



محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

غیرمتحرک سازی سرب در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسیدهای آهن

سولماز بی‌دست^{۱*}، احمد گلچین^۲، احمد بایوردی^۳، عباسعلی زمانی^۴

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۲ استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۳ استادیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان شرقی، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، خسرشهر،

ایران

^۴ دانشیار گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

یافتن اصلاح‌کننده مناسب و اختصاصی برای کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک، از جمله چالش‌هایی است که پژوهش‌گران محیط زیست امروزه با آن مواجه هستند. امروزه فناوری نانو بطور گسترده‌ای برای پاک‌سازی محیط زیست از فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد. لذا پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر نانوذرات اکسید آهن بر قابلیت دسترسی سرب خاک انجام گرفت. بدین منظور نانو اکسیدهای هماتیت، گوتیت و مگنتیت در سه سطح صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی به نمونه‌های یک خاک دارای آلودگی متوسط به سرب اضافه گردیدند. نتایج نشان داد که کاربرد جاذب‌ها باعث کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در خاک گردید. همچنین نتایج نشان داد که تأثیر نوع و مقدار جاذب بر مقدار سرب قابل استخراج با DTPA معنی‌دار بود، به طوری که با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها، غلظت قابل دسترس سرب کاهش یافت و کمترین غلظت آن در خاک، از کاربرد ۰/۵ درصد جاذب‌ها به دست آمد. کاربرد نانو جاذب مگنتیت، غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در خاک را بیشتر از سایر جاذب‌ها کاهش داد و گوتیت و هماتیت به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. میزان کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی مگنتیت، گوتیت و هماتیت به ترتیب برابر با ۳۷/۸، ۲۶/۴ و ۱۸ درصد بدست آمد.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، غیر متحرک کردن فلزات سنگین، اکسیدهای آهن

مقدمه

در دهه‌های اخیر ورود بی‌رویه فلزات سنگین به محیط زیست، موجب آلودگی آب و خاک شده است. وجود فلزات سنگین در آب و خاک سبب جذب آن‌ها توسط گیاهان و ورود این عناصر به زنجیره غذایی انسان و حیوان شده و ایجاد بیماری‌های مزمن و حاد می‌کنند. از جمله فلزات سنگین که باعث آلودگی خاک‌های کشاورزی می‌شود و برای گیاه قابل جذب می‌باشد، می‌توان به سرب اشاره کرد (Lin et al., 2012). سرب یکی از عناصر سنگین است که توسط منابع مختلف به محیط زیست آزاد می‌شود، خوردن یا استنشاق آن برای انسان و حیوانات سمی است. بنابراین با توجه به اثرات مضر این فلز، پالایش محیط زیست از آن امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش غیرمتحرک کردن شیمیایی می‌تواند تحرک فلزات سنگین و قابلیت دسترسی آنها را با اتصال این فلزات به مواد دیگر یا تغییر شکل شیمیایی آنها کاهش دهد، و به طور گسترده برای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mahar et al., 2015). از جمله ترکیبات مهمی که در دهه‌های اخیر برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین به کار می‌رود، می‌توان به نانوذرات اکسیدهای فلزی اشاره نمود. نانوذرات اغلب دارای سطح ویژه بالا و خواص منحصر به فرد هستند که زمینه را برای استفاده از آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مهیا می‌کند (Dickinson and Scott, 2010). نانو اکسیدهای آهن از ظرفیت جذب بالایی برای فلزات سنگین برخوردارند، بنابراین کاربرد آن‌ها می‌تواند با کاهش فراهمی فلزات سنگین در خاک موجبات رشد بیشتر گیاه را فراهم آورد. گیمینز او همکاران (۲۰۰۷) تأثیر هماتیت، گوتیت و مگنتیت طبیعی را بر جذب As(III) و As(V) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد، فرایند جذب توسط سه اکسید آهن در مدت کمتر از ۲ روز به تعادل رسید و سینتیک جذب برای گوتیت و مگنتیت سریع‌تر از هماتیت بود. حافظ و یوسف (۲۰۱۲)

* ایمیل نویسنده مسئول: solmazbidast@yahoo.com

¹ Giménez



نیز توسط آزمایش‌های پیمان‌های تأثیر نانوذرات هماتیت را بر جذب مس، روی، کبالت، نیکل و آنیون کروم سه‌ظرفیتی از محلول‌های آبی را بررسی کردند و مشاهده نمودند که این نانوذرات پس از ۱۵ دقیقه تماس با آنیون کروم ۹۵٪ آن را جذب نمود. صبوری و همکاران (۱۳۹۲) پژوهشی با هدف بررسی کارایی نانوذرات آهن در تثبیت سرب در یک خاک آهنی انجام دادند. نتایج آنان نشان داد کاربرد نانوذره آهن صفرظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار سرب قابل استخراج با EDTA شد، اما کاربرد نانوذره هماتیت تفاوت معنی‌داری در مقایسه با شاهد ایجاد نکرد. استفاده از اکسیدهای آهن در مقیاس نانو می‌تواند از جمله راه‌کارهای نوین در پالایش خاک‌های آلوده باشد، ولی تاکنون کارایی نانو اکسیدهای مختلف آهن در غیرمتحرک کردن سرب در خاک مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی نانو اکسیدهای مختلف آهن در کاهش تحرک سرب انجام شد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از مزرعه‌ای به وسعت ۵ هکتار و از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری در منطقه انگوران شهرستان دندی در پاییز سال ۱۳۹۷ تهیه شد. منطقه دندی، واقع در ۹۰ کیلومتری غرب استان زنجان از مناطق غنی و دارای پراکندگی فراوان معادن سرب و روی کشور است، که عملیات استخراج، تغلیظ و حمل و نقل مواد معدنی در آن به شدت انجام می‌گیرد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از گذراندن شدن از الک ۲ میلی متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل pH در عصاره گل اشباع، EC در عصاره اشباع، بافت به روش هیدرومتر با روش‌های معمول در موسسه‌ی تحقیقات خاک و آب (علی‌احیائی و بهبهانی‌زاده، ۱۳۷۲)، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (Page et al., 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، CEC (Bower, 1966) و سرب قابل جذب با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت سرب کل با روش هضم توسط اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) تعیین گردیدند. نمونه‌های ۳ کیلوگرمی خاک آلوده به گلدان‌ها منتقل گردیدند. سپس نانوذرات گوتیت، هماتیت و مگنتیت در سه سطح صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی به خاک آلوده اضافه و همگن گردیدند. سپس نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات اکسیدهای آهن به مدت سه ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه در محیط گلخانه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. پس از گذشت سه ماه از خوابانیدن نمونه‌های تیمار شده و هوا خشک کردن آنها، غلظت سرب قابل دسترس توسط DTPA در نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. تحلیل‌های آماری داده‌های بدست آمده از آزمایش توسط نرم افزار SAS و بصورت یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. فاکتورهای آزمایشی شامل نوع (هماتیت، گوتیت و مگنتیت) و مقدار جاذب (صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی) بودند که در سه تکرار اعمال گردیدند. مقایسه میانگین‌های تیمارها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول (۱) ارائه گردیده است. نتایج حاصل از تجزیه خاک نشان می‌دهد که بافت خاک مورد مطالعه رسی لومی، مقدار کربن آلی آن ۰/۵ درصد و غلظت سرب قابل استخراج با DTPA و کل بترتیب برابر با ۴۳/۲ و ۳۹۱/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

بافت خاک	pH	EC (dS/m)	CEC Cmolc/Kg	کربن آلی معدلات کلسیم درصد	نیتروژن	فسفر	غلظت سرب قابل	غلظت سرب
							استخراج با DTPA	کل
رسی لومی	۷/۳۶	۰/۹۷	۱۵	۰/۵	۱۲/۷۵	۱۸/۷۵	۴۳/۲	۳۹۱/۱۵

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA:

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۲).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات اکسید آهن باعث کاهش معنی‌دار غلظت سرب قابل استخراج با DTPA شد (جدول ۳). با افزایش مقدار جاذب‌ها از سطح ۰/۲۵ به ۰/۵ درصد، میزان کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA، افزایش یافت. نانوذرات به دلیل دارا بودن سطح ویژه و مکان‌های تبادل یونی زیاد، واکنش‌پذیری زیاد، کارایی بالا در غیرمتحرک کردن سرب دارند (Dickinson and Scott, 2010; Shen et al., 2009). کارایی جاذب‌ها در کاهش سرب قابل استخراج با DTPA بدین ترتیب بود: مگنتیت < گوتیت < هماتیت. بیشترین غلظت سرب قابل دسترس مربوط به تیمار شاهد (بدون جاذب) و کمترین غلظت آن مربوط به تیمار مگنتیت ۰/۵ درصد بود (شکل ۱).

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
نوع جاذب	۲	۵۵/۲**
مقدار جاذب	۲	۳۹۸/۹**
نوع و مقدار جاذب	۴	۱۸/۱*
ضرب تغییرات	۱۸	۵/۲۹

** و *: به ترتیب معنی‌دار در سطح پنج درصد و سطح یک درصد.

با توجه به مطالعات گیرالدو^۲ و همکاران (۲۰۱۳)، ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) می‌تواند به دلیل جاذبه‌های الکترواستاتیک بین یون‌های فلزات سنگین و مکان‌های جذب با بار منفی باشد. مگنتیت اغلب بصورت غیر استوکیومتری عمل می‌کند و هم کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی مانند Al، Zn، Mn، Ni، Cu، Cr، Co، Cd، Pb می‌توانند جایگزین آهن موجود در ساختار مگنتیت شوند (Sidhu et al., 1978, 1980; Sidhu, 1988; Cornell and Giovanoli, 1989; Schwertmann and Cornell, 1991; Cornell and Schwertmann, 1996; Gillot et al., 1999).

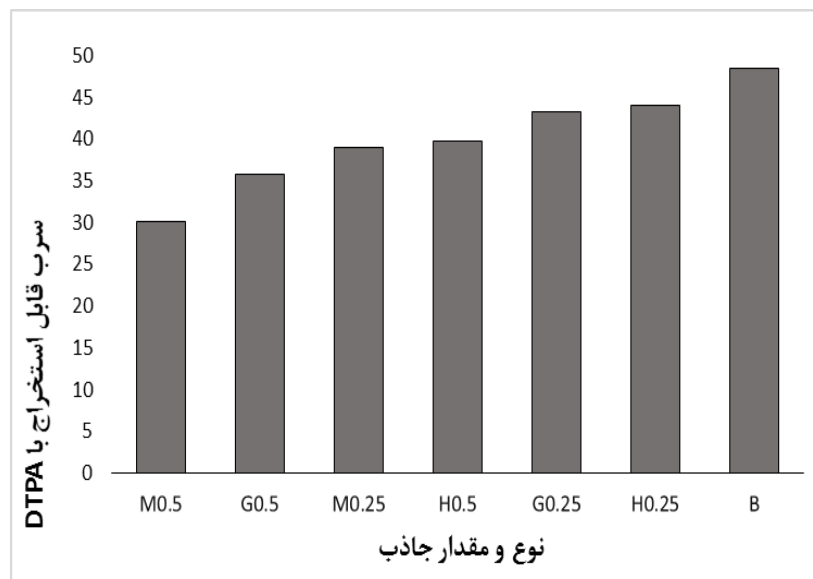
جدول ۳- مقایسه میانگین‌های اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

عامل	سطوح	غلظت سرب قابل استخراج با DTPA
هماتیت	۰	۴۸/۵۱ ^a
	۰/۲۵	۴۴ ^b
	۰/۵	۳۹/۷۶ ^{cd}
گوتیت	۰	۴۸/۵۱ ^a
	۰/۲۵	۴۳/۲۳ ^{bc}
	۰/۵	۳۵/۷۰ ^d
مگنتیت	۰	۴۸/۵۱ ^a
	۰/۲۵	۳۹/۰۵ ^{cd}
	۰/۵	۳۰/۱۳ ^e

میانگین‌های دارای حروف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

² Giraldo

میزان کاهش سرب قابل استخراج با DTPA، با کاربرد مقدار ۰/۲۵ درصد نانوذرات هماتیت، گوتیت و مگنتیت به ترتیب ۹/۳، ۱۰/۸ و ۱۹/۵ درصد، با کاربرد مقدار ۰/۵ درصد جاذب‌ها به ترتیب ۱۸، ۲۶/۴ و ۳۷/۸ درصد بود. با توجه به نتایج، نانوذرات هماتیت کارایی کمتری نسبت به مگنتیت و گوتیت در غیر متحرک کردن سرب داشت. شفاعی و همکاران (۱۳۹۰) بیان کردند دلیل عدم کارایی نانوذرات هماتیت در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین، می‌تواند تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن این نانوذره باشد که موجب حلالیت فلزات سنگین و در نتیجه افزایش فراهمی آنها در خاک می‌شود. صبوری و همکاران (۱۳۹۲) نیز طی پژوهشی که انجام دادند، نشان دادند نانوذرات هماتیت در تثبیت سرب خاک کارایی نداشتند. تثبیت فلزات توسط گوتیت به‌طور عمده مربوط به نفوذ فلز به شبکه ساختاری گوتیت و تشکیل رسوبات فلزی روی سطح گوتیت می‌باشد (Salami and Adekola, 2002). گوتیت در سطح خود دارای گروه عاملی اکسیژن دار (S-OH) می‌باشد، بهمین دلیل در pH های خنثی (۶/۹) دارای بار سطحی خنثی، در pH های پایین دارای بار مثبت و در pH های بالا دارای بار منفی هست. حضور مکان‌های پروتونه زیاد باعث افزایش رقابت بین یون‌های فلزی و یون‌های H⁺ می‌شود. در نتیجه در pH های پایین ممکن است جذب یون‌های فلزی کاهش یابد. اما با افزایش pH به دلیل کاهش یون‌های H⁺، تعداد مکان‌های دارای بار مثبت روی گوتیت کاهش می‌یابد که این امر منجر به افزایش جذب یون‌های فلزی می‌گردد. چون خاک مورد مطالعه دارای pH ۷/۲ بود، بنابراین کاهش مکان‌های پروتونه و ایجاد بار منفی در سطح گوتیت در این pH امکان جذب کاتیون‌های فلزی و از جمله سرب را فراهم می‌آورد.



شکل ۱. تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

B: شاهد، M: مگنتیت، H: هماتیت، G: گوتیت

نتیجه‌گیری

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که کاربرد نانوجاذب‌های اکسید آهن غلظت سرب قابل استخراج با DTPA خاک را کاهش داد و با افزایش مقدار جاذب، غلظت آن کاهش یافت. همچنین نتایج نشان داد که نانوذره مگنتیت کارایی بالاتری در غیر متحرک کردن سرب خاک داشت، به‌طوری که کاربرد نانوذره مگنتیت در سطح ۰/۵ درصد مقدار سرب قابل استخراج با DTPA را ۳۷ درصد کاهش داد. لذا از این نانوذره می‌توان برای اصلاح خاک‌های آلوده به سرب استفاده نمود.



منابع

- علی احيائي، م. و بهبهانی‌زاده، ع.ا. ۱۳۷۲. شرح روش‌های تجزیه شیمیایی خاک، مؤسسه خاک و آب، جلد اول، نشریه شماره ۸۹۳. صبورى، ف.، فتوت، ا.، آستارایی، ع. و خراسانی، ر.، ۱۳۹۲. اثر نانوذرات آهن بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهکی، نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک جلد بیست و یکم، شماره چهارم، ۹۹-۱۱۸.
- شفاعي، ش.، فتوت، ا.، خراسانی، ر. ۱۳۹۰. مقایسه تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسیدهای آهن بر فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۶، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۳۹۱، ۵۸۶-۵۹۶.
- Bower, C.A. and Hatcher, J.T. 1966. Simultaneous determination surface area and cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30:527-527.
- Cornell, R., Giovanoli, R. 1989. Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media *Clays and Clay Minerals* 37:65-70.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides*. VCH, Weinheim.
- Dickinson, M., Scott, T.B. 2010. the application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent *Journal of Hazardous Materials* 178:171-179.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite *Journal of Hazardous Materials* 141:575-580.
- Gillot, B., Thiebaut, D., Laarj, M. 1999. Synthesis of stoichiometric cadmium substituted magnetites and formation by oxidation of solid solutions of cadmium ferrite and γ -iron oxide *Thermochemica acta* 342:167-174.
- Giraldo, L., Erto, A., Moreno-Piraján, J.C. 2013. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization *Adsorption* 19:465-474.
- Hafez, H., Yousef, H. 2012. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), and Zn (II) metal ions from aqueous solutions.
- Lin, L., Zhou, W., Dai, H., Cao, F., Zhang, G., Wu, F. 2012. Selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice *Journal of Hazardous Materials* 235:343-351.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper 1. *Soil Science Society of America Journal*. 42(3), 421-428.
- Mahar, A., Ping, W., Ronghua, L., Zhang, Z. 2015. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review *Pedosphere* 25:555-568.
- Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.*
- Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc, Soil Science of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.*
- Salami, N., Adekola, F. 2002 A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 16:1-7.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M. 1991. *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH, Weinheim.
- Shen, Y., Tang, J., Nie, Z., Wang, Y., Ren, Y., Zuo, L. 2009. Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification *Separation and Purification Technology* 68:312-319.
- Sidhu, P. 1988. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite *Clays and Clay Minerals* 36:31-38.
- Sidhu, P., Gilkes, R., Posner, A. 1978. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 40:429-435.
- Sidhu, P., Gilkes, R., Posner, A. 1980. The Behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn, and Cr in Magnetite during Alteration to Maghemite and Hematite 1 *Soil Science Society of America Journal* 44:135-138.
- Sposito, G., Lund, L., Chang, A., 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid Phases 1. *Soil Science Society of America Journal* 46(2), 260-264.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Immobilization of Pb in contaminated soils using iron oxide nanoparticles

Bidast^{*1}, S., Golchin², A., Baybordi, A.³, Zamani A.⁴

¹ PhD Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

² Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

³ Assistant Prof., Soil and Water Research Department, East Azerbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Tabriz, Iran

⁴ Associate prof. Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract

Finding an appropriate modifier to reduce the mobility of heavy metals in soil is one of the challenges faced by environmental researches. Today, nanotechnology is widely used to clean the environment from heavy metals. Thus, an experiment was conducted to assess the effects of iron oxide nanoparticles on the availability of lead in a contaminated soil. Nanoparticles of magnetite, hematite and goethite were applied to samples of a heavy metal contaminated soil at the levels of 0, 0.25 and 0.5% w/w and the samples were incubated in the greenhouse at a moisture of field capacity and temperature of 25 °C for three months. Then, the concentration of DTPA extractable Pb was measured in the treated samples. The results showed that application of nanoparticles of iron oxides reduced the concentration of DTPA extractable Pb. The results also showed that the type and application rate of iron oxide had significant effects on DTPA extractable Pb. The concentration of extractable Pb decreased as the application rate of iron oxides increased and the nanoparticles of magnetite were more effective in reducing the concentration extractable Pb than the nanoparticles of other iron oxides. Reduction in the concentration of extractable Pb due to the application of nanoparticles of magnetite, goethite and hematite at the rate of 0.5% were respectively 37.8, 26.4 and 18%.

Keywords: heavy metals, immobilization of heavy metals, iron oxides

* Corresponding author, Email: solmazbidast@yahoo.com