تاثیر نانوذرات آهن صفرظرفیتی بر توزیع شیمیایی نیکل و کادمیوم در یک خاک آهکی

شادی شفاعی[1]، امیر فتوت[2]، رضا خراسانی[3]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، 2و3- عضو هیات علمی گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد

shadi_shafaei@yahoo.com

چکیده:

به منظور تثبیت نیکل و کادمیوم در خاک آهکی توسط پودرهای آهن صفرظرفیتی نانومتر و میکرومتر، آزمایشی با غلظت‌های صفر و 2 درصد آهن و زمان‌های یک، دو و چهار هفته به انجام رسید. نتایج عصاره‌گیری پی‌درپی نشان داد تاثیر هر دو تیمار آهن بر توزیع فلزات تقریبا یکسان است. اما بر اساس نتایج عصاره‌گیری با DTPA، در تیمار آهن میکرومتر بیش‌ترین کارایی تثبیت نیکل و کادمیوم و به ترتیب با 28 و 32 درصد کاهش به‌دست آمد. هم‌چنین تاثیر زمان فقط بر کاهش فراهمی نیکل معنی‌دار بود. به‌طورکلی کارایی آهن میکرومتر در کاهش فراهمی نیکل و کادمیوم بیش‌تر بود و تعیین کارایی نانوذرات آهن در پاک‌سازی خاک نیاز به مطالعات تکمیلی دارد.

کلمات کلیدی: تثبیت، کادمیوم، نانوذرات آهن صفرظرفیتی، نیکل.

مقدمه:

امروزه یکی از روش‌های اقتصادی پاک‌سازی فلزات سنگین خاک ناپویا کردن آن‌ها در خاک است. در این روش‌ها پویایی عناصر سنگین در خاک با افزودن ماده‌ای به خاک و طی فرآیندهای جذب، کمپلکس کردن یا رسوب دادن کم می‌شود و ترکیبات آلاینده به فرم غیرقابل دسترس برای گیاه تبدیل می‌شوند (کامپینی و همکاران، 2006). از جمله موادی که برای اصلاح خاک‌های آلوده استفاده می‌شوند پودرهای آهن صفرظرفیتی هستند (کامپینی و همکاران، 2006؛ واتانابه و همکاران، 2009) این پودرها اثر سمی بر فعالیت میکروارگانیسم‌ها نداشته (کامپینی و همکاران، 2006) و توانایی تجزیه یا تثبیت تعداد بسیار زیادی از آلاینده‌های آلی و معدنی را دارند و به همین علت برای پاک‌سازی محیط‌زیست پیشنهاد می‌شوند (ژانگ، 2003). هم‌چنین مشخص شده است نانوذرات آهن صفرظرفیتی برای تغییر شکل و از بین بردن سمیت فلزات سنگین مناسب‌تر از ترکیباتی هستند که به همین منظور در گذشته استفاده شده‌اند (ژانگ و لی، 2006). محققین مذکور با مشاهده نانوذرات آهن صفرظرفیتی با اشعه ایکس (HR-XPS) نشان دادند این ذرات دارای ساختمان هسته-پوسته هستند. هسته دارای مقدار زیادی آهن صفرظرفیتی است و توانایی انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش با آلاینده‌ها را دارد و پوسته در اثر اکسید شدن آهن صفرظرفیتی بیش‌تر دارای اکسی-هیدروکسیدهای آهن است. آهن صفرظرفیتی در واکنش با فلزات سنگین به همراه سطح ویژه و واکنش پذیری زیاد نانوذرات آهن صفرظرفیتی (ژانگ، 2003) منجر به افزایش کارایی این ذرات در حذف یا کاهش فلزات سنگین از محیط می‌شود.

با این وجود بیش‌تر مطالعات انجام گرفته بر روی پاک‌سازی فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی در محیط‌های آبی صورت گرفته است در صورتی‌که نانوذرات آهن صفرظرفیتی پتانسیل حذف یا کاهش آلاینده‌ها در خاک و رسوبات را نیز دارند (زو و ژائو، 2007). بنابراین با توجه به گسترش روزافزون کاربردهای زیست محیطی نانوفناوری و ضرورت پاک‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، این تحقیق با اهداف (1) بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر

سنگین ذکر شده در خاک تیمارشده با پودرهای آهن؛ و (2) بررسی ارتباط میان غلظت قابل استفاده توسط گیاه در عصاره‌گیری تک مرحله‌ای و چند مرحله‌ای انجام شد.

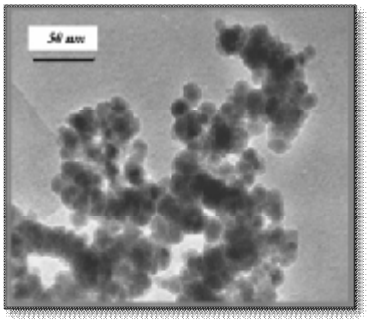
مواد و روش‌ها

به منظور انجام این مطالعه آزمایشی بر پایه طرح کاملا تصادفی با آرایش فاکتوریل با 2 تیمار نانوپودر آهن صفرظرفیتی و آهن صفرظرفیتی میکرومتر در غلظت‌های صفر و 2 درصد آهن و سه زمان 1، 2 و 4 هفته به انجام رسید. جدول (1) برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را پیش از آزمایش و شکل (1) تصویر نانوپودر آهن صفرظرفیتی مورد استفاده که با میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM[1]) تهیه شده است را نشان می‌دهد (شکرریز و همکاران،2010).

جدول 1- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایش

ویژگی	واحد اندازه‌گیری	مقدار	
بافت	ـــــ	لوم شنی	
pH (آب1:2خاک)	ـــــ	7/52	
EC (آب1:2خاک)	$dS.m^{-1}$	2/32	
ماده آلی	٪	0/53	
آهک	٪	14/80	
نیکل	$mg.kg^{-1}$	* 0/40	** 47/80
کادمیوم	$mg.kg^{-1}$	*0/06	** 1/00

* عصاره گیری با DTPA، ** عصاره گیری با تیزاب سلطانی (Aqua Regia)



شکل 1- تصویر TEM نانوپودرآهن صفرظرفیتی

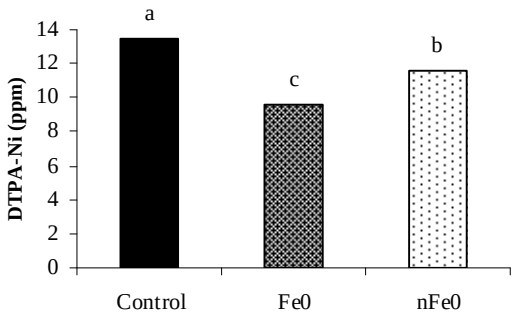
خاک آزمایش با استفاده از محلول حاوی نمک نیتراتی عناصر نیکل و کادمیوم به ترتیب با غلظت 300و 5 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک آلوده گردید و به منظور ایجاد شرایط مناسب برای واکنش خاک با عناصر سنگین به مدت دو هفته در حد رطوبت ظرفیت زراعی (معادل 22 درصد وزنی خاک آزمایش) در گلخانه نگهداری و سپس آماده اعمال تیمارهای آهن شد. در تمام مدت آزمایش تیمارها در رطوبت ظرفیت زراعی نگهداری و پس از اتمام هر دوره زمانی نمونه‌های خاک هوا خشک و برای آنالیزهای شیمیایی آماده شدند. شکل قابل استفاده برای گیاه نیکل و کادمیوم با استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA استخراج شد (لیندزی و نورول، 1978). به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در بخش‌های محلول و تبادلی، ماده آلی، کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده خاک از روش عصاره‌گیری پی‌درپی (تسیر و همکاران، 1979) استفاده شد و غلظت عناصر سنگین توسط دستگاه جذب اتمی مدل (Shimadzu AA-670) تعیین شد. در خاتمه کلیه داده‌ها با استفاده از نرم افزار MSTAT-C تجزیه آماری و تاثیر تیمارهای آزمایشی با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان 5 درصد بررسی شد.

نتایج و بحث

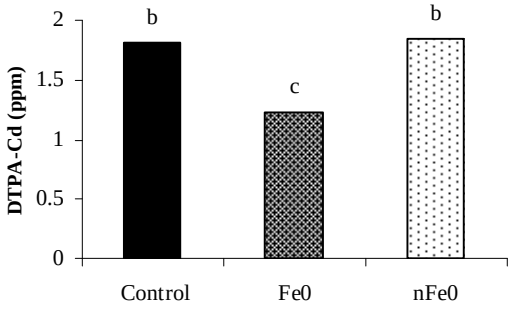
نتایج جداسازی شکل‌های شیمیایی نیکل نشان داد این فلز بیش‌تر در بخش اکسیدهای آهن و منگنز قرار داشت. این رخداد ممکن است ناشی از تمایل نیکل برای اتصال به اکسیدهای آهن باشد (کاباتاپندیاس و پندیاس، 2001). حضور

[1] Transmission Electron Microscope

پودرهای آهن تاثیر معنی‌داری بر نیکل بخش‌های محلول و تبادلی و آلی نداشت اما با تغییر در مقدار نیکل سایر بخش‌ها فراهمی آن را تغییر داد. در خاک شاهد 63 درصد از نیکل در بخش اکسیدهای آهن و منگنز، 21درصد در بخش کربناتی خاک و 9درصد در باقیمانده قرار داشت. با افزودن پودرهای آهن میکرومتر و نانومتر به ترتیب سهم نسبی نیکل در بخش اکسیدهای آهن و منگنز به 68 و 71 درصد و در باقیمانده به 14 و 13 درصد افزایش معنی‌دار نسبت به شاهد یافت و در مقابل از سهم نیکل کربناتی نیز به طور معنی‌داری کاسته شد (به ترتیب به 12 درصد و 9 درصد رسید) و با توجه به این‌که فراهمی فلزات در بخش‌های کربناتی و اکسیدهای آهن و منگنز کم و تابع ویژگی‌های خاک است و فلز بخش باقیمانده نیز فراهمی بسیار ناچیزی برای گیاه دارد (لی و شومن، 1997)، می‌توان نتیجه گرفت به‌طورکلی تیمارهای آهن صفرظرفیتی فراهمی نیکل برای گیاه را کاهش داده‌اند و رها شدن دوباره نیکل نیز به انحلال اکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد؛ این نتایج با مقدار نیکل عصاره‌گیری شده توسط DTPA نیز تا حدودی مطابقت می‌کند. مقدار DTPA-Ni اگرچه در هر دو تیمار آهن کاهش یافت اما این کاهش در تیمار آهن میکرومتر به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از نانومتر بود و به نظر می‌رسد نیکل در تیمار نانوذرات آهن فراهمی بیش‌تری برای گیاه داشته‌است (شکل 2).



شکل 2- تاثیر منابع آهن بر نیکل قابل استخراج با DTPA



شکل 3- تاثیر منابع آهن بر کادمیوم قابل استخراج با DTPA

Fe0 (آهن صفرظرفیتی میکرومتر)، nFe0 (نانوذرات آهن صفرظرفیتی)

هم‌چنین بیش‌ترین مقدار نسبی کادمیوم در بخش محلول و تبادلی بود. خانلری و جلالی (2008) نشان دادند در خاک آهکی سهم عمده‌ای از کادمیوم در بخش تبادلی و کربنات قرار دارد. مقدار کادمیوم خاک شاهد در بخش محلول و تبادلی 35 درصد، در بخش کربنات 34 درصد و در اکسیدهای آهن و منگنز 19 درصد بود. تیمارهای آهن صفرظرفیتی میکرومتر و نانومتر هر دو بدون داشتن اختلاف معنی‌دار با یکدیگر با کاهش کادمیوم محلول و تبادلی نسبت به شاهد میزان زیست فراهمی کادمیوم را کاهش معنی‌دار و به دنبال آن مقدار نسبی کادمیوم را در بخش‌های اکسیدهای آهن و منگنز افزایش معنی‌دار دادند. کادمیوم بخش کربنات نیز به مقدار ناچیزی افزایش یافت اما معنی‌دار نبود. سهم نسبی کادمیوم تبادلی در اثر تیمارهای آهن میکرومتر و نانومتر به 26 درصد کاهش و در اکسیدهای آهن و منگنز به 25 درصد افزایش یافت. واتانابه (2009) نیز نشان داد افزودن آهن صفرظرفیتی میکرومتر به خاک شالیزارهای برنج باعث کاهش مقدار کادمیوم تبادلی خاک و هم‌چنین کادمیوم دانه و برگ برنج شد.

نتایج به دست آمده از عصاره‌گیری پی‌درپی با عصاره‌گیری با DTPA هماهنگی کمی نشان داد و با وجودی‌که روند تغییر توزیع شیمیایی کادمیوم در هر دو تیمار آهن صفرظرفیتی یکسان بود اما مقدار DTPA-Cd در این دو تیمار با یکدیگرتفاوت معنی‌دار داشت و از نظر آماری نیز نانوپودرآهن کاهش معنی‌داری در DTPA-Cd نسبت به شاهد ایجاد نکرد (شکل 3). در مطالعه دیگری نیز مشخص شد عصاره‌گیر DTPA شاخص مناسبی برای تعیین مقدار کادمیوم قابل

جذب توسط گیاه نیست (حافظ دربانی، 1381). گذشت زمان بر مقدار DTPA-Ni در تمام تیمارها معنی‌دار بود اما اثر مشخصی بر توزیع شیمیایی نیکل و کادمیوم و همین‌طور DTPA-Cd در خاک نداشت. تانگ و همکاران (2006) بیان کردند توزیع کادمیوم میان اجزای مختلف خاک بلافاصله پس از افزودن به خاک فرایندی سریع و سپس آهسته است؛ به دلیل مرحله توزیع آهسته ممکن است در فاصله زمانی یک ماه تغییرات کادمیوم بخش‌های مختلف در این مطالعه چشم‌گیر نباشد. به طورکلی در این مطالعه نتایج عصاره‌گیری پی‌درپی نشان داد رفتار نیکل و به ویژه کادمیوم در تیمارهای نانوذرات آهن و آهن میکرومتری تقریبا یکسان است اما این همانندی در نتایج DTPA مشاهده نشد. از دلایل احتمالی آن می‌توان به عدم پایداری پیوند نانوپودر آهن با فلزات, تاثیر نانوپودر آهن بر قابلیت عصاره‌گیری و هم‌چنین عدم توانایی عصاره‌گیر DTPA برای استخراج کادمیوم اشاره کرد. با این حال انجام این آزمایش در حضور گیاه به کسب نتایج قاطع‌تری در مورد کاربرد نانوپودرهای آهن صفرظرفیتی در خاک می‌انجامد.

قدردانی

بدین‌وسیله از سرکار خانم دکتر مرضیه شکرریز عضو هیات علمی پژوهشگاه صنعت نفت ایران که تصویر TEM نانوپودر مورد استفاده را در اختیار ما قرار دادند تشکر می‌شود.

منابع

حافظ دربانی، م.ر، 1381. بررسی تاثیر فاضلاب شهری بر فراهمی عناصر سنگین خاک برای گیاه. پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد.

Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Khanlari, Z. V., & Jalali, M. 2008. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd,Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. Archives of Agronomy and Soil Science. 54: 19–32.

Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Anders Lagerkvist, A. and Maurice, C. 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. Environmental Pollution. 144: 62-69.

Li, Z., and Shuman, L.M. 1997. Mobility of Zn, Cd, and Pb in soils as affected by poultry litter extract. II. Redistribution among soil fractions. Environmental Pollution. 95: 227–234.

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.

Shekarriz, M., S. Taghipoor, S., Haji-Aliakbari, F., Soleymani-Jamarani M and Kaveh-Ahangar, 2010. Optimal synthesis and nitrate and mercury removal ability of microemulsion-made iron nanoparticles, International Journal of Nanoparticles. 3: 123-137.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 51: 844-851.

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.

Xu Y. and Zhao D. 2007. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. Water Research. 41:2101–2108.

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.

Zhang W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticles Research. 5:323–332.

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.