



دانشگاه گوارن و منابع طبیعی گوات

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و یکم، شماره چهارم، ۱۳۹۳
<http://jwsc.gau.ac.ir>

اثر نانوذرات آهن بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهنی

*فاطمه صبوری^۱، امیر فتوت^۱، علیرضا آستارایی^۲ و رضا خراسانی^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشگاه فردوسی مشهد،

^۲دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۱۲

چکیده

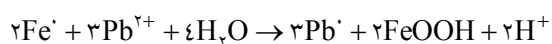
پژوهش‌های اندکی در رابطه با اصلاح خاک‌های آلوده با نانوذرات آهن صورت گرفته است، بنابراین این پژوهش با هدف بررسی کارایی نانوذرات آهن در تثبیت سرب خاک انجام شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو نوع نانوذره آهن (اکسید آهن هماتیت و آهن صفر ظرفیتی) در ۲ سطح (صفر و ۱ درصد) در دو زمان (۳ و ۲۱ روز) و ۳ تکرار به انجام رسید. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار سرب در بخش‌های تبادل و کربناتی به ترتیب از ۳/۶ و ۴۰/۰ درصد در خاک شاهد به ۲/۸ و ۳۴/۳ درصد و افزایش معنی‌دار سرب در بخش‌های آلی و باقی‌مانده خاک از ۱/۶ و ۸/۳ درصد به ۲/۲ و ۱۳/۶ درصد گردید. در خاک تیمار شده با نانوذره هماتیت نیز درصد سرب در بخش باقی‌مانده به طور معنی‌داری افزایش یافت و به ۱۰/۸ درصد رسید، اما سرب بخش اکسیدی کاهش معنی‌داری یافته و از ۴۸/۷ به ۴۴/۵ درصد رسید. مقدار سرب قابل فراهم در خاک نیز با عصاره‌گیر EDTA اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار سرب قابل استخراج با EDTA شد، اما کاربرد نانوذره هماتیت تفاوت معنی‌داری در مقایسه با شاهد ایجاد نکرد. گذشت زمان نیز تفاوت معنی‌داری در فراهمی سرب تیمارهای آهن‌دار ایجاد نکرد، اما موجب افزایش فراهمی سرب در تیمار شاهد شد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات آهن کارایی قابل ملاحظه‌ای برای تثبیت سرب در خاک ندارند.

واژه‌های کلیدی: آهن صفر ظرفیتی، تثبیت، نانوذرات، سرب، هماتیت

*مسئول مکاتبه: f.sabouri1987@gmail.com

مقدمه

سرب یکی از فلزات سنگینی است که به دلیل استفاده طولانی مدت از محصولات سرب‌دار مانند رنگ، بنزین و آفت‌کش‌ها به فراوانی در طبیعت وجود دارد. این عنصر همانند بیش‌تر فلزات سنگین بسیار سمی و غیرقابل تجزیه است و تمایل دارد در بافت‌های زنده تجمع یابد. از این‌رو پژوهشگران به‌طور مداوم تلاش می‌کنند که مکان‌های آلوده به سرب را اصلاح نمایند (کالودجرویس و رایسویک، ۲۰۱۰). یکی از روش‌های مناسب برای پاک‌سازی خاک آلوده به فلزات سنگین، تثبیت است. در واقع تثبیت یک فعالیت اصلاحی است که مجموع مقدار آلاینده‌ها را کاهش نمی‌دهد، بلکه مقدار اجزای متحرک و زیست‌فراهم را کاهش می‌دهد. در این روش تحرک فلزات سنگین در خاک با افزودن ماده‌ای به خاک و طی فرآیندهای جذب، کمپلکس کردن یا رسوب دادن کم می‌شود و به این صورت انتقال آلاینده به آب‌های زیرزمینی و جذب توسط گیاه کاهش می‌یابد (کامپین و همکاران، ۲۰۰۶). آهن از جمله موادی است که توانایی تثبیت عناصر مختلف را در خاک‌های آلوده داراست (کامپین و همکاران، ۲۰۰۶). این عنصر می‌تواند به‌عنوان عامل جاذب عمل کرده و منجر به رسوب و غیرمتحرک کردن آلاینده‌ها شود (فرایند جذب). علاوه بر این آهن صفر ظرفیتی به‌عنوان الکترون‌دهنده موجب تجزیه یا تبدیل آلاینده به فرم‌هایی با سمیت و تحرک کم‌تر می‌گردد (فرایند کاهش). واکنش کاهش سرب توسط آهن صفر ظرفیتی به‌صورت زیر است (کاندی و همکاران، ۲۰۰۸).



با پیشرفت علوم نانو فناوری روش‌های استفاده از عنصر آهن نیز وارد مرحله جدیدی شد و آن به‌کارگیری نانوذرات آهن است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است. مطالعات نشان داده‌اند که نانوذرات آهن دارای ویژگی‌هایی مانند پتانسیل بالا برای کاربردهای مختلف، واکنش‌پذیری زیاد، سودمندی در هزینه‌ها، خصوصیات فیزیکوشیمی ویژه و آلودگی‌زدایی سریع در مقایسه با کاربردهای مرسوم ذرات آهن هستند. به همین دلیل به فراوانی در دفع آلاینده‌های آبی مختلف مانند هیدروکربن‌های هالوژن‌دار، ترکیبات نیتروآروماتیک، نترات و یون‌های فلزی سنگین استفاده شده‌اند (زو و همکاران، ۲۰۱۰؛ شی و همکاران، ۲۰۱۱).

برخی از پژوهشگران تأثیر نانوذرات آهن را در اصلاح خاک‌های آلوده بررسی نموده‌اند. در این رابطه می‌توان به پژوهش لیو و زوا (۲۰۰۷) اشاره نمود که در آن، افزودن نانوذرات فسفات آهن به سه خاک اسیدی، قلیایی و خنثی زیست‌فراهمی سرب را به‌طور معنی‌داری در این خاک‌ها کاهش داد. شفاهی و همکاران (۲۰۱۲) نیز به بررسی کارایی نانو و میکرو ذرات آهن در اصلاح خاک آلوده به فلزات سنگین پرداختند. با این وجود تعداد این مطالعات در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده در محیط آب بسیار اندک است. بنابراین با توجه به این مسأله و نیز اهمیت خاک به‌عنوان نگه‌دارنده مواد غذایی گیاهان و جایگاه ویژه آن در زنجیره غذایی این پژوهش با هدف بررسی استفاده از نانوذرات اکسید و صفر ظرفیتی آهن در اصلاح خاک آلوده به سرب و تأثیر این نانوذرات بر تحرک و توزیع سرب در بخش‌های مختلف خاک انجام گردید.

مواد و روش‌ها

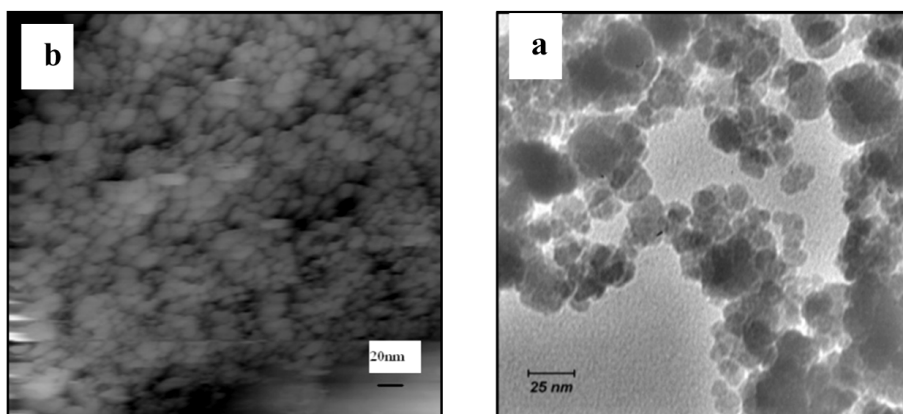
این پژوهش بر پایه طرح کاملاً تصادفی و آرایش فاکتوریل با دو نوع نانوذره آهن شامل نانوذره آهن صفر ظرفیتی و نانوذره اکسید آهن (هماتیت) در ۲ سطح (صفر و ۱ درصد) در دو زمان (۳ و ۲۱ روز) با ۳ تکرار انجام گردید. برای اجرای آزمایش ابتدا خاکی از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری خاک مزرعه دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد انتخاب و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن به روش‌های متداول اندازه‌گیری شد. نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه.

| بافت خاک | pH | هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر) | | ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol _c kg ⁻¹) | | کربن آلی (درصد) | سرب کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) | نیتروژن کل | فسفر قابل استفاده | پتاسیم قابل استفاده |
|----------|-----|-----------------------------------|----|---|-----|-----------------|------------------------------|------------|-------------------|---------------------|
| | | ۱/۲ | ۱۳ | ۱۴/۵ | ۰/۶ | | | | | |
| لوم | ۷/۹ | ۱/۲ | ۱۳ | ۱۴/۵ | ۰/۶ | ۳۹/۱ | ۵۱۸ | ۱۹/۷ | ۱۵۹/۷ | |

برای آلوده‌سازی خاک به سرب در سطح ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از نیترات سرب [Pb(NO₃)₂] استفاده شد. خاک آلوده به مدت ۳ هفته در رطوبت ظرفیت زراعی نگه‌داری و آماده اعمال تیمارهای آهن (نانوذره آهن صفر ظرفیتی و هماتیت) گردید. نانوذرات آهن با ویژگی‌های

عمومی ذکر شده در جدول ۲، به مقدار ۱ درصد وزنی (کامپین و همکاران، ۲۰۰۶؛ شفاعی و همکاران، ۲۰۱۲) به نمونه‌های خاک اضافه گردید. شکل ۱ تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی و نانوذره هماتیت را که در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شده‌اند نشان می‌دهد. خاک آغشته شده به نانوذرات آهن با در نظر گرفتن ۳ تکرار به ظروف ۵۰ گرمی (دارای منافذی برای تبادل هوا) منتقل شده و در شرایط رطوبت ظرفیت زراعی نگهداری شدند. پس از اتمام دوره‌های زمانی (۳ و ۲۱ روز) نمونه‌ها هوا خشک شده و مورد مطالعه قرار گرفتند. لازم به ذکر است برای جلوگیری از اکسید شدن سریع نانوذرات توزین و افزودن آن‌ها به خاک در اتاقک در بسته دارای گاز نیتروژن صورت گرفت. برای بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک از روش عصاره‌گیری پی‌درپی تسیر (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹) که توسط پلیتر و همکاران (۲۰۰۵) اصلاح شده است، استفاده گردید (جدول ۳). علاوه بر این، مقدار قابل دسترس برای گیاه با استفاده از عصاره‌گیر EDTA^۲ (مک‌گرات، ۱۹۹۶) تخمین زده شد. غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی^۳ قرائت گردید. در پایان تجزیه آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار MSTATC انجام شد و تأثیر تیمارهای آزمایشی با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۵ درصد بررسی گردید.



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

- 1- Transmission Electron Microscope
- 2- Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid
- 3- Shimadzu AA-670

فاطمه صبوری و همکاران

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های آهن مورد مطالعه.

| نوع ماده | فرمول شیمیایی | اندازه (نانومتر) | درصد خلوص | کشور سازنده |
|------------------|--------------------------------|------------------|-----------|-------------|
| آهن صفر ظرفیتی | Fe ⁰ | ۵-۵۰ | ۹۹ | ایران |
| اکسید آهن هماتیت | Fe ₂ O ₃ | ۵-۳۰ | ۹۹ | چین |

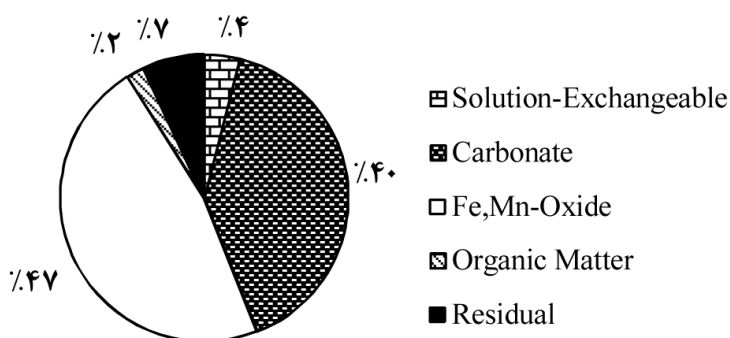
جدول ۳- مراحل عصاره‌گیری پی‌درپی.

| مرحله | شکل شیمیایی | عصاره‌گیر | شرایط آزمایش |
|-------|-------------------|---|--|
| ۱ | محلول و تبادل | ۸ml MgCl ₂ (۱M pH = ۷) | ۱ ساعت تکان دادن، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد |
| ۲ | کربنات | ۸ml NaOAc (۱M pH = ۵) | ۵ ساعت تکان دادن، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد |
| ۳ | اکسید آهن و منگنز | ۲۰ml NH ₄ OH.HCl ۰/۰۴M + ۲۵% HOAc | ۶ ساعت، دما: ۹۶±۳ درجه سانتی‌گراد |
| ۴ | مواد آلی | ۳ml HNO ₃ ۰/۰۲M + ۵ml H ₂ O ₂ ۳۰% (pH = ۲) | ۲ ساعت، دما: ۸۵±۲ درجه سانتی‌گراد |
| ۵ | باقی مانده | ۳ml H ₂ O ₂ ۳۰% | ۳ ساعت، دما: ۸۵±۲ درجه سانتی‌گراد |
| | | ۵ml NH ₄ OAc ۳/۲M + ۲۰% HNO ₃ | ۳۰ دقیقه تکان دادن، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد |
| | | ۷ml HCl ۱۲M + ۲/۳ml HNO ₃ ۱۶M + ۰/۷ml H ₂ O | ۱۶ ساعت، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد |
| | | | ۲ ساعت، دما: <۱۰۰ درجه سانتی‌گراد |

نتایج و بحث

توزیع شیمیایی سرب در خاک: براساس روش عصاره‌گیری تسیر سرب در ۵ بخش تبادل، متصل به کربنات، متصل به اکسید آهن و منگنز، متصل به مواد آلی و باقی مانده قرار دارد. فراهمی فلز در هر یک از این بخش‌ها متفاوت است. سرب موجود در بخش تبادل پویاترین و زیست‌فراهم‌ترین شکل

فلز برای جذب توسط گیاه است و بخش باقی‌مانده که شامل سرب موجود در شبکه بلوری کانی‌هاست غیرفعال‌ترین بخش می‌باشد (یابوت و همکاران، ۲۰۱۰). براساس شکل ۲ توزیع سرب در خاک مورد مطالعه به این ترتیب بود: اکسید آهن و منگنز <کربنات> باقی‌مانده <تبادلی> آلی. بر این مبنای بخش اکسیدی بیش‌ترین سهم نسبی سرب را دارا بوده و کم‌ترین مقدار سرب در بخش‌های تبادلی و آلی قرار داشت. نتایج به‌دست آمده با مشاهده‌های دیگر پژوهشگران مطابقت می‌کند (شفاعی و همکاران، ۲۰۱۲؛ مشعل و همکاران، ۲۰۰۹). در ادامه تأثیر تیمارها و زمان در هر بخش به‌طور جداگانه بحث می‌شود.

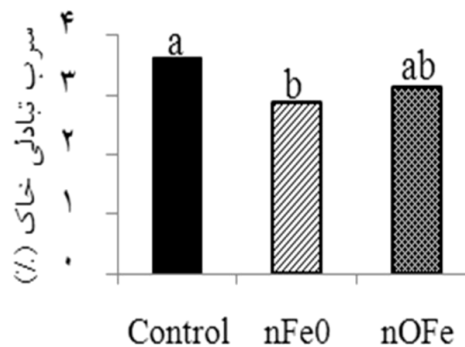


شکل ۲- توزیع شیمیایی سرب در خاک آلوده.

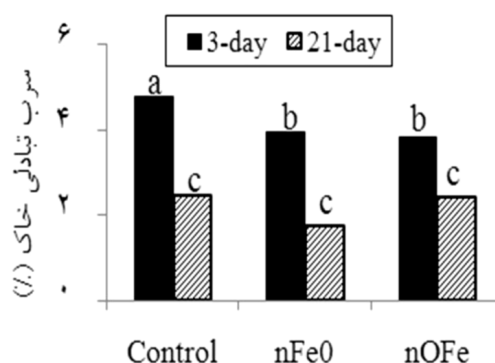
بخش محلول در آب و تبادلی: شکل ۳ مقدار نسبی سرب محلول و تبادلی خاک را تحت تأثیر منابع مختلف آهن نشان می‌دهد. به‌طورکلی ۳/۶ درصد از کل سرب خاک شاهد در این بخش قرار داشت که در تیمار نانوذره آهن صفرظرفیتی به‌طور معنی‌داری کاهش یافته و به ۲/۸ درصد رسید. نانوذره هماتیت نیز مقدار نسبی سرب تبادلی را نسبت به شاهد کاهش داد اما این کاهش از نظر آماری معنی‌دار نبود.

تغییرات مقدار نسبی سرب محلول و تبادلی نیز با گذشت زمان معنی‌دار بود (شکل ۴). مقدار سرب محلول و تبادلی پس از ۲۱ روز در مقایسه با تیمار ۳ روز در تیمارهای شاهد، نانوذره آهن صفرظرفیتی و نانوذره هماتیت کاهش یافت و مقدار آن به‌ترتیب از ۴/۸، ۴/۰ و ۳/۸ به ۲/۵، ۱/۸

و ۲/۵ درصد رسید. اما در مقایسه بین تیمارها اختلاف معنی‌داری در تیمار دوم زمان (۲۱ روز) مشاهده نشد. این نشان می‌دهد که نانوذرات تأثیری در کاهش سرب تبادل‌ناشدند. در مطالعه شفافی و همکاران (۲۰۱۲) کاربرد نانوذرات آهن موجب کاهش درصد سرب تبادل‌ناشد. اما با گذشت زمان از ۱ هفته به ۴ هفته سرب تبادل‌ناشد در تیمار نانوذره اکسید آهن به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. در حالی‌که در خاک تیمار شده با نانوذرات آهن صف‌ظرفیتی تغییر معنی‌داری ایجاد نشد. کانتین و همکاران (۲۰۰۷) نیز نتیجه گرفتند تیمار دو خاک آلوده زراعی و مرتعی با ترکیبات اکسی/هیدروکسیدهای آهن در شرایط هوایی تغییر چشم‌گیری بر مقدار تبادل‌ناشد و قابل دسترس فلزات سنگین ایجاد نکرد. به‌طور اساسی بین جذب فلزات سنگین توسط گیاه با بخش تبادل‌ناشد همبستگی وجود دارد (کریشنامورتی و همکاران، ۱۹۹۵). بنابراین با توجه به تأثیر نداشتن نانوذرات آهن در بخش تبادل‌ناشد می‌توان انتظار داشت که مقدار سرب قابل‌جذب توسط گیاه نیز تغییری نکند. هر چند در مطالعه انجام شده توسط کامپین و همکاران (۲۰۰۶) این رابطه برقرار نبود و با وجود کاهش مس و روی تبادل‌ناشد در خاک تیمار شده با ذرات آهن، مقدار این عناصر در ریشه و ساقه گیاه نسبت به خاک تیمار نشده افزایش یافت، که پژوهشگر دلیل آن را بهبود توسعه سیستم ریشه عنوان نمود. از طرف دیگر بیان کرد که تثبیت موجب کاهش فراهمی عناصر غذایی هم‌چون کلسیم شده و بنابراین جذب رقابتی مس افزایش یافته است.



شکل ۳- تأثیر منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش محلول و تبادل‌ناشد خاک. Control (بدون آهن)، nFe⁰ (نانوذره آهن صف‌ظرفیتی) و nOFe (نانوذره اکسید آهن هماتیت).

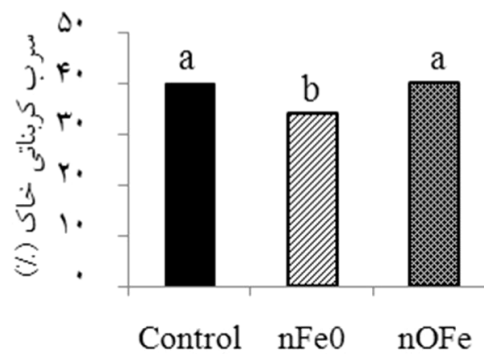


شکل ۴- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش محلول و تبادل خاک.

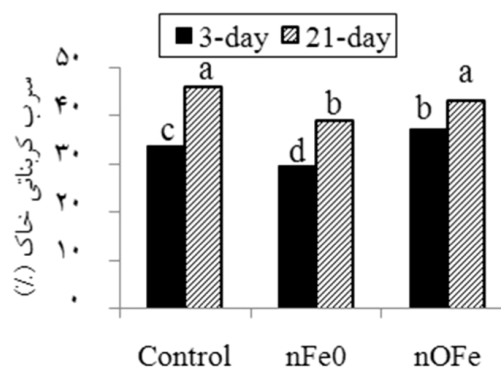
بخش کربنات خاک: در این مطالعه ۳۹/۹ درصد از کل سرب خاک در بخش کربناتی قرار داشت (شکل ۵). سرب از جمله عناصری است که گرایش فراوانی به واکنش با کربنات کلسیم از خود نشان می‌دهد (ایلرا و همکاران، ۲۰۰۰؛ کاباتا- پندیاس و پندیاس، ۲۰۰۱). به همین دلیل مقدار نسبی سرب در بخش کربناتی به‌ویژه در خاک‌های با pH بالا زیاد است. شکل ۵ نشان می‌دهد با افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی مقدار سرب به‌طور معنی‌داری کاهش یافت و به ۳۴/۳ درصد رسید، اما نانوذره هماتیت کاهش معنی‌داری در مقدار نسبی سرب کربناتی ایجاد نکرد. کاهش به‌وجود آمده در تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی ممکن است ناشی از هیدرولیز آهن صفر و در نتیجه کاهش شدید pH در مجاورت این ذرات باشد که موجب انحلال بخشی از فاز کربناته شده است. برون و همکاران (۲۰۰۳) و لیو و زوا (۲۰۰۷) در مطالعات جداگانه‌ای نشان دادند کاربرد آهن موجب کاهش سرب در بخش کربناتی خاک می‌شود. هر چند در برخی مطالعات استفاده از آهن نتایج معکوسی نیز ایجاد کرد (کامپین و همکاران، ۲۰۰۶؛ شفاعی و همکاران، ۲۰۱۲). باید توجه داشت که سرب کربناتی به نسبت ناپایدار است و در اثر کاهش pH می‌تواند به آسانی متحرک و قابل دسترس شود (برون و همکاران، ۲۰۰۳؛ یابوت و همکاران، ۲۰۱۰). با توجه به نتایج، به‌نظر می‌رسد در مورد بخش کربناتی قبل از آن‌که سائز آهن مهم باشد ترکیب آن مهم است. چرا که دو تیمار آهن با وجود اندازه‌های برابر (نانو) نتایج متفاوتی را ایجاد کردند. این موضوع در قسمت EDTA بحث می‌شود.

بررسی اثرات متقابل زمان و منابع آهن نیز نشان داد با گذشت زمان سهم نسبی سرب در تمامی تیمارها به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۶). کم‌ترین مقدار سرب در زمان اول و تیمار نانوذره

آهن صفر ظرفیتی معادل ۲۹/۶ درصد تعیین شد که با گذشت زمان به ۳۹/۰ درصد رسید. بیشترین مقدار سرب هم مربوط به زمان دوم و تیمارهای نانوذره هماتیت و شاهد بود که با یکدیگر اختلاف معنی‌داری نداشته و مقادیرشان به ترتیب معادل ۴۳/۱ و ۴۵/۸ درصد بود. شفافی و همکاران (۲۰۱۲) نیز در بررسی اثر نانوذرات و میکروذرات آهن در تثبیت سرب به نتایج مشابهی دست یافتند. مقدار زیاد کربنات کلسیم در خاک آهکی می‌تواند موجب تغییر در پایداری سرب خاک شود، به گونه‌ای که بخشی از سرب به صورت کربنات سرب رسوب کند (برون و همکاران، ۲۰۰۳). در نتایج برتی و سونینگهام (۱۹۹۷) نیز وقتی که سیمان پورتلند (دارای کربنات کلسیم زیاد) به خاکی با سرب فراوان اضافه شد، مقدار سرب پیونده شده با کربنات کلسیم در طول عصاره‌گیری پی‌درپی افزایش یافت.

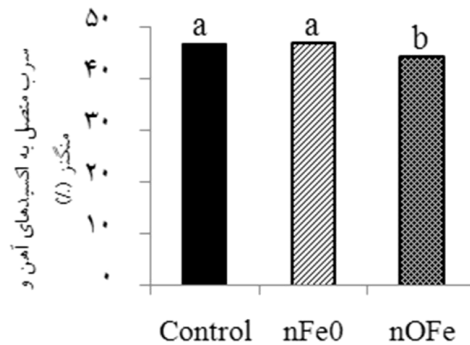


شکل ۵- تأثیر منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش کربنات خاک.

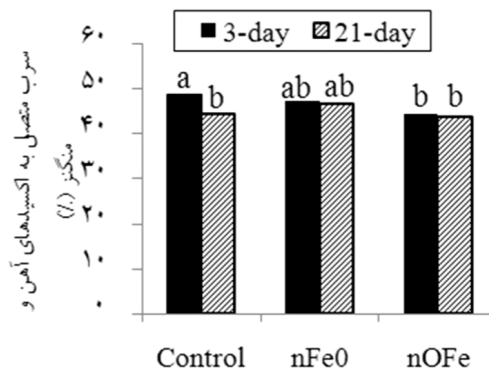


شکل ۶- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش کربناتی خاک.

بخش اکسیدهای آهن و منگنز خاک: شکل ۷ اثر پودرهای آهن را بر مقدار نسبی سرب بخش اکسیدهای آهن و منگنز نشان می‌دهد. براساس پژوهش‌های دانشمندان جذب سطحی به اکسیدهای آهن و منگنز به‌عنوان مهم‌ترین پروسه نگه‌داری سرب در خاک مطرح است (ایلرا و همکاران، ۲۰۰۰). در مطالعه حاضر نیز ۶/۶ درصد از کل سرب خاک شاهد در بخش اکسیدهای آهن و منگنز قرار داشت. نتایج آزمایش نشان داد که افزودن نانوذره آهن صفرظرفیتی تأثیر معنی‌داری بر جذب سرب توسط اکسیدهای آهن و منگنز خاک نداشت، اما در تیمار نانوذره هماتیت مقدار سرب به‌طور معنی‌داری کاهش یافته و از ۶/۶ به ۴/۲ درصد رسید. احتمالاً یکی از دلایل این کاهش تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن نانوذره هماتیت (pH نانوذره معادل ۴/۱) بود. چرا که pH بر روی حلالیت کانی‌های هیدروکسید فلزی اثر می‌گذارد و با کاهش pH حلالیت این کانی‌ها افزایش می‌یابد (یابوت و همکاران، ۲۰۱۰). خان‌اچوبیرا و سینها (۱۹۸۸) گزارش کردند که با کاهش pH مقدار جذب سطحی مس به اکسیدهای آهن و منگنز به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. البته مقدار کاهش در این مطالعه بسیار کم است (از ۶/۶ درصد به ۴/۲ درصد). بنابراین این‌طور هم می‌توان نتیجه گرفت که اصولاً تغییر فاحشی صورت نگرفته است و ترکیب و اندازه آهن تأثیر شایانی در سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز نداشته‌اند. در مطالعات سایر پژوهشگران با توجه به شرایط آزمایش نتایج مختلفی به‌دست آمد. به‌طور مثال در پژوهش‌های برون و همکاران (۲۰۰۳) با افزودن کمپوست دارای آهن فراوان مقدار سرب در بخش اکسید آهن و منگنز افزایش یافت، در حالی که کامپین و همکاران (۲۰۰۶) مشاهده کردند که افزودن آهن صفرظرفیتی موجب کاهش آرسنیک در این بخش شد. هر چند دلیلی برای این رخداد بیان نکردند. تأثیر زمان بر توزیع سرب اکسیدهای آهن و منگنز خاک در تیمارهای آهن صفرظرفیتی و هماتیت معنی‌دار نبود. در حالی که در تیمار شاهد با گذشت زمان مقدار نسبی سرب اکسیدهای آهن و منگنز به طرز معنی‌داری کاهش یافت و مقدار آن از ۸/۷ به ۴/۵ درصد رسید (شکل ۸). در مطالعه لیو و زوا (۲۰۰۷) در یک خاک آهکی، مقدار سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با گذر زمان تغییر چندانی نداشت، در حالی که شفافی و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند طی یک ماه مقدار سرب اکسیدی در خاک تیمار شده با نانوذرات اکسید آهن به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (از ۴/۷ درصد به ۳۳/۲ درصد)، اما نانوذرات آهن صفرظرفیتی تغییر معنی‌داری ایجاد نکردند.



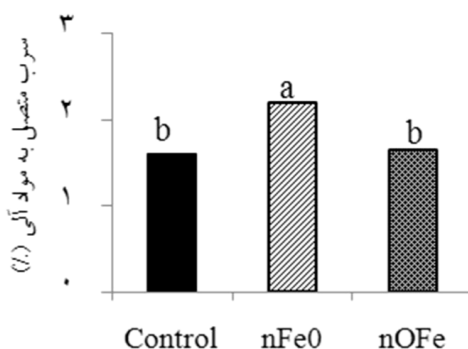
شکل ۷- تأثیر منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش اکسید آهن و منگنز خاک.



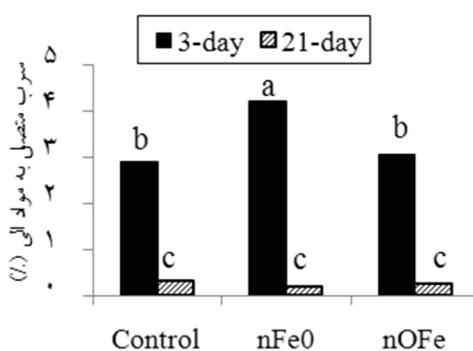
شکل ۸- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش اکسید آهن و منگنز خاک.

بخش آلی خاک: به‌طور کلی ۱/۶ درصد از کل سرب خاک شاهد در بخش آلی قرار داشت که در تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طرز معنی‌داری افزایش یافته و به ۲/۲ درصد رسید. اما حضور نانوذره هماتیت تأثیر معنی‌داری بر جذب سرب توسط مواد آلی خاک نداشت (شکل ۹). نتایج مطالعات نشان داده‌اند مواد آلی ظرفیت نگه‌داری عنصر را در خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های سه‌تایی رس، فلز و ماده آلی افزایش می‌دهند (آریاس و همکاران، ۲۰۰۲). برون و همکاران (۲۰۰۳) هم بیان کردند که کاربرد جامدات زیستی و کمپوست زیست‌فراهمی سرب را در خاک کاهش داد.

با توجه به شکل ۱۰ مقدار نسبی سرب در تمام تیمارها به طرز معنی‌داری کاهش یافت. مقدار سرب در زمان اول برای تیمارهای شاهد، نانوذره آهن صفرظرفیتی و نانوذره هماتیت به ترتیب برابر ۲/۹، ۴/۲ و ۳/۱ بود که در زمان دوم به ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۲ درصد رسید. با توجه به کاهش مشاهده شده سرب از بخش آلی خاک جدا شده و به سایر بخش‌ها منتقل شده است. شفاعی و همکاران (۲۰۱۲) در نتایج خود تغییرات پویای اجزای آلی خاک را مسبب این پدیده دانستند. تجزیه یا تشکیل کمپلکس‌های فلز با ماده آلی ممکن است بر جذب و رهاسازی فلزات توسط اجزای خاک تأثیر بگذارد و این رخداد بر غلظت نسبی سایر شکل‌های شیمیایی تأثیرگذار است (رجایی و همکاران، ۲۰۰۸).



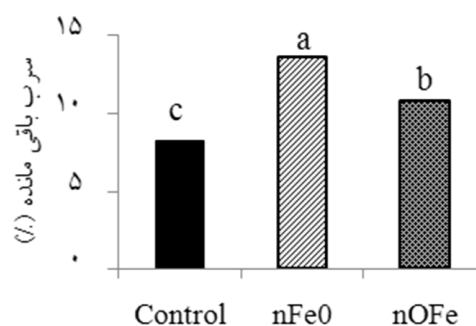
شکل ۹- تأثیر منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش آلی خاک.



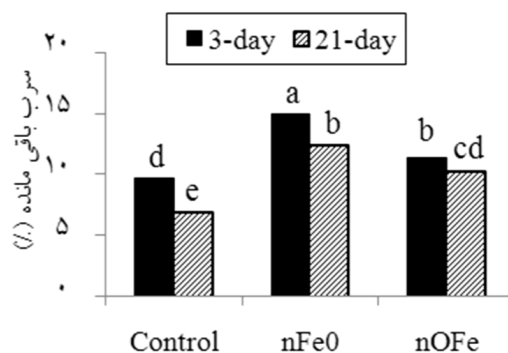
شکل ۱۰- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش آلی خاک.

بخش باقی مانده خاک: افزودن پودرهای آهن موجب تغییر مقدار نسبی سرب بخش باقی مانده نسبت به شاهد شد (شکل ۱۱). مقدار نسبی سرب در بخش باقی مانده خاک به طور متوسط ۸/۳ درصد بود که در تیمار نانوذره آهن صفرظرفیتی و نانوذره هماتیت به ترتیب به ۱۳/۶ و ۱۰/۸ درصد افزایش یافت. فلزات بخش باقی مانده به طور اساسی در شبکه کریستالی کانی‌ها قرار دارند و در شرایط طبیعی غیرقابل دسترس هستند (یابوت و همکاران، ۲۰۱۰). نتایج لیو و زوا (۲۰۰۷) نشان داد که افزودن نانوذرات فسفات آهن به سه خاک اسیدی، خنثی و آهکی موجب کاهش سرب کربناتی و افزایش سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و سرب باقی مانده خاک می‌شود.

بررسی اثر زمان بر توزیع سرب بخش باقی مانده خاک در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مقدار نسبی سرب در زمان اول در تیمارهای شاهد، نانوذره آهن صفرظرفیتی و نانوذره هماتیت به ترتیب برابر با ۹/۷، ۱۴/۹ و ۱۱/۳ درصد بود که با گذشت زمان به مقادیر ۶/۸، ۱۲/۳ و ۱۰/۲ درصد کاهش یافت. هر چند این کاهش در تیمار نانوذره هماتیت معنی‌دار نبود. شفعاوی و همکاران (۲۰۱۲) نیز در مطالعات خود مشاهده کردند که با گذشت زمان سرب بخش باقی مانده در تمامی تیمارها تا حدی کاهش یافت، اما این کاهش از نظر آماری معنی‌دار نبود. مقدار غلظت کل سرب (عصاره‌گیری با تیزاب سلطانی) در تیمارها تقریباً با هم برابر بود. بنابراین مقدار (میلی‌گرم بر کیلوگرم) تیمارها نیز قابل مقایسه با یکدیگر می‌باشد. با توجه به این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن به طور قابل ملاحظه‌ای سرب باقی مانده را افزایش ندادند.



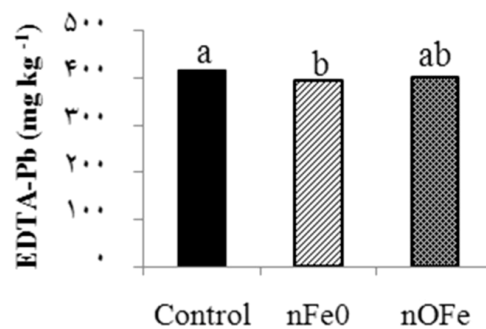
شکل ۱۱- تأثیر منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش باقی مانده خاک.



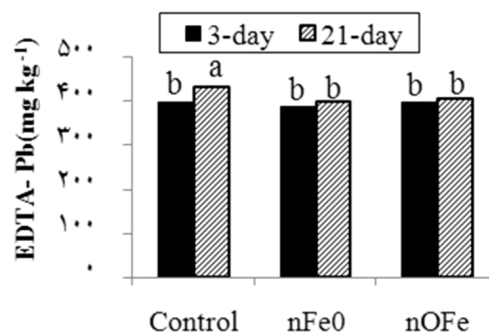
شکل ۱۲- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر مقدار نسبی سرب در بخش باقی مانده خاک.

سرب قابل استخراج با EDTA (Pb-EDTA): با توجه به شکل ۱۳ مقدار Pb-EDTA در تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طور معنی داری کاهش یافت و مقدار آن از ۴۱۶/۱ میلی گرم در کیلوگرم در تیمار شاهد به ۳۹۳/۴ میلی گرم در کیلوگرم رسید. نانوذره هماتیت نیز مقدار Pb-EDTA را کاهش داد ولی این کاهش از نظر آماری معنی دار نبود. احتمالاً یکی از دلایل کارایی کم تر نانوذره هماتیت نسبت به آهن صفر ظرفیتی این است که هماتیت بدون توان ظرفیتی برای کاهیده کردن یون دوظرفیتی سرب است و فقط از طریق جذب سرب بر سطح خود موجب کاهش تحرک آن می شود (ژانگ و لی، ۲۰۰۷). نتایج علیحدخت و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در دفع کروم آب مؤثرتر از نانوذرات اکسید آهن ماگنتایت هستند. علاوه بر این تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن نانوذره اکسید آهن نیز می تواند موجب حلالیت سرب و در نتیجه افزایش فراهمی آن در خاک باشد (شفاعی و همکاران، ۲۰۱۲). در بررسی اثر زمان تغییر معنی داری در تیمارهای نانوذره هماتیت و نانوذره آهن صفر ظرفیتی مشاهده نشد (شکل ۱۴). شفاعی و همکاران (۲۰۱۲) نیز در پژوهش‌های خود نشان دادند در خاک تیمار شده با نانوذرات و میکروذرات آهن مقدار سرب قابل استخراج با DTPA در بازه زمانی ۱ تا ۴ هفته تغییر معنی داری نداشت. هر چند در این پژوهش با گذشت زمان مقدار Pb-EDTA در تیمار شاهد به طور معنی داری افزایش یافت و مقدار آن از ۳۹۹/۰ میلی گرم در کیلوگرم به ۴۳۳/۰ میلی گرم در کیلوگرم رسید. شاید بتوان گفت رطوبت افزوده شده به خاک در طول آزمایش موجب این تغییر شده است، چرا که رطوبت به عنوان عاملی مهم در توزیع

مجدد فلزات سنگین خاک مطرح است (کانتین و همکاران، ۲۰۰۷). البته عوامل دیگری نیز می‌توانند موجب تغییر در توزیع فلزات موجود در خاک شوند. به‌عنوان مثال مطالعه وو و همکاران (۲۰۰۶) نشان داد حضور باکتری‌ها در خاک موجب افزایش روی قابل استخراج با DTPA می‌گردد. با توجه به شکل‌های ۴، ۸، ۱۰ و ۱۲ با گذشت زمان سرب بخش‌های تبدلی، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده کاسته شده است، در حالی که طبق شکل ۶، سرب با گذشت زمان در بخش کربناتی افزایش یافته است، پس احتمالاً با گذشت زمان EDTA از بخش کربناتی گرفته شده و بنابراین افزایش یافته است. ذکر این نکته نیز لازم است که در برخی مطالعات برای استخراج بخش کربناتی از EDTA استفاده می‌کنند (وان‌هالوبوس و همکاران، ۲۰۰۵).



شکل ۱۳- تأثیر منابع آهن بر سرب قابل استخراج با EDTA.



شکل ۱۴- اثر متقابل زمان و منابع آهن بر سرب قابل استخراج با EDTA.

با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه به ویژه در مورد نانوذره هماتیت به نظر می‌رسد حضور آهن تأثیر قابل ملاحظه‌ای در تغییر فراهمی و تحرک سرب خاک نداشته است. در حالی که براساس پژوهش‌های دانشمندان آهن به عنوان ماده‌ای مؤثر در تثبیت و کاهش تحرک سرب خاک مطرح است (ساو و همکاران، ۲۰۰۰؛ اندیس و همکاران، ۲۰۱۰) و وقتی اندازه آن تا حد نانو کاهش می‌یابد با توجه به این که نسبت سطح به حجم و واکنش‌پذیری آن زیاد می‌شود کارایی آن تا حد زیادی افزایش می‌یابد (علیدخت و همکاران، ۲۰۱۱). این نشان می‌دهد در خاک عواملی موجب شده‌اند که آهن نتواند به طور مؤثری با سرب وارد واکنش شده و مقدار فراهمی آن را کاهش دهد. شاید یک عامل کربنات کلسیم خاک باشد. چرا که کلسیم یک کاتیون بسیار مهم در محیط است و با فلزات سنگین برای مکان‌های جذب موجود در سطح فعال اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی رقابت می‌کند (هو و همکاران، ۲۰۰۸). از آنجایی که خاک مورد مطالعه آهنی است دارای مقادیر زیادی کاتیون کلسیم می‌باشد و این کلسیم می‌تواند بر سطح اکسیدی آهن قرار گرفته و مانع از جذب سطحی سرب شده باشد. برون و همکاران (۲۰۰۳) در مطالعات خود نشان دادند که افزودن آهن به خاک زیست‌فراهمی سرب را افزایش داد. علاوه بر این مطالعه شفافی و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد کارایی نانوذره آهن صفرظرفیتی در تثبیت سرب کم‌تر از میکروذره آهن صفرظرفیتی بود. او بیان نمود به دلیل پیچیده بودن سیستم خاک در مقایسه با محیط آبی که منجر به انجام واکنش‌های بیش‌تر ترکیبات نانو با ذرات خاک شده است، نانوذرات به سرعت خواص نانومتری خود را از دست داده و به همین دلیل کارایی آن‌ها کم‌تر از میکروذرات آهن صفرظرفیتی بوده است. با توجه به این که مطالعات نانوذرات در خاک بسیار اندک است باید با پژوهش‌های بیش‌تر عوامل محدودکننده تأثیرگذار در کارایی نانوذرات مشخص شوند.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان داد که کاربرد نانوذره آهن صفرظرفیتی موجب کاهش سرب در بخش تبادل و کربناتی و افزایش آن در بخش باقی‌مانده شد و قابلیت فراهمی سرب خاک را به طور معنی‌داری کاهش داد، گرچه مقدار کاهش چندان زیاد نبود. اما نانوذره هماتیت تغییر معنی‌داری در فراهمی سرب ایجاد نکرد. بررسی اثر زمان نیز نشان داد که مقدار سرب عصاره‌گیری شده با EDTA با گذشت زمان در تیمار شاهد به طور معنی‌داری افزایش یافت. از آنجایی که با گذشت زمان

مقدار سرب در تمامی بخش‌ها (تبادلی، اکسید آهن و منگنز، آلی و باقی‌مانده) کاهش یافته و فقط بخش کربناتی افزایش یافته بود پس احتمالاً با گذشت زمان EDTA از بخش کربناتی گرفته شده و بنابراین افزایش یافته است. علاوه بر این ذکر این نکته نیز لازم است که در منابع مختلف از EDTA برای استخراج بخش کربناتی استفاده می‌شود. با وجود کارایی زیاد نانوذرات در اصلاح آب، مقدار تأثیر آن‌ها در خاک مورد مطالعه چندان زیاد نبود. به نظر می‌رسد که شرایط و عوامل پیچیده موجود در خاک مانع از اثرگذاری نانوذرات آهن در خاک باشد.

منابع

1. Alidokht, L., Khataee, A.R., Reyhanitabar, A., and Oustan, S. 2011. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe⁰ nanoparticles in aqueous solution. *Desalination*. 270: 105-110.
2. Arias, M., Barral, M.T., and Mejuto, J.C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*. 48: 10. 1081-1088.
3. Berti, W.R., and Cunningham, S.D. 1997. In-place inactivation of Pb in Pb contaminated soils. *Environmental Science and Technology*. 31: 1359-1364.
4. Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J.G., and Xue, Q. 2003. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil. *J. Environ. Qual.* 32: 100-108.
5. Contin, M., Mondiny, C., Leita, L., and De Nobili, M. 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydro) oxides by redox cycles. *Geoderma*. 140: 164-175.
6. Cundy, A.B., Hopkinson, L., and Whitby, R.L.D. 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*. 400: 42-51.
7. Hou, M., Wan, H., Liu, T., Fan, Y., Liu, X., and Wang, X. 2008. The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84: 170-175.
8. Illera, V., Walter, I., Souza, P., and Cala, V. 2000. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*. 255: 29-44.
9. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 2001. Trace elements in soil and plant CRC press, Boca Raton, London New York, Washington. 432p.
10. Kaludjerovic-Radoicic, T., and Raicevic, S. 2010. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Engin. J.* 160: 503-510.

11. Khanna-Chopra, R., and Sinha, S.K. 1988. What limits the yield of pulses? Plant process of plant type, P 68-278. In: Sinha, S.K., P.V. Sane, S.E. Bhargara and P.R. Agrawal (eds.), Proceeding of the international Congress of plant Physiology, Society for plant Physiology and Biochemistry, New Dehli, India.
12. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Vanrees, K.C.J., Kozak, L.M., and Rostad, H.P.W. 1995. A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 26: 2857-2867.
13. Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., and Maurice, C. 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil. *Environmental Pollution*. 144: 62-69.
14. Liu, R., and Zhao, D. 2007. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*. 41: 2491-2502.
15. Mashal, K., Al-Qinna, M., and Ali, Y. 2009. Spatial distribution and environmental implications of lead and zinc in urban soils and street dusts samples in Al-Hashimeyeh Municipality. *Jordan J. Mech. Ind. Engin*. 2: 141-150.
16. McGrath, D. 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment*. 178: 37-44.
17. Peltier, E., Dahl, A., and Gaillard, J. 2005. Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environmental Science and Technology*. 39: 311-316.
18. Rajaie, M., Karimian, N., and Yasrebi, J. 2008. Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfat. *Geoderma*. 144: 344-351.
19. Sauve, S., Martinez, C.E., McBride, M., and Hendershot, W. 2000. Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 64: 2. 595-599.
20. Shafaei, Sh., Fotovat, A., and Khorsni, R. 2012. Effect of nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on heavy metals availability in a calcareous soil. *J. Water Soil*. 26: 3. 586-596. (In Persian)
21. Shi, L., Zhang, X., and Chen, Z. 2011. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*. 45: 886-892.
22. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry*. 51: 844-851.
23. Van Hullebusch, E.D., Utomo, S., Zandvoort, H.M., and Lens, P.N.L. 2005. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta*. 65: 2. 549-558.

24. Wu, S.C., Luo, Y.M., Cheung, K.C., and Wong, M.H. 2006. Influence of bacteria on Pb and Zn speciation, mobility and bioavailability in soil: A laboratory study. *Environmental Pollution*. 144: 765-773.
25. Xenidis, A., Stouraiti, Ch., and Papassiopi, N. 2010. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron. *J. Hazardous Materials*. 177: 929-937.
26. Yobouet, Y.A., Adouby, K., Trokourey, A., and Yao, B. 2010. Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *Inter. J. Engin. Sci. Technol.* 2: 5. 802-812.
27. Zang, W.X., and Li, X.Q. 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles-A study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HRXPS). *J. Phys. Chem. C*. 111: 19. 6939-6946.
28. Zhou, T., Li, Y., and Lim, T. 2010. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: Comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism. *Separation and Purification Technology*. 76: 206-214.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 21(4), 2014
<http://jwsc.gau.ac.ir>

The effect of iron nanoparticles on chemical distribution of lead in a calcareous soil

***F. Sabouri¹, A. Fotovat², A.R. Astarai² and R. Khorasani²**

¹M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Ferdowsi University of Mashhad,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Ferdowsi University of Mashhad

Received: 01/16/2013; Accepted: 11/03/2013

Abstract

There are few reports about application of iron nano particles in remediation of contaminated soil. Thus, this study was conducted and focused on evaluation of iron nano particles efficiency for fixation of Pb^{2+} in soil. This experiment was carried out in the factorial experiment with completely randomized design with two types of iron nano particles including zero-valent iron and iron oxide (Fe_2O_3) with two times (3, 21 day) in three replications. Results from a sequential extraction showed that zero-valent iron nano particles (nZVI) significantly decreased water soluble/exchangeable Pb^{2+} and carbonate form from 3.6% and 40.0% in the untreated soil to 2.8% and 34.3% and concomitantly increased Pb^{2+} residual and organic matter form from 8.3% and 1.6% to 13.6% and 2.2%, respectively. In the presence of iron oxide nanoparticles, Pb^{2+} residual form significantly increased, whereas Pb^{2+} bounded with Mn/Fe oxide decreased from 48.7% to 44.5%. The extraction with EDTA was used to quantify the Pb availability in soil. Results showed that EDTA extractable Pb^{2+} significantly decreased in soil treated with nZVI, whereas, there is no significant difference between the nano iron oxide and untreated soil treatments. Moreover, in untreated soil Pb^{2+} -EDTA increased significantly with time, while in case of other treatments it was not significant. Generally, it seems that the application of iron nanoparticle had not effective role in stabilization of lead in studied soil.

Keywords: Nanoparticles, Stabilization, Zero-valent iron, Lead, Hematite

* Corresponding Author; Email: f.sabouri1987@gmail.com