

ناپویاسازی کادمیم در خاک با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با سدیم دودسیل سولفات

احمد فرخیان فیروزی^۱ - محمد جواد امیری^۲ - حسین حمیدی فر^۳ - مهدی بهرامی^{۴*}

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۲۶

چکیده

کادمیم یکی از فلزات سنگین است که به خاطر اثرات سمی بالقوه آن بر فعالیت و ترکیب موجودات زنده خاک، در چند دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تثبیت فلزات سنگین با استفاده از اصلاح کننده‌ها، روشی ساده و سریع برای کاهش گسترش آلودگی فلزات سنگین محسوب می‌شود. هدف از این پژوهش سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) تثبیت شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS) و بررسی اثر درصدهای مختلف آن (از صفر تا ۱۰ درصد) بر شکل‌های مختلف کادمیم در خاک آلوده شده با ۱۰۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر بود. نتایج نشان داد غلظت کادمیم در شکل‌های محلول و کربناتی با افزایش درصد نانوذرات کاهش یافت. بیشترین میزان کاهش غلظت کادمیم در تیمار ۱۰ درصد نانوذره (۸۰ درصد در شکل محلول و ۲۸ درصد در شکل کربناتی نسبت به تیمار شاهد) مشاهده شد. غلظت کادمیم متصل به شکل اکسیدها با افزایش درصد نانوذرات افزایش یافت، به طوری که در تیمار ۱۰ درصد نانوذره به سه برابر تیمار شاهد رسید. غلظت کادمیم در شکل‌های تبادل و باقی‌مانده با تغییر درصد نانوذرات تغییرات چندانی نداشت. همچنین، تحرک و فراهمی زیستی کادمیم در خاک در تیمار ۱۰ درصد نانوذره، ۱۷ درصد کاهش یافت. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوذرات مگنتیت تثبیت شده باعث کاهش حلالیت کادمیم در خاک و کاهش فراهمی زیستی این فلز می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، عصاره‌گیری دنباله‌ای، فلز سنگین، نانوذرات

مقدمه

با گذشت زمان به دلیل واکنش‌های شیمیایی مختلف از قابلیت استفاده فلز برای گیاه کاسته می‌شود و به شکل‌های کم محلول‌تر تبدیل می‌شود. از این رو، یکی از راه‌های بهبود کیفیت محیط زیست و جلوگیری از ورود فلزات سنگین به زنجیره غذایی انسان و دام، کم کردن میزان دسترسی و فراهمی این فلزات در خاک برای گیاهان و ریز جانداران است. از آنجا که جداسازی فلزات سنگین از خاک و رسوبات مشکل و هزینه‌بر است (۱۸)، تحرک^۵ و انتقال^۶ فلزات سنگین در خاک را می‌توان با اضافه کردن مواد اصلاحی معدنی و آلی به خاک کاهش داد. تثبیت کننده‌های^۷ فلزات سنگین شکل‌هایی^۸ از فلزات را در خاک هدف قرار می‌دهند که تحت شرایط محیطی به راحتی آزاد می‌شوند و به آب‌های زیرزمینی یا سطحی آبشویی و یا به وسیله گیاهان و موجودات زنده خاک جذب می‌شوند. تثبیت کننده‌ها، قابلیت آبشویی^۹ و فراهمی زیستی^{۱۰} فلزات را با فرایندهای مختلف

کمبود آگاهی در حفاظت از محیط‌زیست و ادامه غفلت منجر به وارد شدن آلودگی‌ها به زیر سطح خاک شده است. فلزات برخلاف آلاینده‌های آلی به دلیل عدم امکان تجزیه‌های شیمیایی و زیستی، پایداری زیادی در محیط دارند. بنابراین می‌بایستی تدابیری اندیشیده شود تا بتوان خطر آن‌ها را کاهش داد.

فلز کادمیم به طور وسیعی در پوسته زمین با غلظت متوسط در حدود ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم وجود دارد و عموماً همراه با روی دیده می‌شود. با توجه به سمیت کادمیم برای گیاهان و جانوران و موجودات خاکی و ضرورت پایش مقدار آن، حداکثر غلظت مجاز کادمیم در خاک، ۱ تا ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، توصیه شده است (۴).

رفتار فلزات سنگین در خاک‌های مختلف بر حسب نوع خاک و شکل‌های آن و همچنین با گذشت زمان متفاوت است و به طور معمول

- 5- Mobility
- 6- Transport
- 7- Immobilizers
- 8- Fractions
- 9- Leaching
- 10- Bioavailability

- ۱- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز
 - ۲ و ۴- استادیاران گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا
 - (*) نویسنده مسئول: (Email: mehdi bahrani121@gmail.com)
 - ۳- استادیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز
- DOI: 10.22067/jsw.v31i1.50713

عصاره‌گیری دنباله‌ای کاهش ۹۳-۳۳ درصدی شکل‌های تبادل‌ی و کربناتی سرب و افزایش شکل باقی‌مانده آن را نشان داد.

ژو و همکاران (۲۵) تأثیر نانوذرات آهن صفر و نانوذرات فسفات آهن را بر ناپویاسازی کروم و سرب در خاک مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که نانوذرات آهن به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و قابلیت تحویل^۴ سریع در خاک باعث ناپویاسازی این فلزات در خاک و کاهش فراهمی زیستی و قابلیت آیشویی فلزات سنگین در سه خاک اسیدی، خنثی و آهکی شده است.

ژانگ و همکاران (۲۶) کارایی سه نوع ترکیب نانوذرات آهن تثبیت‌شده با نشاسته شامل آهن صفر، سولفید آهن و مگنتیت (Fe_3O_4) را برای ناپویاسازی آرسنیک در دو نوع خاک مورد بررسی قرار دادند. بعد از ۳ روز تیمار خاک، فراهمی زیستی آرسنیک از ۷۱/۳ درصد به ۳۰/۹ درصد با آهن صفر، ۳۷/۶ درصد با سولفید آهن و ۲۹/۸ درصد با مگنتیت کاهش یافت. همچنین قابلیت آیشویی آرسنیک از ۰/۵۱ درصد به ۰/۲۴ درصد، ۰/۲۷ درصد و ۰/۱۷ درصد به ترتیب برای آهن صفر، سولفید آهن و مگنتیت کاهش یافت.

ریحانی‌تبار و همکاران (۱۹) اثر چند جاذب آهنی را بر ناپویاسازی کروم (۶) در خاک بررسی نمودند. راندمان جاذب‌های مورد استفاده برای ناپویاسازی کروم (۶) بدین ترتیب به دست آمد: نانوذرات آهن صفر پوشش یافته با نشاسته < نانوذرات آهن صفر بدون پوشش < نانوذرات مگنتیت < میکروذرات آهن صفر < میکروذرات مگنتیت.

از آنجا که مطالعه‌ای در خصوص تثبیت کادمیم با جاذب‌های نانوذرات در خاک‌های ایران انجام نشده است، هدف این پژوهش سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) تثبیت‌شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS) و بررسی اثر آن بر فراهمی زیستی و شکل‌های مختلف کادمیم در خاک با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای بود.

مواد و روش‌ها

سنتز نانوذرات مگنتیت تثبیت‌شده با SDS:

در این مطالعه از روش اصلاح شده سی و همکاران (۲۱) برای سنتز نانوذرات مگنتیت تثبیت‌شده استفاده گردید. بدین منظور محلول کلرید آهن ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) (۵ گرم در لیتر آهن) در دمای محیط به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط آرام به محلول ۰/۶۲۵ درصد (وزنی/حجمی) سدیم دودسیل سولفات ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) (SDS) افزوده شد. محلول حاصله به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۸۰ دور در دقیقه هم زده شد، سپس با افزودن قطره قطره هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۵ مولار، pH محلول بین ۱۱ تا ۱۲ تنظیم شد. پس از آن محلول به مدت یک ساعت با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه هم زده

مانند جذب سطحی به کانی‌های خاک، تشکیل کمپلکس‌های پایدار با لیگاندهای آلی، رسوب سطحی و تبادل یونی کاهش می‌دهند.

یکی از راه‌های ارزیابی درجه تأثیر اصلاح کننده‌ها در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای^۱ است. در این روش شکل‌های محلول، تبادل‌ی، کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و باقی‌مانده فلزات در خاک‌ها ارزیابی می‌شود که نتایج آن در پیش‌بینی فراهمی زیستی، سرعت آیشویی و تغییر شکل عناصر در خاک‌های آلوده ارزشمند می‌باشد (۱۴). شکل‌های مختلف کادمیم در خاک به pH، میزان ماده آلی و کانی‌های رس خاک بستگی دارد (۲۳). تحرک کادمیم در خاک با کاهش pH افزایش می‌یابد اما با افزایش کربنات‌ها، فسفات‌ها و کانی‌های رسی کاهش می‌یابد (۱۱). مکانیزم نگهداشت کادمیم در خاک شامل رسوب آن به صورت کربنات، اکسید و هیدروکسید، سولفات و فسفات و ایجاد کمپلکس با اکسیدهای آهن و آلومینیوم می‌باشد.

مواد زیادی برای جذب فلزات سنگین در خاک و آب‌های آلوده به کار رفته‌اند، از جمله این مواد می‌توان کربن فعال، زئولیت، پوست درختان، کیتوسان، رس، پیت خزه، و ترکیبات فسفاتی و آهن‌دار را نام برد. آهن نیز از طریق واکنش‌های اکسایش و کاهش و یا جذب و رسوب برای حذف یا کاهش بسیاری از آلاینده‌های مهم آلی و معدنی در محیط زیست به کار می‌رود. پژوهشگران زیادی از نانوذرات برای ناپویاسازی^۲ و کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین در خاک، آب و رسوبات آلوده در مقیاس آزمایشگاه و مزرعه استفاده نموده‌اند.

ژو و همکاران (۲۷) ناپویاسازی کروم را با نانوذرات آهن صفر تثبیت‌شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز^۳ در خاک مورد بررسی قرار دادند. هنگامی که مقدار آهن از ۰/۰۴ به ۰/۱۲ گرم در لیتر افزایش یافت گستره کاهش کروم از ۲۴ به ۹۰ درصد افزایش یافت. نتایج نشان داد نانوذرات آهن صفر کارایی بالایی در تثبیت و کاهش سمیت کروم در خاک دارد. نانوذرات آهن صفر تثبیت شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز جهت تثبیت کروم در مقایسه با نانوذرات آهن صفر بدون پوشش واکنش‌پذیری بیشتری نشان داد.

لیو و ژائو (۱۲) تأثیر نانوذرات فسفات آهن را بر فراهمی زیستی و قابلیت آیشویی سرب در سه خاک اسیدی، خنثی و آهکی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنان نشان داد که کاربرد نانوذرات فسفات آهن، ورود فسفات به زیست‌بوم را ۵۰ درصد کاهش می‌دهد و در نتیجه مانع از ایجاد آلودگی ثانویه (یوتروفیکاسیون) می‌شود. با افزودن ۰/۶۱ تا ۳ میلی‌گرم نانوذره در گرم خاک، قابلیت آیشویی و فراهمی زیستی سرب به ترتیب ۹۵-۸۵ و ۴۷-۳۱ درصد کاهش یافت. نتایج

1- Sequential extraction

2- Immobilization

3- Sodium Carboxymethyl Cellulose

4- Delivering

جذب فلز کادمیم از خاک اصلاح شده با نانوذرات:

در این آزمایش در ۱۵ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری، ۲ گرم خاک آلوده به کادمیم ریخته شد و ۲۵ میلی لیتر سوسپانسیون با درصدهای مختلف نانوذرات مگنتیت تثبیت شده (۰، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزن خاک) به آن‌ها اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۲ ساعت با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه هم زده شد و سپس در دور ۵۰۰۰g به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، محلول زلال رویی بعد از عبور دادن از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ برای اندازه گیری غلظت فلز کادمیم محلول به کار برده شد. خاک باقی مانده هوا خشک شد و فراهمی زیستی و قابلیت نابویاسازی کادمیم در آن با استفاده از روش عصاره گیری دنباله ای تعیین شد (۸، ۱۲، ۱۶، ۱۷، ۲۲، ۲۴). هر آزمایش با سه تکرار انجام گرفت.

روش عصاره گیری دنباله ای

در این روش ۲ گرم خاک آلوده به کادمیم خشک شده در آن (دمای ۴۰ درجه سلسیوس) بعد از تعیین شکل محلول در لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته شد (۱۲ و ۲۲):

الف) تعیین شکل تبدالی: ۲۵ میلی لیتر عصاره گیر کلرید منیزیم یک مولار با pH برابر با ۷ به آن اضافه شد، به مدت یک شب در دمای اتاق نگه داشته شد، سپس مخلوط سانتریفیوژ شده و برای اندازه گیری فلز کادمیم در محلول از کاغذ صافی عبور داده شد.

ب) تعیین شکل متصل به کربنات‌ها: ۲۵ میلی لیتر استات سدیم یک مولار با pH برابر با ۵ به خاک باقی مانده از مرحله قبل اضافه شد، مخلوط ۶ ساعت هم زده شد و نهایتاً سانتریفیوژ شده و از کاغذ صافی عبور یافت.

ج) شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز: ۲۵ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار در اسید استیک ۲۵ درصد به خاک باقی مانده از مرحله قبل اضافه شد، به مدت ۶ ساعت روی حمام آب گرم در دمای ۹۵ درجه سلسیوس نگه داشته شد و سپس سانتریفیوژ و صاف شد.

د) شکل باقی مانده: ۲۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۴ مولار به خاک باقی مانده از مرحله قبل اضافه شد، به مدت ۳ ساعت روی حمام آب گرم گذاشته شد و یک شب هم در دمای اتاق نگه داشته شد، سپس سانتریفیوژ شده و از کاغذ صافی عبور یافت.

پس از انجام هر مرحله از آزمایش، محلول زلال رویی پس از سانتریفیوژ و صاف کردن برای تعیین غلظت فلز کادمیم با دستگاه جذب اتمی به کار برده شد و باقی مانده خاک به منظور از بین بردن غلظت کادمیم باقی مانده از مرحله قبل یک بار با آب مقطر شسته شد.

تعیین پارامتر فراهمی زیستی:

برای ارزیابی فراهمی زیستی کادمیم و تعیین شکل‌های مختلف

شد. ماده جامد سیاه رنگ حاصله پس از چند بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. ماده خشک شده در هاون کوبیده شده و به مدت ۱۵ دقیقه درون محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار قرار گرفت. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس ماده حاصله با آسیاب برقی کوبیده شد تا پودر نانوذرات مگنتیت حاصل گردد. نانوذرات مگنتیت خالص نیز بدون افزودن SDS حاصل شد. برای تعیین خصوصیات نانوذرات مگنتیت تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، دستگاه پراش نگار پرتو X (XRD)^۲ و طیف سنج مادون قرمز^۳ (FTIR) استفاده گردید.

اندازه گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک:

نمونه خاک پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. pH در گل اشباع (نسبت ۱:۱ خاک: آب) و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع (نسبت ۱:۱ خاک: آب)، ماده آلی به روش اکسایش تر با اسید سولفوریک و تیتراسیون با فروآمونوم سولفات به روش نلسون (۱۵)، آهن قابل جذب با عصاره گیر DTPA و توزیع اندازه ذرات به روش هیدرومتری اندازه گیری شد. اندازه ذرات و چگالی ظاهری خاک با استفاده از دستگاه Master sizer و سطح ویژه BET^۴ خاک با جذب- و اجذب نیتروژن در ۷۷/۳۰K اندازه گیری گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نیز با جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم (۵) و کانی‌های موجود در این خاک به روش XRD تعیین شد.

آلوده کردن خاک

آلوده کردن خاک با استفاده از روش به کار برده شده توسط لیو و ژائو (۱۲) انجام شد. در این روش ۲۰۰ میلی لیتر محلول نترات کادمیم با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر با الکترولیت زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به نسبت ۱:۲ (خاک: محلول، گرم: میلی لیتر) به ۱۰۰ گرم خاک اضافه شد، مخلوط به مدت ۹۶ ساعت با سرعت ثابت هم زده شد تا غلظت کادمیم جذب شده در خاک ۱۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم شود. سپس مخلوط سانتریفیوژ شده و خاک در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد.

- 1- Scanning electron microscopy
- 2- X-ray Diffraction
- 3- Fourier-transform infrared spectroscopy
- 4- Brunauer-Emmett-Teller

استفاده از نرم افزارهای Excel و SPSS مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات نانوذرات تولیدی

در شکل ۱ تصویر نانوذرات سنتز شده نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه ذرات تولیدی در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر می‌باشد. شکل ۲ پراش نگاشت پرتو XRD نانوذرات مگنتیت خالص و اصلاح شده را نشان می‌دهد که زاویه‌های ۳۰/۳۰۰ (۲۲۰)، ۳۵/۶۷۵ (۳۱۱)، ۴۳/۳۰۰ (۴۰۰)، ۵۷/۱۷۵ (۵۱۱)، ۶۲/۹۰۰ (۴۴۰)، ۷۱/۲۹۰ (۶۲۰) و ۷۴/۳۸۰ (۵۳۳) که قوی‌ترین پیک‌های منحنی هستند مربوط به مگنتیت می‌باشند (۲).

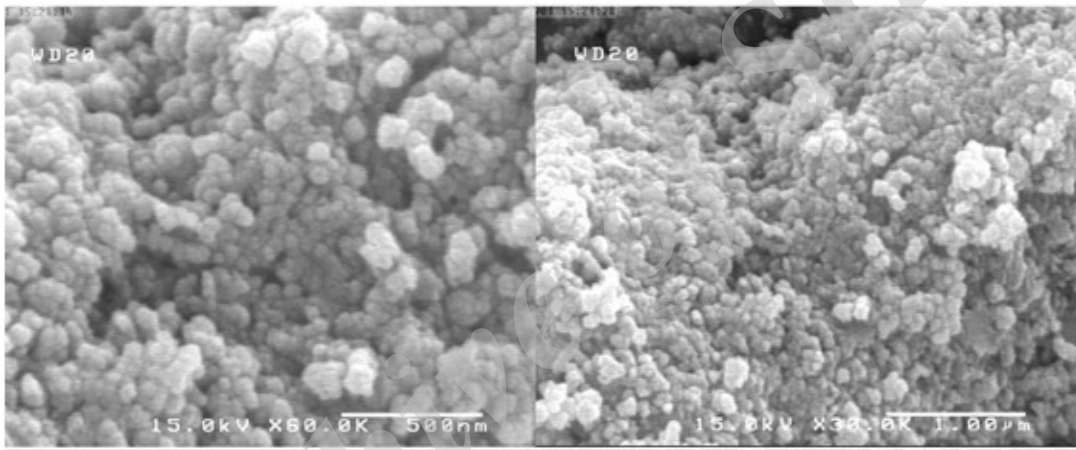
آن در خاک، غلظت نهایی کادمیم در هر مرحله با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد. براساس شکل قابل تبادل، شکل متصل به کربنات‌ها و کادمیم کل، فراهمی زیستی کادمیم با استفاده از پارامتر k تعیین شد (۶):

$$k = \frac{C_{\text{Exchangable}} + C_{\text{Carbonates}}}{C_{\text{Total}}} \quad (1)$$

که در آن $C_{\text{Exchangable}}$ غلظت کادمیم در شکل تبدلی (میلی گرم در کیلوگرم)، $C_{\text{Carbonates}}$ غلظت کادمیم در شکل کربناتی (میلی گرم در کیلوگرم) و C_{Total} غلظت کل کادمیم در خاک (میلی گرم در کیلوگرم) می‌باشد.

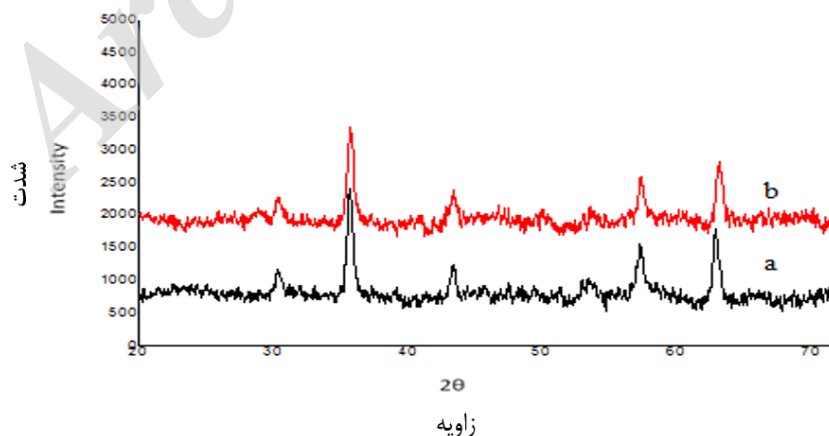
تجزیه و تحلیل داده‌ها

پس از انجام آزمایش‌ها، داده‌های به‌دست آمده از آزمایش با



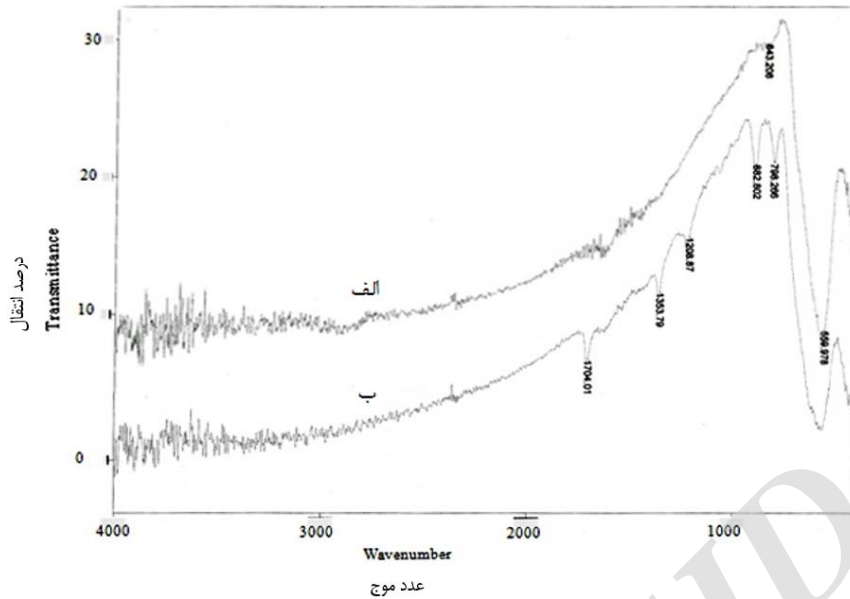
شکل ۱- تصویرهای SEM مربوط به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

Figure 1- SEM images of stabilized magnetite nanoparticles



شکل ۲- طیف پراش اشعه X از نانوذرات مگنتیت خالص (a) و اصلاح شده (b)

Figure 2- X-ray diffraction spectra of pure (a) and stabilized (b) magnetite nanoparticles



شکل ۳- طیف مادون قرمز مربوط به نانوذرات مگنتیت خالص (الف) و اصلاح شده (ب)
 Figure 3- Infrared spectrum of pure (a) and stabilized (b) magnetite nanoparticles

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1- Physicochemical properties of studied soil

ویژگی خاک Soli Properties	میانگین Mean
شن (درصد) Sand (percent)	82.9
سیلت (درصد) Silt (percent)	12.6
رس (درصد) Clay (percent)	4.5
بافت خاک Soil Texture	شن لومی
متوسط قطر ذرات (میکرومتر) Particle Mean Diameter (micro meter)	115.49
سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$) Specific Area ($m^2 g^{-1}$)	2.77
ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_{(c)} kg^{-1}$) Cation Exchange Capacity ($cmol_{(c)} kg^{-1}$)	8
pH در نسبت ۱:۱ pH at 1:1 Ratio	8.03
قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت ۱:۱ (dSm^{-1}) EC at 1:1 Ratio	2.19
کربن آلی (درصد) Organic Carbon (percent)	0.12
آهن قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم) Absorbable Fe (mg/Kg)	0.32
کادمیم قابل جذب (میلی گرم بر کیلوگرم) Absorbable Cd (mg/Kg)	0.01

طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت خالص و مگنتیت با سطح اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف مادون قرمز در

۱۱۵/۵ میکرومتر، کانی‌های غالب آن (شکل ۴) کلریت و کوآرتز و سطح ویژه آن ۲/۷۷ متر مربع بر گرم می‌باشد.

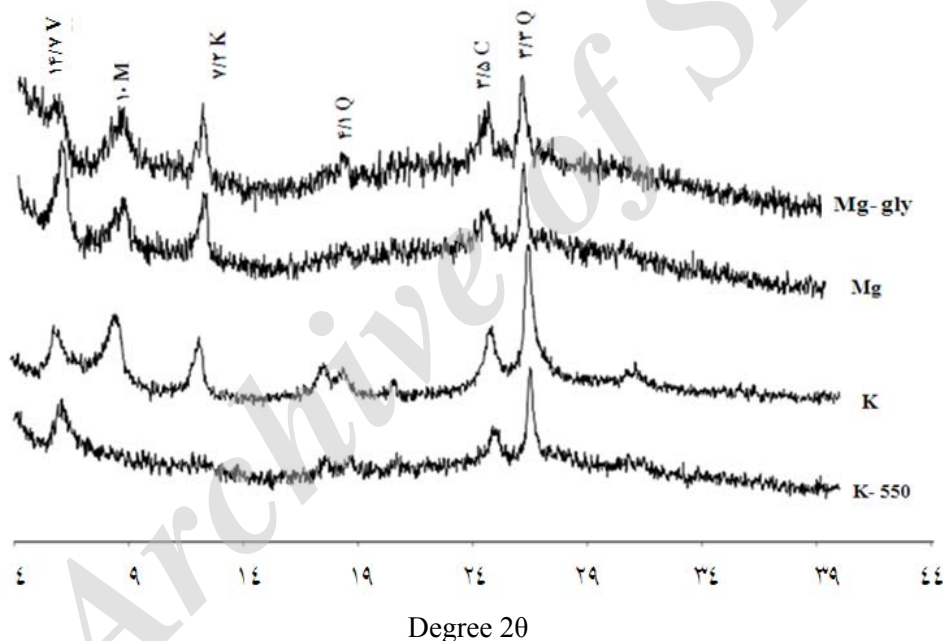
کانی‌شناسی خاک شن لومی مورد مطالعه

شکل ۴ پراش نگاشت پرتو X ذرات رس مربوط به خاک را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود کانی‌های رس موجود در خاک شامل کوآرتز، میکا، کلریت، کائولینایت و ورمی‌کولایت می‌باشند. در این شکل Mg-gly: تیمار اشباع با منیزیم و گلیسرول، Mg: تیمار اشباع با منیزیم، K: تیمار اشباع با پتاسیم، K-550: تیمار اشباع با پتاسیم همراه با حرارت ۵۵۰ درجه سلسیوس، Q: کوآرتز، M: میکا، C: کلریت، K: کائولینایت و V: ورمی‌کولایت می‌باشد. تمامی پیک‌ها بر حسب آنگستروم می‌باشند.

طول موج‌های پایین ($\leq 700 \text{ cm}^{-1}$) پیوندهای Fe-O را نشان می‌دهد. حضور مگنتیت با سه طیف جذبی حدود $578/371$ ، $690/989$ و $726/075 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. پیک‌های حدود $2917/89$ و $2341/11$ ، $3443/35$ ، $3853/15$ ، $3402/03$ به پیوند O-H می‌باشند. دیگر پیک‌های حدود $1627/73$ ، $1480/63$ و $1020/42 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به C=O ، $(\text{CH}_2)_n$ و C-O می‌باشند. در نتیجه ترکیب هر دو نمونه مگنتیت است.

ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد خاک مورد مطالعه دارای بافت شن لومی بوده، مقدار کربنات کلسیم معادل آن ۳۸/۲۵ درصد می‌باشد. میانگین قطر ذرات آن



شکل ۴- پراش نگاشت اشعه ایکس ذرات رس مربوط به خاک با بافت شن لومی

Figure 4- Clay particles XRD of loamy sand soil

و باقی‌مانده) با استفاده از نرم افزار SPSS و تجزیه واریانس چندمتغیره (MANOVA) بررسی گردید. همچنین تفاوت بین تیمارها (درصد‌های مختلف نانوذره) در شکل‌هایی که تیمار نانوذرات معنی‌دار بود، با استفاده از آزمون مقایسه میانگین دانکن تعیین شد. نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در جدول ۲ و مقدار نسبی کادمیم در بخش‌های مختلف خاک در شکل ۵ آمده است.

در تیمار اشباع با پتاسیم و حرارت، در اثر حرارت پدیده Dehydroxation رخ داده و ساختار کانی به هم می‌ریزد. بنابراین در تیمار K+550 پیک ۱۰ آنگستروم میکا ظاهر نمی‌شود.

بررسی اثر نانوذرات بر شکل‌های مختلف کادمیم در خاک

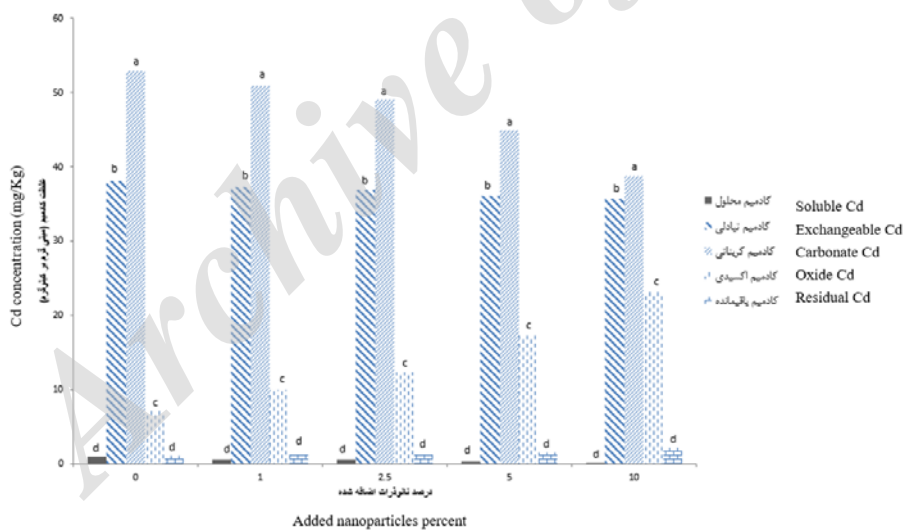
درصد‌های مختلف نانوذرات و غلظت کادمیم در شکل‌های مختلف (محلول، تبدلی، کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز

جدول ۲- تجزیه واریانس تأثیر مقدار نانوذرات مگنتیت تثبیت شده بر غلظت کادمیم در شکل‌های مختلف خاک ($P < 0.05$)
 Table 2- Variance analysis of the stabilized magnetite nanoparticles impact on cadmium concentration in soil different fractions ($P < 5\%$)

شکل کادمیم Cadmium Form	میانگین مربعات Mean of Squares	درجه آزادی Degrees of Freedom	مجموع مربعات Sum of Squares	F	معنی داری Signification
محلول Soluble	0.142	4	0.566	41.556	0
تبادلی Exchangeable	2.116	4	8.464	1.787	0.208
کربناتی Carbonate	61.737	4	246.950	80.650	0
اکسیدی Oxide	75.216	4	300.863	100.019	0
باقیمانده Residual	0.343	4	1.373	1.308	0.331

باقی مانده < محلول. اگرچه این رابطه در تمام تیمارها صادق است، اما کاهش کادمیم از شکل‌های محلول و کربناتی که پویایی زیادی دارند باعث اتصال آن به اکسیدهای آهن شده و تحرک کادمیم در خاک کاهش می‌یابد. این نتیجه مبین آن است که نانوذرات مگنتیت مکان‌های جذب مناسبی برای کادمیم تغییر شکل یافته از شکل‌های محلول و کربناتی بوده است.

نتایج عصاره‌گیری دنباله‌ای در جدول ۲ و شکل ۵ نشان می‌دهد که کاربرد نانوذرات به‌طور معنی‌داری شکل‌های محلول و کربناتی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل متصل به اکسیدهای آهن را افزایش داد ($P \leq 0.05$)، اما بر شکل‌های تبادلی و باقی‌مانده تأثیر معنی‌داری نداشت. توزیع کادمیم در شکل‌های عصاره‌گیری شده در تمام تیمارها بدین صورت می‌باشد: کربناتی < تبادلی < اکسیدی <



شکل ۵- توزیع کادمیم در شکل‌های مختلف خاک
 Figure 5- Cadmium distribution in different fractions of soil

شکل (الف-۶) نشان داده شده است. با افزایش مقدار نانوذره، غلظت کادمیم در شکل محلول از ۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حالت شاهد به ۱/۸۸ میلی‌گرم در کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد نانوذره رسیده است. به عبارتی، با اضافه کردن نانوذرات به خاک، غلظت کادمیم در مقایسه با تیمار شاهد (صفر درصد نانوذره)، ۸۰ درصد کاهش یافته است.

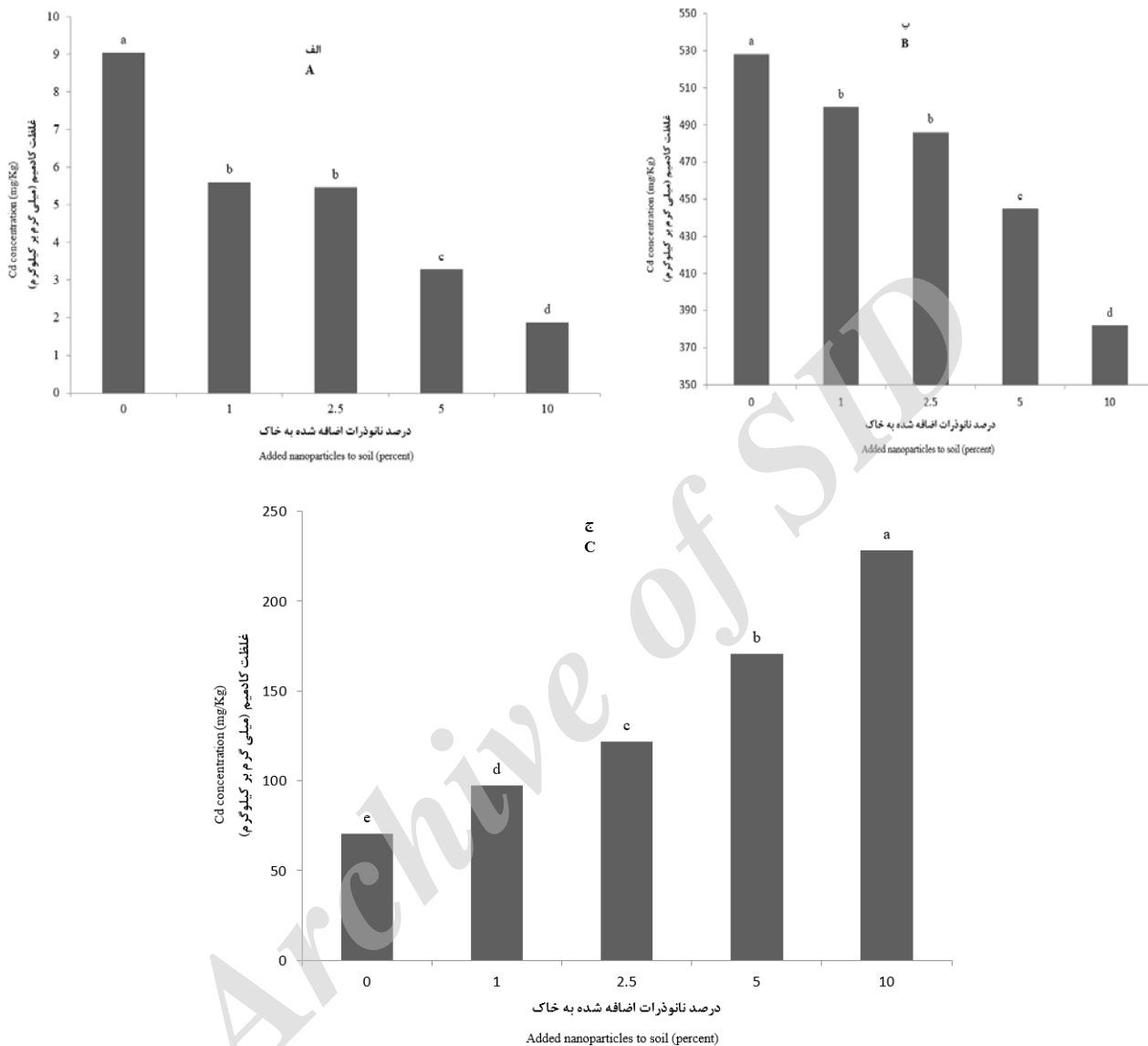
تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات مگنتیت تثبیت شده بر غلظت کادمیم در شکل‌های مختلف خاک در زیر شرح داده شده است.

اثر نانوذرات بر غلظت کادمیم در شکل محلول خاک:

نمودار تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات بر کادمیم محلول خاک در

کربنات‌ها، اکسیدهای فلزی و سایر ترکیبات به خاک کاهش می‌یابد و وارد شکل‌های دیگر خاک می‌شود (۱۲ و ۲۳).

همچنین نتایج آزمون مقایسه میانگین دانکن نشان داد، بین تیمار شاهد با تیمارهای دارای نانوذره اختلاف معنی‌داری وجود دارد. کادمیم محلول در خاک، جزئی بسیار ناپایدار بوده و تحت تأثیر افزایش میزان



شکل ۶- تأثیر مقدار نانوذرات بر غلظت کادمیم در شکل محلول (الف)، کادمیم در شکل کربناتی (ب) و کادمیم متصل به اکسیدهای آهن (ج) (حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد می‌باشد)

Figure 6- Impact of nanoparticles dosage on cadmium concentration in: soluble form of soli (A), carbonate form (B), and and Fe oxide form (C)

کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد نانوذره رسیده است. به عبارتی در تیمار ۱۰ درصد، غلظت کادمیم در شکل کربناتی ۲۸ درصد نسبت به تیمار شاهد (صفر درصد نانوذره) کاهش یافته است یا به عبارتی از شکل کربناتی خارج و در خاک تثبیت شده است. در این نمودار بین تیمار شاهد با تیمارهای دارای نانوذره اختلاف معنی‌داری وجود دارد.

اثر نانوذرات بر غلظت کادمیم در شکل کربناتی خاک
شکل (ب-۶) نمودار تأثیر افزایش مقدار نانوذرات بر غلظت کادمیم در شکل کربناتی خاک را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات به خاک، غلظت کادمیم از ۵۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حالت شاهد به ۳۸۲ میلی‌گرم بر

معنی داری وجود دارد. این نتایج به خوبی نشان می‌دهد با اضافه کردن نانوذرات به خاک، کادمیم موجود در شکل‌های دیگر آزاد شده و به شکل اکسیدی پیوسته است.

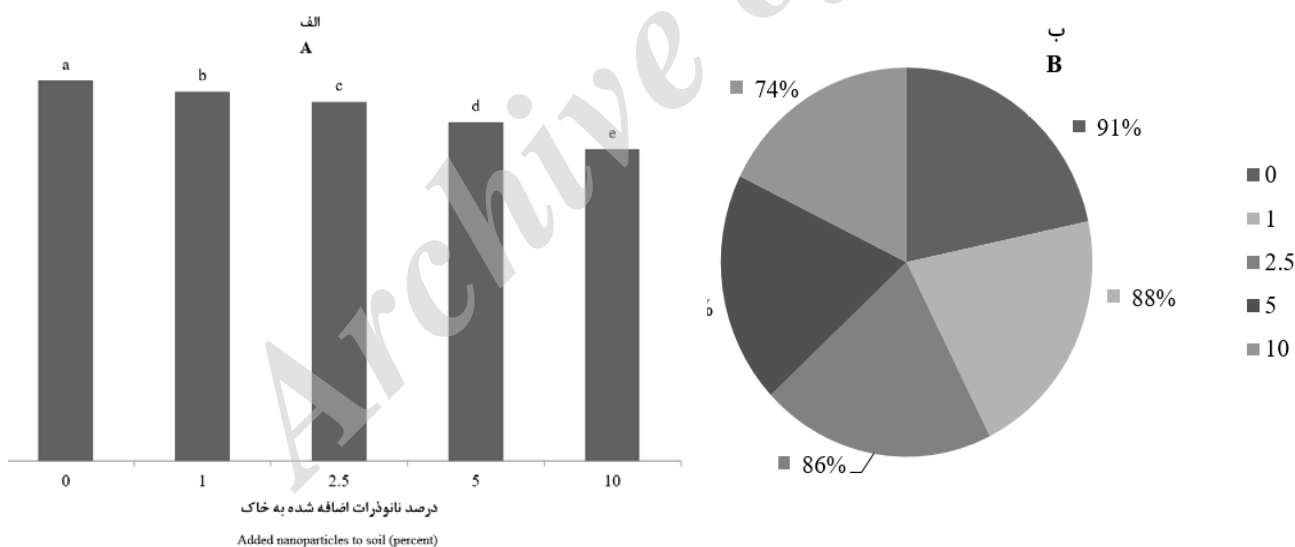
اثر مقدار نانوذرات بر فراهمی زیستی کادمیم در خاک

نمودارهای تأثیر مقدار نانوذرات مگنتیت اصلاح شده بر فراهمی زیستی کادمیم در خاک مورد مطالعه، در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج آزمون مقایسه میانگین دانکن نشان داد بین تیمار شاهد با تیمارهای دارای نانوذره اختلاف معنی داری وجود داشت. نتایج نشان داد با افزایش مقدار نانوذرات در خاک، کادمیم موجود در شکل‌های محلول و کربناتی خاک کاهش یافته و وارد شکل اکسید آهن شده است. با توجه به تعریف فراهمی زیستی که برابر با مجموع کادمیم در شکل تبدلی و کربناتی تقسیم بر غلظت کادمیم کل خاک اصلاح شده با نانوذرات می‌باشد، فراهمی زیستی کادمیم در خاک روندی کاهشی داشته است (شکل الف-۷). همان‌طور که در نمودار شکل (ب-۷) مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات در خاک، پارامتر فراهمی زیستی کادمیم در خاک از ۹۱ درصد در حالت شاهد (صفر درصد نانوذره) به ۷۴ درصد کاهش یافته است، به عبارتی ۱۷ درصد کادمیم در خاک تثبیت شده است.

بنابراین تیمارهای دارای نانوذره تأثیر بسیاری بر کادمیم موجود در شکل کربناتی داشته‌اند. تانگ و همکاران (۲۳) فاکتورهای مؤثر بر شکل‌های کادمیم در چند سری خاک چین را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که با گذشت زمان، غلظت کادمیم در شکل آلی و کربنات‌های خاک کاهش یافت و میزان آن در شکل تبدلی و اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافت.

اثر نانوذرات بر غلظت کادمیم در شکل اکسیدهای آهن

شکل (ج-۶)، نمودار تأثیر مقدار نانوذرات بر کادمیم موجود در شکل اکسیدهای آهن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذرات در خاک بین شکل‌های محلول (الف)، کربناتی (ب) و اکسیدهای آهن (ج) رقابت ایجاد شده و از آنجایی که اکسیدهای آهن تله‌انداز خوبی برای جذب کادمیم می‌باشند، کادمیم موجود در این شکل‌ها وارد شکل اکسیدهای آهن (نانوذرات مگنتیت اصلاح شده) گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت کادمیم در تیمار ۱۰ درصد نانوذره (۲۲۸/۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)، نسبت به تیمار صفر درصد نانوذره (۷۰/۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) تقریباً به مقدار سه برابر افزایش یافته است. مقایسه میانگین غلظت کادمیم در تیمارهای مختلف با آزمون دانکن نشان داد بین تیمار شاهد با تیمارهای دارای نانوذره اختلاف



شکل ۷- تأثیر مقدار نانوذرات بر پارامتر فراهمی زیستی کادمیم در خاک (الف) و نمودار تغییرات درصدی پارامتر فراهمی زیستی کادمیم (k) با افزایش مقدار نانوذرات (۰، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) در خاک (ب)

Figure 7- Impact of nanoparticles dosage on cadmium bioavailability in soil (A) and cadmium bioavailability percentage variation with increasing of nanoparticles dosage (0, 1, 2.5, 5 and 10 percent) in soil

تثبیت شده با SDS بر ناپویاسازی و فراهمی زیستی کادمیم در خاک بررسی شد. نتایج نشان داد غلظت کادمیم در شکل محلول و کربناتی

نتیجه گیری کلی

در این پژوهش، تأثیر درصدهای مختلف نانوذرات مگنتیت

نانوذرات کاهش معنی‌داری داشت. دلیل کاهش شکل‌های ناپایدار محلول و کربناتی را می‌توان به اکسیدهای آهن نسبت داد که در تیمارهای مختلف نانوذرات به خاک اضافه شدند. بنابراین می‌توان گفت نانوذرات مگنتیت تثبیت‌شده باعث کاهش حلالیت کادمیم در خاک و کاهش فراهمی زیستی این فلز شد. به‌طور کلی توانایی نانوذرات در ناپویاسازی کادمیم را می‌توان در توانایی آن در جذب کاتیون و مساحت سطح ویژه زیاد دانست.

نتایج آزمایش فراهمی زیستی و بررسی اثر نانوذرات بر شکل‌های مختلف کادمیم در خاک نشان داد با افزایش مقدار نانوذرات در خاک، کادمیم موجود در شکل محلول ۸۰ درصد و کادمیم کربناتی ۲۸ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت، کادمیم موجود در شکل اکسیدهای آهن به ۳ برابر غلظت اولیه افزایش یافته و فراهمی زیستی فلز کادمیم ۱۷ درصد کاهش یافت.

با افزایش درصد نانوذرات (از ۰ تا ۱۰ درصد) کاهش یافت به‌طوری که بیشترین میزان کاهش غلظت کادمیم در تیمار ۱۰ درصد نانوذرات (در شکل محلول ۸۰ درصد و در شکل کربناتی ۲۸ درصد نسبت به تیمار صفر درصد نانوذره) مشاهده شد. مقدار کادمیم متصل به اکسید آهن با افزایش درصد نانوذرات افزایش یافته به‌طوری که در تیمار ۱۰ درصد نانوذره به سه برابر غلظت در تیمار شاهد رسید. غلظت کادمیم در شکل‌های تبادل و باقی‌مانده با تغییر میزان درصد نانوذرات تغییرات چندانی نداشت. پس از اضافه کردن نانوذرات به خاک تحرک و فراهمی زیستی کادمیم در خاک (پارامتر K) در تیمار ۱۰ درصد نانوذره، ۱۷ درصد کاهش یافت. شکل محلول زیست‌فراهم‌ترین شکل فلز است که با افزودن نانوذرات به خاک به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. همچنین علیرغم وجود کربنات کلسیم زیاد در خاک (۳۸/۲۵ درصد)، شکل کربناتی کادمیم نیز در تیمارهای

منابع

- Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, second ed. Springer, New York.
- Alibeigi S., and Vaezi M. 2008. Phase Transformation of Iron Oxide Nanoparticles by Varying the Molar Ratio of Fe^{2+} : Fe^{3+} . *Journal of Chemistry Engineering Technology*, 31(11):1591-1596.
- Bolan N.S., Adriano D.C., and Curtin D. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Advanced in Agronomy*, 78:216-272.
- Carini R., Bellomo G., Benedetti A., Fulceri R., Gamberucci A., Parola M., Dianzani M.U., and Albone E. 1995. Alteration of Na^+ homeostasis as a critical step in the development of irreversible hepatocyte injury after adenosine triphosphate depletion. *Hepatology*: 1089-1098.
- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 2. Monogr. Ser.*, vol. 9. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 891-900.
- Chen G.; Zeng G.; Chunyan D.; Huang D.; Lin T.; Wang L. and Guoli Sh. 2010. Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 211-216.
- Degryse F.; Smolders E., and Parker D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications: a review. *European Journal of Soil Science*, 60: 590-612.
- Han F.X.; Hargreaves J.A.; Kingery W.L.; Huggett D.B. and Schlenk D.K. 2001. Accumulation, distribution, and toxicity of copper in sediments of catfish ponds receiving periodic copper sulfate applications. *Journal of Environmental Quality*, 30: 912-919.
- Hutton M., and Symon C. 1986. The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U.K. environment from human activities. *Journal of Science of the Total Environment*, P57; 129-150.
- Jackson B.P., and Miller W.P. 2000. Soil solution chemistry of a fly ash poultry litter and sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*, 29 (2): 430-436.
- Jordan A.; Scholz R.; Wust P.; Fakhling H., and Felix R. 1999. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201: 413-419
- Liu R., and Zhao D. 2007. The leachability, bioaccessibility, and speciation of Cu in the sediment of channel catfish ponds. *Journal of Environmental Pollution*, 147: 593-603.
- Lu A.; Zhang S., and Shan X.Q. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Journal of Geoderma*, 125: 225-234.
- Miller W.P., Martines D.C., and Zelazity I.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 598-601.
- Nelson D.W., and Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Part 2. In: Page, A.L. Ed. *Methods of Soil Analysis*, second ed. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 539-579.
- Ozsoy H.D.; Kumbur, H., and Ozer Z. 2007. Adsorption of copper (II) ions to peanut hulls and *Pinus brutia* sawdust. *Int. Journal of Environmental Pollution*, 31: 125-134.

- 17- Peltier E.; Dahl A.L., and Gaillard J.F. 2005. Metal speciation in anoxic sediments: when sulfides can be construed as oxides. *Journal of Environmental Science and Technology*, 39: 311–316.
- 18- Reible D.; Lampert D.; Constant D.; Mutch J., and Zhu Y. 2006. Active capping demonstration in the Anacostia River. *Journal of Remediation*, 17: 39–53.
- 19- Reyhanitabar A., Alidokht L., Khataee A.R., and Oustan S. 2012. Application of stabilized Fe₀ nanoparticles for remediation of Cr (VI)-spiked soil. *European Journal of Soil Science*, 63: 724-732.
- 20- Rostami S. 2001. Using of human hair to remove heavy metals from aqueous solution (cadmium and lead). MSc dissertation. Islamic Azad University of Ahvaz (in Persian with English abstract).
- 21- Si S.; Kotal A., and Mandal T.K. 2004. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Journal of Chemistry Material*, 16: 3489–3496.
- 22- Tamura H., and Furrichi R. 1997. Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the Frumkin isotherm. *Journal of Colloid Interface Science*, 195: 241–249.
- 23- Tang X.Y., Zhu Cui Y.S., Duan J., and Tang L. 2006. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environment International*, 32: 682–689.
- 24- Tessier A.; Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Journal of Analytical Chemistry*, 51: 844–851.
- 25- Xu Y.; Liu R., and Zhao D. 2009. Reducing leachability and bioaccessibility of toxic metals in soils, sediments, and solid /hazardous wastes using stabilized nanoparticles. *Journal of Nanotechnology Applications for Clean Water*: 365–374.
- 26- Zhang Z.; Li M.; Chen W.; Zhu Sh.; Liu N., and Zhu L. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Journal of Environmental Pollution*, 158: 514–519.
- 27- Zhou J.; Wu W.; Caruntu D.; Yu M.H.; Martin A.; Chen J.F.; Connor C.O., and Zhou W.L. 2007. Synthesis of porous magnetic hollow silica nanospheres for nanomedicine application. *Journal of Physical Chemistry*, 111: 17473–17477.

Archive of SID

Cadmium Immobilization in Soil using Sodium Dodecyl Sulfate Stabilized Magnetite Nanoparticles

A. Farrokhian Firouzi¹ - M. J. Amiri² - H. Hamidifar³ - M. Bahrami^{4*}

Received: 07-11-2015

Accepted: 15-05-2016

Introduction Some methods of contaminated soils remediation reduces the mobile fraction of trace elements, which could contaminate groundwater or be taken up by soil organisms. Cadmium (Cd) as a heavy metal has received much attention in the past few decades due to its potential toxic impact on soil organism activity and compositions. Cadmium is a soil pollutant of no known essential biological functions, and may pose threats to soil-dwelling organisms and human health. Soil contamination with Cd usually originates from mining and smelting activities, atmospheric deposition from metallurgical industries, incineration of plastics and batteries, land application of sewage sludge, and burning of fossil fuels. Heavy metal immobilization using amendments is a simple and rapid method for the reduction of heavy metal pollution. One way of the assessment of contaminated soils is sequential extraction procedure. Sequential extraction of heavy metals in soils is an appropriate way to determine soil metal forms including soluble, exchangeable, carbonate, oxides of iron and manganese, and the residual. Its results are valuable in prediction of bioavailability, leaching rate and elements transformation in contaminated agricultural soils.

Materials and Methods The objective of this study was to synthesize magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) stabilized with sodium dodecyl sulfate (SDS) and to investigate the effect of its different percentages (0, 1, 2.5, 5, and 10%) on the different fractions of cadmium in soil by sequential extraction method. The nanoparticles were synthesized following the protocol described by Si et al. (19). The investigations were carried out with a loamy sand topsoil. Before use, the soil was air-dried, homogenized and sieved (<2 mm). All experiments were performed in three replications. 200 ml of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ solution (500 mg Cd l^{-1}) was spiked into 100 g soil to artificially increase the total soil Cd concentration by about 1000 mg kg^{-1} . After being air-dried and homogenized again by 2 mm sieving, 2 g of Cd contaminated soil was weighed into each 50 ml centrifuge tube (15 tubes) and 25 ml of suspension with different percentages of stabilized nanoparticles was added. To avoid exposure to oxygen, the procedure was also conducted in the anaerobic chamber and the tubes were tightly capped. To test the change in Cd speciation in soils, the sequential extraction procedure developed by Tessier et al. (22) was employed, before and after the nanoparticle amendment, to quantify the fractions of various operationally defined Cd species. Those soil samples included the untreated soils and the treated soils was centrifuged and supernatant-removed. After being treated with the procedure in each step, the mixture was then centrifuged at 5000g for 10 min. The supernatant was decanted and filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ filter. The filtrate was stored for Cd analysis. The soil residue was retained for the next step.

Results and Discussion The SEM measurements demonstrated that the particle size of nanoparticles was about 40-60 nm. The observation was reasonable given the high carbonate content of the soil. The results showed that the increasing of nanoparticles in soil, significantly led to decreasing of cadmium concentration in soluble and carbonate forms, so that the maximum reduction of the cadmium concentration was related to 10% nanoparticles treatment (80% in soluble form and 28% in carbonate form compared with treatment of zero percent of nanoparticles). The amount of cadmium bound to iron oxide increased with increasing the percentage of nanoparticles, so that bounded to the iron oxide form in 10% treatment reached to three times compared with control treatment. Cadmium concentrations in the exchangeable and residual phases had not extensively variations by changing the amount of nanoparticles. In the treatment of 10% of nanoparticles, mobility and bioavailability of cadmium in soil was also reduced 17%. The distribution of the extracted forms of Cadmium in all treatments was as follows: carbonate > exchangeable > oxide > residual > soluble. By increasing the amount of nanoparticles in the soil, cadmium bioavailability parameter in soil was reduced from 91 percent (in control treatment) to 74 percent. In other words, 17 percent of cadmium stabilized in soil. So, stabilized magnetite nanoparticles could reduce the solubility and bioavailability of cadmium in the soil.

1- Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University

2 And 4- Assistant Professors, Department of Water Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University
(*-Corresponding Author Email: mehdibahrami121@gmail.com)

3- Assistant Professor, Department of Water Sciences, Faculty of Agriculture, Shiraz University

Conclusion In spite of high calcium carbonate in soil (38.25%), carbonate form of Cd was significantly reduced in the nanoparticles treatments. Generally, the nanoparticles ability to cadmium immobilization can be attributed to its ability to cation adsorption and its large specific surface area.

Keywords: Cadmium, Soil Contamination, Sequential Extraction, Nanoparticles

Archive of SID