovich B.E. 1995. Use of lead reclamation in secondary lead smelters for the remediation of lead contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 40:139–164.
- 25- Qian G., Chen W., Lim T., and Chui P. 2009. In-situ stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives. *Journal of Hazardous Materials*, 170:1093-1100
- 26- Rajaie M., Karimian N., and Yasrebi J. 2008. Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. *Geoderma*, 144:344–351.
- 27- Rajaie M., Karimian N., Maftoun N., 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.
- 28- Shekarriz M., Taghipoor S., Haji-Aliakbari S., Soleymani-Jamarani F., and Kaveh Ahangar M. 2010. Optimal synthesis and nitrate and mercury removal ability of microemulsion-made iron nanoparticles, *International Journal of Nanoparticles*, 3: 123-137.
- 29- Shwertmann U., and Cornell R.M. 2000. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. 2nd edition, Wiley-Vch, Weinheim, Germany.
- 30- Stegmann R., Brunner G., Calmano W., and Matz G. 2001. Treatment of Contaminated Soil—Fundamentals, Analysis, Applications, Springer.
- 31- Tratnyek P.G., and Johnson R.L. 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup, *Nanotoday*, 1:44-48.
- 32- Trivedi P., Dyer J.A., and Sparks D.L. 2003. Lead adsorption onto ferrihydrite. Q. A macroscopic and spectroscopic assessment. *Environmental Science and Technology*, 37:908-914.
- 33- USEPA. 1982. Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste, SW-872, office of water and waste management, Washington, DC.
- 34- Watanabe T., Murata Y., Nakamura T., Sakai Y., and Osaki M. 2009. Effect of Zero-Valent Iron Application on Cadmium Uptake in Rice Plants Grown in Cadmium-Contaminated Soils. *Journal of Plant Nutrition*, 32:1164–1172.
- 35- Xu X.H., Niu S.F., Liu Y., and Lou Z.F. 2005. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles. *Journal of Zhejiang University Science B*, 6:1022–1027.
- 36- Xu Y., and Zhao D. 2007. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, 41:2101–2108.
- 37- Zhang H., Jin Z.H., Han L., and Qin C.H. 2006. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16:345-349.
- 38- Zhang W.X., and Li X.Q. 2006. Iron Nanoparticles: the Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni (II) Sequestration. *Langmuir*, 22:4638-4642.
- 39- Zhang W.X., and Li X.Q. 2007. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles- A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111:6939-6946.
- 40- Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticles*

Research, 5:323–332.

- 41- Zhang W.X., Li X.Q., and Elliott D.W. 2006. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 31:111–122.
- 42- Zhao D., and Liu R. 2007. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water research*, 41:2491 – 2502.

Archive of SID

Effect of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on Heavy Metals Availability in a Calcareous Soil

Sh. Shafaei^{1*} - A. Fotovat² - R. Khorsni³

Received:30-10-2010

Accepted:15-1-2012

Abstract

Iron (in zero-valent and oxide forms) is used to remove numerous organic and inorganic contaminants in environment. However, there are few reports, especially in nano scale, on the remediation of heavy metals contaminated soils using zero-valent iron in the literature. In this study, the effect of iron on the availability of heavy metals was evaluated in a calcareous soil spiked with cadmium, zinc, lead and nickel. The soil samples, in a randomized complete design with two replications, were amended with four iron materials including micrometric zero-valent iron (ZVI), nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nano and micro scales iron oxides. Then, after 1, 2 and 4 weeks of the experiment, DTPA-extractable heavy metals in soil were determined. Results showed that DTPA extractable heavy metals significantly decreased in soil treated with zero-valent iron, compared to untreated soil. The stabilization efficiency of Ni, Cd, Zn and Pb was 28%, 32%, 37% and 28% for ZVI and 12%, 0%, 25% and 21% for nZVI, respectively. In contrast, presence of iron oxides caused significant increase of DTPA extractable heavy metals in soil except for Ni. Moreover, Ni-DTPA decreased significantly with time whereas it was constant for the other elements examined. In this study, the observed capacity for heavy metals removal by ZVI was higher than other treatments whereas the stabilization efficiency of nZVI was not significant in the soil.

Keywords: Nanoscale Zero-valent iron (nZVI), Iron oxide, Heavy metals, Soil remediation

1,2,3- MSc Student, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively

(* - Corresponding Author Email: Shadi_shafaei@yahoo.com)