

تأثیر نانو آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک بر توزیع شکل‌های مختلف کادمیوم در سه نوع خاک

محدثه سواسری^{۱*} - مصطفی عمادی^۲ - محمدعلی بهمنیار^۳ - پوریا بی پروا^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

چکیده

آلودگی خاک‌ها با فلزات سنگین یکی از مشکلات زیست‌محیطی عمده در جوامع بشری است. در این راستا استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان اصلاح کننده آلودگی‌های محیط زیست مورد توجه محققان می‌باشد. بدین منظور سنتز و تعیین مشخصات نانو آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک (AAS - ZVIN) در شرایط هوایی و ارزیابی تأثیر آن بر قابلیت جذب کادمیوم در خاک و توزیع شکل‌های شیمیایی آن در سه خاک شنی، اسیدی و آهکی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با تیمارهایی شامل کادمیوم در سطوح ۱۵ و ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و AAS - ZVIN در سطوح ۰، ۱، ۵، ۱۰ و ۲ درصد وزنی در سه خاک شنی، اسیدی و آهکی در دو دوره زمانی یک و چهار هفته با سه تکرار انجام شد. توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم با استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای تعیین گردید. نتایج تصاویر SEM، XRD نشان داد که نانو آهن سنتز شده با اسید آسکوربیک به ترتیب دارای اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر، حداکثر پیک در 2θ برابر ۴۴/۸ درجه دارد. نتایج نشان داد که در هر سه خاک شنی، اسیدی و آهکی، کاربرد ۱، ۵، ۱۰ و ۲ درصد وزنی از AAS - ZVIN در هر دو سطح آلودگی ۱۵ و ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار کادمیوم قابل جذب کاهش یافت. با گذشت زمان از یک به چهار هفته با کاربرد AAS - ZVIN تغییرات کادمیوم قابل جذب، روند کاهشی داشت. همچنین نتایج حاصل از عصاره‌گیری دنباله‌ای نشان داد که در هر سه خاک شنی، اسیدی و آهکی با افزایش غلظت AAS - ZVIN از صفر به ۲ درصد وزنی، شکل‌های محلول و تبادل و کربناتی کاهش و شکل‌های متصل به ماده آلی و اکسید آهن و منگنز و باقیمانده کادمیوم افزایش یافت. بنابراین می‌توان بیان داشت کارایی نانو آهن صفر ظرفیتی در کاهش کادمیوم از خاک بالا بوده و می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد در رفع آلودگی این قبیل خاک‌ها معرفی شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، عصاره‌گیری دنباله‌ای، قابل جذب با DTPA

مقدمه

در دهه‌های اخیر ورود فلزات سنگین به محیط زیست، موجب آلودگی شده است. متأسفانه این فلزات به ویژه کادمیوم با نفوذ به آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌تواند وارد بدن انسان شده و ناهنجاری‌های گسترده‌ای را ایجاد نماید. بنابراین حذف کادمیوم از خاک و پساب‌های صنعتی از اهمیت زیادی برخوردار است (۹). در حال حاضر روش‌های زیادی برای حذف و احیای فلزات سنگین از محیط زیست به کار گرفته می‌شود. این روش‌های تصفیه از کارایی

بالایی در حذف و کاهش برخوردار نبوده و همچنین هزینه‌های تصفیه در این روش‌ها بسیار بالاست. جهت استفاده از روش‌های جایگزین و نوین برای کاهش عناصر سنگین تحقیقات زیادی انجام گرفته است. یکی از این روش‌های نوین که تحقیقات بر آن تأکید می‌کند استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی^۵ (ZVIN) است که می‌تواند برخلاف روش‌های سنتی، راه‌حلی کارآمد برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد (۳۸). نانو آهن صفر ظرفیتی در واکنش با فلزات سنگین به واسطه سطح ویژه و واکنش‌پذیری زیاد منجر به افزایش کارایی این ذرات در حذف یا کاهش فلزات سنگین از محیط می‌شود (۸ و ۳۸). بر اساس عصاره‌گیری دنباله‌ای، فلزات در خاک به پنج شکل ژئوشیمیایی تقسیم می‌شوند: محلول و تبادل، متصل به

۱، ۲ و ۳ - به ترتیب فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، استادیار و استاد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

* - نویسنده مسئول: (Email: m.savasari1122@gmail.com)

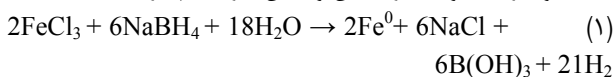
۴ - استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

وزنی از نانو آهن صفر ظرفیتی کاهش معنی‌داری در جزء محلول و تبدالی و پیوند با کربنات‌ها و افزایش جزء باقیمانده سرب و روی در دو نوع خاک اسیدی و آهکی داشته است. همچنین آن‌ها مشاهده کردند تغییر معنی‌داری در توزیع سرب و روی در خاک‌های مختلف بین ۷۲ ساعت و ۱ ماه وجود ندارد. نتایج رجایی و کریمیان (۲۶) نشان داد که شکل‌های شیمیایی آلی و اکسیدهای منگنز و اکسیدهای بی‌شکل کادمیوم در خاک رسی بیشتر از خاک شنی است و در خاک شنی مجموع شکل محلول و تبدالی و شکل کربناتی بیشتر از خاک رسی است که بیان‌گر قابلیت استفاده زیستی بیشتر کادمیوم در خاک شنی نسبت به خاک رسی می‌باشد. خان‌میرزایی و همکاران (۱۷) بیان کردند که در بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم در برخی از خاک‌های استان گلستان، شکل محلول و تبدالی، کمترین (۵/۱ درصد) و شکل کربناتی بیشترین (۴۰ درصد) مقدار کادمیوم را به خود اختصاص داده است. خانلری و جلالی (۱۶) نشان دادند که در خاک‌های آهکی سهم عمده کادمیوم در بخش تبدالی و کربنات قرار دارد. بنابراین به دنبال گسترش روزافزون کاربردهای زیست‌محیطی نانو فناوری و کمبود مطالعات در زمینه پاک‌سازی خاک‌های آلوده با نانو مواد در شرایط اتمسفر و هوازی، این مطالعه به انجام رسید.

مواد و روش‌ها

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک^۱ (AAS - ZVIN)

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید آسکوربیک از طریق احیاء کلرید آهن (FeCl₃) توسط سدیم برو هیدرات در دمای محیط و شرایط هوازی بر اساس واکنش زیر انجام گرفت:



نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با افزودن محلول سدیم بورهیدرات (۰/۱۶ مولار) حل شده در NaOH (۰/۱ مولار) به محلول کلرید آهن و اسید آسکوربیک (۰/۱ مولار) در دمای محیط آزمایشگاه سنتز شد (۳۰).

تعیین ویژگی‌های نانو آهن صفر ظرفیتی

مطالعه ساختار میکروسکوپی و اندازه ذرات آهن صفر ظرفیتی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (Hitachi S2600N, 5.0 kV) - بررسی شد و ساختار بلوری آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips D500 با Ni-filtered Cu (ka) و تابش (λ=1.5406 Å, 40 kV, 30 mA) انجام شده است. آزمایش فرامی کادمیوم از خاک‌ها با AAS - ZVIN به منظور

کربنات‌ها، متصل به اکسید آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و باقیمانده. به طور کلی شکل محلول و تبدالی، یک حالت پویا و قابل دسترس است در حالی که شکل باقیمانده، به عنوان فرم متصل به شبکه کریستالی مواد معدنی و جزء غیرفعال‌ترین شکل، در نظر گرفته می‌شود. فرم متصل به کربنات‌ها، ماده آلی و اکسید آهن و منگنز با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط می‌تواند فعال شوند (۲۵). نتایج امیری نپاوندی و همکاران (۲) نشان می‌دهد حاکی با pH = ۷/۰۷ و بافت رسی بیشترین اثر کاهش غلظت کادمیوم را در اثر کاربرد ۴ درصد وزنی نانو آهن صفر ظرفیتی داشته است. هانایر و همکاران (۱۳) بیان کردند کاربرد ۱ درصد از نانو آهن صفر ظرفیتی در دو خاک، با pH ۶/۹۹ و ۳/۱۹ و دارای بافت سنگین تحرک کادمیوم، مس و روی را کاهش داده است. نتایج آزمایشات فاجاردو و همکاران (۱۰) نشان می‌دهد که کاربرد ۳۴ میلی‌گرم بر گرم خاک از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب ظرفیت تثبیت سرب و روی را به میزان ۲۵ درصد و ۲۰ درصد در خاک‌هایی با بافت لومی رسی شنی افزایش داده است. نتایج مارزوغ و همکاران (۲۲) نشان می‌دهد که حداکثر دامنه ظرفیت جذب سرب و کادمیوم توسط نانو ذرات به ترتیب ۲۵/۹۷ و ۹۳/۴۵ گرم بر کیلوگرم خاک است. لیو و ژو (۲۰) گزارش دادند با استفاده از نانو ذرات فسفات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز، سرب قابل جذب در خاک آهکی، خنثی و اسیدی به ترتیب ۵۶، ۳۰ و ۲۶ درصد است که در خاک آهکی تثبیت سرب بیشتر می‌باشد. شفاعی و همکاران (۳۲) گزارش دادند که غلظت نیکل، کادمیوم و سرب قابل استخراج با DTPA در خاک آهکی تحت تأثیر آهن صفر ظرفیتی نانو نسبت به آهن صفر ظرفیتی میکرو کاهش کمتری داشته است. واتانابه و همکاران (۳۷) بیان داشتند که کاربرد نانو آهن صفر ظرفیتی کاهش معنی‌داری در غلظت کادمیوم برگ و دانه برنج رشد یافته در خاک آلوده به کادمیوم داشت و کاربرد آهن صفر ظرفیتی مقدار کادمیوم پیوند شده با اکسید آهن را افزایش و پیوند شده با اکسید آهن - منگنز و قابل تبادل را در خاک‌های آلوده به کادمیوم کاهش می‌دهد. همچنین آن‌ها نشان دادند که افزودن آهن صفر ظرفیتی میکرو به خاک شالیزار باعث کاهش مقدار کادمیوم تبدالی خاک و همچنین کادمیوم دانه و برگ برنج شده است. شفاعی و همکاران (۳۱) گزارش دادند که تیمارهای آهن صفر ظرفیتی میکرو و نانو هردو بدون داشتن اختلاف معنی‌داری با یکدیگر با کاهش کادمیوم محلول و تبدالی نسبت به شاهد میزان کادمیوم قابل جذب را کاهش و به دنبال آن مقدار نسبی کادمیوم را در بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز افزایش داده‌اند. لیو و ژو (۲۰) دریافتند با استفاده از نانو ذرات فسفات آهن پایدار شده با کربوکسی متیل سلولز به ترتیب ۳۳ تا ۹۳ درصد شکل‌های محلول و تبدالی و کربناتی سرب، کاهش و شکل باقیمانده در سه نوع خاک اسیدی، خنثی و آهکی افزایش می‌یابد. گیل‌داز و همکاران (۱۲) گزارش دادند کاربرد ۲ درصد

1- Ascorbic Acid - Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticle

سنگین به مدت دو هفته در حد رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شده‌اند. مقادیر ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از AAS - ZVIN به خاک‌ها اضافه گردیده و در زمان ۱ و ۴ هفته بعد از افزودن AAS - ZVIN، از خاک‌ها نمونه برداری شده سپس خاک‌ها هوا خشک و برای آنالیز شیمیایی آماده شده‌اند. شکل قابل جذب کادمیوم با استفاده از عصاره‌گیری DTPA استخراج گردید و به منظور بررسی سرنوشت و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم قبل و بعد از اضافه کردن AAS - ZVIN، در بخش‌های محلول و تبادل، ماده آلی، کربناتی، اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای روش تیسر و شامان استفاده شده است (۳۳ و ۳۵) و در نهایت غلظت فلز کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردیده است. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار (Statistix 8) و مقایسه میانگین‌ها بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام گرفت.

تثبیت کادمیوم در سه خاک شنی، اسیدی و آهکی توسط AAS - ZVIN آزمایشی با آرایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه خاک و با دو غلظت آلودگی و چهار غلظت از AAS - ZVIN در دو دوره زمانی با ۳ تکرار انجام شده است. برخی از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی اولیه خاک مانند، بافت به روش هیدرومتری (۱۱)، pH (۲۱)، EC در عصاره گل اشباع (۱۸)، کربن آلی (۱۸)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون (۱۸)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم (۷)، غلظت قابل جذب کادمیوم (۱۹) و غلظت کل کادمیوم، با محلول تیزاب (اسید کلریدریک و اسید نیتریک با نسبت ۱:۳) اندازه‌گیری و توسط جذب اتمی مدل Varian Spectr AA 10 - قرائت شده است که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

۸۰ گرم از سه خاک با استفاده از محلول حاوی نمک نیتراتی کادمیوم به ترتیب با غلظت‌های ۱۵ و ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلوده گردیده‌اند. به منظور ایجاد شرایط مناسب برای واکنش خاک با فلزات

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد آزمایش

Table 1- Some physical and chemical properties of studied soils

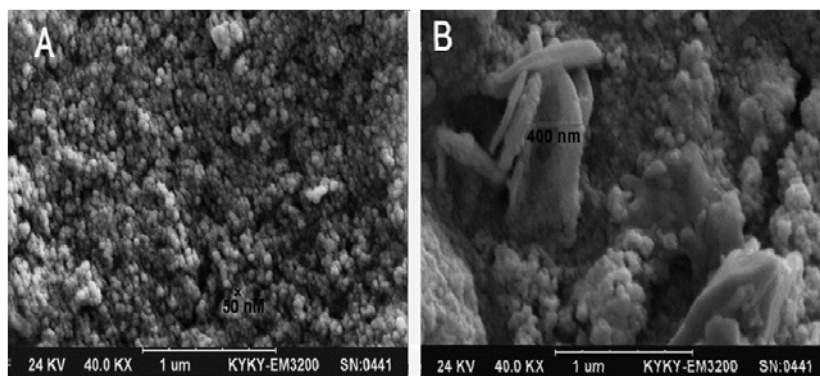
پارامتر (parameter)	واحد (Unit)	خاک شنی (Sandy soil)	خاک اسیدی (Acidic soil)	خاک آهکی (Calcareous soil)
رس (Clay)	%	4.5	21	51
سیلت (Silt)	%	1.5	21	37
شن (Sand)	%	94	58	12
بافت (Texture)	-	sand	Sandy cley loam	clay
pH بی اچ	-	8.1	4.42	7.39
قابلیت هدایت الکتریکی (EC)	(dS m ⁻¹)	1.01	0.81	1.64
کربن آلی (CM)	%	0.11	0.28	0.71
کربنات کلسیم معادل (CaCO ₃)	%	16.00	1.04	26.71
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	(cmol ⁺ kg ⁻¹)	4.78	16.95	22.17
کادمیوم قابل جذب (عصاره‌گیری با دی تی بی ای) Cadmium is absorbed (extraction with DTPA)	(mg kg ⁻¹)	0	0.02	0.02
کادمیوم کل (عصاره‌گیری با تیزاب سلطانی) The total cadmium (extraction with aqua regia)	(mg kg ⁻¹)	1.51	6.13	3.14

نتایج و بحث

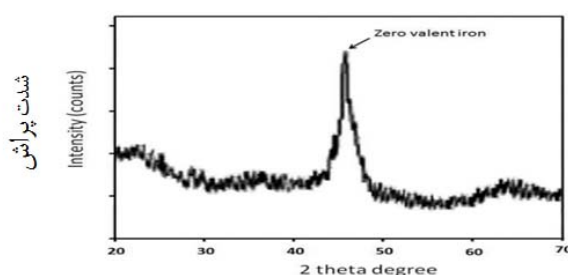
خصوصیات نانو ذرات سنتز شده

تصویر SEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در تصویر نشان داده شده است AAS - ZVIN دارای شکل کروی و ساختار زنجیری و ذرات به طور میانگین دارای اندازه کمتری (۵۰ نانومتر) است. سان و همکاران (۳۴) بیان کردند ذرات نانو آهن صفر ظرفیتی از ده تا صد نانومتر است.

الگوی تصویری XRD نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک در شکل ۲ آمده است. حداکثر پراش ۲θ در ۴۴/۸ درجه می‌باشد. در الگوی XRD نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسیدآسکوربیک هیچ سیگنال قابل مشاهده‌ای برای اکسیدهای آهن (هماتیت و مگنتیت) مشاهده نشده است. ژانگ و همکاران (۴۰) به ترتیب با استفاده از پایدار کننده‌های مختلف مانند کربوکسی متیل سلولز و کائولینایت، آنالیز XRD را با حداکثر پیک ۴۴/۷ = ۲θ نشان داده‌اند که با نتایج این تحقیق نزدیک است.



شکل ۱- تصویر SEM نانو آهن صفر ظرفیتی: A- با اسید آسکوربیک و B- بدون اسید آسکوربیک
Fig.1. the SEM images of A: AAS-ZVIN and B: non-stabilized ZVIN.



درجه ۲ تتا

شکل ۲- الگوی XRD نانو آهن صفر ظرفیتی سنتز شده با اسید آسکوربیک
Fig.2. the XRD pattern of synthesized AAS - ZVIN

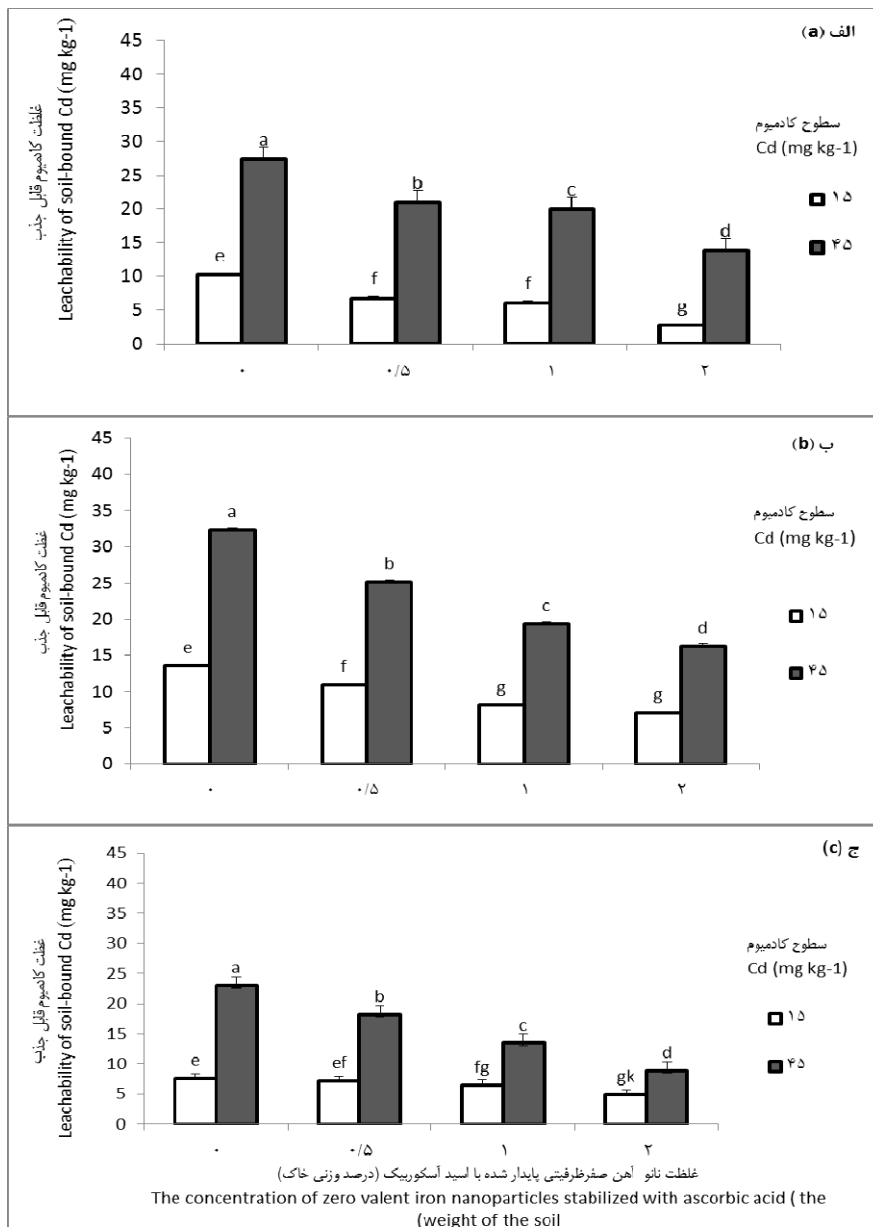
غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، میزان کادمیوم قابل جذب به ترتیب ۲۰/۹۵، ۴۱/۳۹ و ۶۱/۳ درصد کاهش یافته است. در هر سه خاک با افزایش غلظت AAS - ZVIN درصد کاهش کادمیوم قابل جذب افزایش یافت. افزایش غلظت نانو آهن صفر ظرفیتی سبب افزایش سطح نانو آهن صفر ظرفیتی و امکان برخورد بیشتر بین کادمیوم و نانو ذرات می‌شود و در نتیجه درصد کاهش کادمیوم قابل جذب افزایش و فراهمی آن کاهش می‌یابد (۵ و ۱۵). واتانابه و همکاران (۳۷) نشان دادند افزودن نانو آهن صفر ظرفیتی به خاک شالیزارهای برنج باعث کاهش مقدار کادمیوم تبادل‌پذیر خاک و همچنین کادمیوم دانه و برگ برنج شد. با توجه به نتایج، خاک‌های شنی و خاک‌های آهکی به دلیل pH قلبایی بیشتری ظرفیت را برای نگهداری کادمیوم در شکل‌های غیر قابل دسترس نسبت به خاک اسیدی دارند. با افزایش pH خاک مقدار بار منفی سطوح کلئیدها زیاد شده و مکان‌های اضافی برای جذب عناصر سنگین فعال می‌گردد و به این ترتیب مقدار عناصر سنگین در محلول کاهش پیدا می‌کند (۳۹). همچنین گیل‌داز و همکاران (۱۲) بیان کردند که نانو آهن صفر ظرفیتی، میزان pH خاک را افزایش می‌دهد و در نتیجه انتقال عناصر در فرم محلول کمتر می‌شود. با افزایش غلظت آلودگی

تأثیر AAS - ZVIN بر کاهش غلظت کادمیوم قابل جذب از خاک‌های آلوده
اثر متقابل غلظت‌های مختلف AAS - ZVIN و سطوح مختلف آلودگی کادمیوم بر کادمیوم قابل جذب خاک در شکل ۳ آمده است. نتایج نشان داد در هر سه خاک با افزایش هر سه غلظت AAS - ZVIN در هر دو غلظت آلودگی مقدار کادمیوم قابل جذب نسبت به شاهد به مقدار معنی‌داری کاهش یافته است. در خاک شنی با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از AAS - ZVIN در غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، میزان کادمیوم قابل جذب به ترتیب ۳۴/۳۷، ۴۰/۸۴ و ۷۱ درصد و در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، به ترتیب ۲۳/۲۳، ۲۶/۹۶ و ۴۹/۵ درصد کاهش یافته است. در خاک اسیدی در غلظت ۱۵ میلی‌گرم آلودگی، با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از AAS - ZVIN کادمیوم قابل جذب به ترتیب ۱۹/۱۸، ۳۹/۷۰ و ۴۷/۵۲ درصد و در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، به ترتیب ۲۲/۳۳، ۴۰/۱۹ و ۴۹/۴۷ درصد کاهش یافته است. در خاک آهکی در غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از AAS - ZVIN کادمیوم قابل جذب به ترتیب ۵/۹۲، ۱۴/۴۷ و ۳۶/۰۵ درصد و در

خاک‌های اسیدی بیشتر از خاک‌های شنی باشد ولی به علت pH بالا و درصد آهک بالا (جدول ۱)، میزان فراهمی کادمیوم در خاک شنی کمتر و کاهش آن بیشتر از خاک اسیدی باشد. حضور آهک توانسته عناصر سنگین را از حالت محلول به شکل جذب سطحی و کربناتی تبدیل نماید (۳۶).

فراهمی کادمیوم کمتر است. جو و ژو (۱۵) دلیل این امر را تعداد محل‌های محدود جاذب‌ها دانستند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند.

مقدار رس از پارامترهای دیگر است که به عنوان عامل مؤثر در تثبیت عناصر به کار می‌رود. بنابراین انتظار می‌رود با توجه به میزان کم درصد رس و ماده آلی در خاک شنی، کاهش کادمیوم در



شکل ۳- میانگین اثر متقابل غلظت‌های AAS - ZVIN و غلظت‌های آلودگی بر کادمیوم قابل جذب در سه خاک شنی (الف)، اسیدی (ب) و آهکی (ج)

Fig. 3 – Average concentrations of interaction AAS - ZVIN and concentrations of cadmium absorbed in soil pollution: (a) sandy, (b) acidic and (c) calcareous

بر این اساس در خاک شنی اثر مقادیر ZVIN - AAS بر شکل محلول و تبادل، متصل به کربنات‌ها، شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، شکل متصل به مواد آلی و باقیمانده در سطح یک درصد ($p < 0.01$) معنی‌دار شده است. اثر زمان به جز شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، در بقیه شکل‌ها در سطح یک درصد معنی‌دار است. اختلاف معنی‌داری در اثر متقابل ZVIN - AAS و زمان بر شکل‌های مختلف کادمیوم وجود ندارد.

در خاک اسیدی اثر مقادیر ZVIN - AAS به جز شکل متصل به اکسید آهن و منگنز در بقیه شکل‌ها در سطح یک درصد معنی‌دار می‌باشد. اثر زمان به جز شکل متصل به اکسید آهن و منگنز و متصل به کربنات‌ها در بقیه شکل‌ها در سطح یک درصد معنی‌دار می‌باشد. همچنین اثر متقابل ZVIN - AAS و زمان به ترتیب در شکل محلول و تبادل، شکل متصل به مواد آلی و سایر شکل‌ها اختلاف معنی‌دار و عدم اختلاف معنی‌داری را نشان می‌دهد. در خاک آهکی اثر مقادیر ZVIN - AAS بر شکل محلول و تبادل، متصل به کربنات‌ها، شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، شکل متصل به مواد آلی و باقیمانده در سطح ۱ درصد معنی‌دار شده است. اثر زمان به جز محلول و تبادل و متصل به اکسید آهن و منگنز در بقیه شکل‌ها در سطح یک درصد معنی‌دار می‌باشد. اثر متقابل ZVIN - AAS و زمان بر تمامی شکل‌ها غیر معنی‌دار است.

مقایسه میانگین اثر متقابل ZVIN - AAS و زمان بر شکل‌های مختلف کادمیوم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در سه نوع خاک شنی، اسیدی و آهکی در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و با کاربرد ۲ درصد از ZVIN - AAS در جدول ۳ آمده است:

با توجه به جدول ۳ و شکل ۵ در خاک‌های شنی با کاربرد AAS - ZVIN - شکل محلول و تبادل ۱۳/۳۵ درصد کاهش، شکل پیوند با ماده آلی ۶/۶۷ درصد، پیوند با اکسید آهن و منگنز ۷/۶۹ درصد و باقیمانده ۱۳/۲۴ درصد افزایش می‌یابد. همچنین شکل پیوند با کربنات‌ها ۱۳/۹۱ درصد کاهش می‌یابد. خاک‌های اسیدی بدون کاربرد ZVIN - AAS بیشترین شکل محلول و تبادل کادمیوم، (۴۰/۶۰ درصد) را دارند. با کاربرد ZVIN - AAS شکل محلول و تبادل ۲۳/۰۵ درصد کاهش می‌یابد. همچنین با کاربرد ۲ درصد از ZVIN - AAS شکل پیوند با ماده آلی ۴/۷۳ درصد، پیوند با اکسید آهن و منگنز ۳/۰۷ درصد و باقیمانده ۱۸/۱۷ درصد افزایش و شکل پیوند با کربنات‌ها ۳/۹۸ درصد کاهش می‌یابد. خاک‌های آهکی بدون کاربرد ZVIN - AAS کمترین شکل محلول و تبادل کادمیوم، (۱۰/۴۰ درصد) را دارند. با کاربرد ZVIN - AAS شکل محلول و تبادل ۴/۲۴ درصد کاهش می‌یابد. همچنین با کاربرد ۲ درصد از ZVIN - AAS شکل پیوند با ماده آلی ۴/۱۳ درصد، پیوند با اکسید آهن و منگنز ۵/۷۵ درصد و باقیمانده ۲۳/۹۸ درصد افزایش و شکل

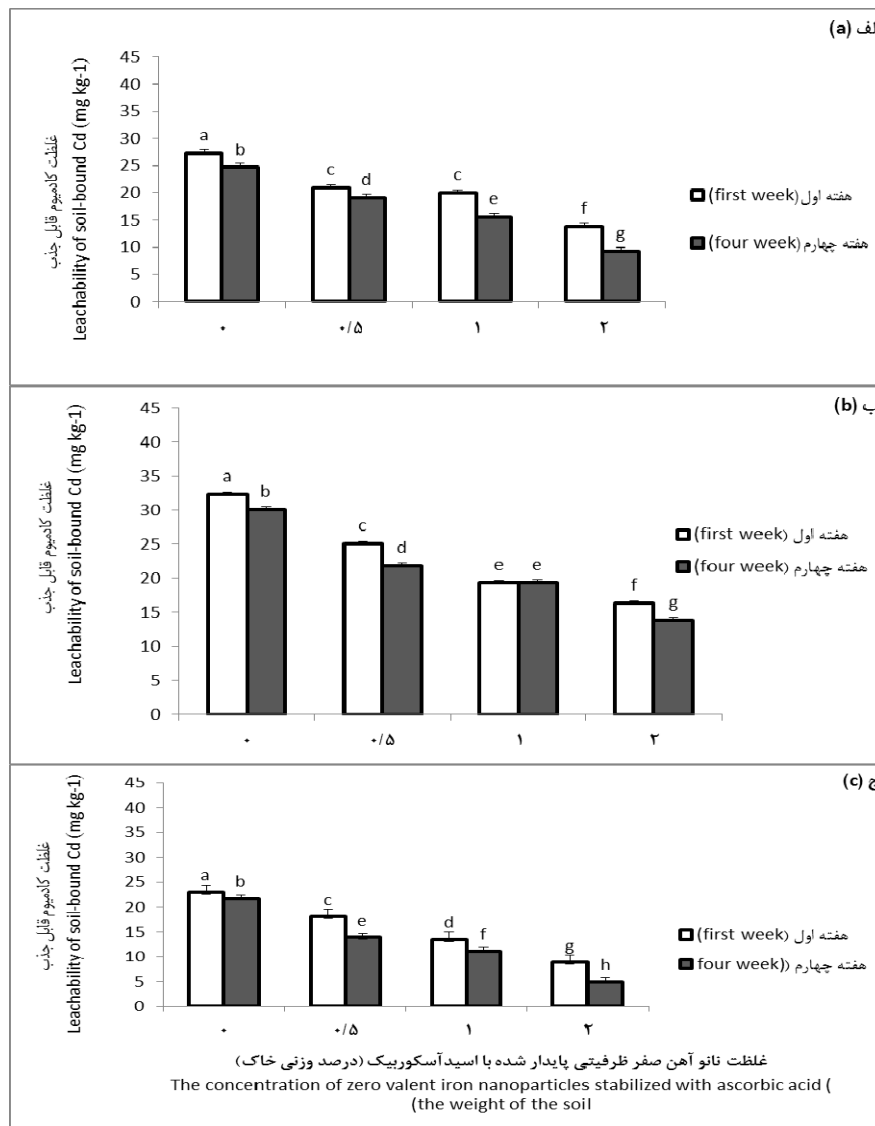
جو و ژو (۱۵) دریافتند در pH بالاتر احتمال تشکیل هیدروکسیدهای فلزی وجود دارد و به عبارت دیگر مقداری از کاتیون‌های Cd^{2+} تبدیل به $Cd(OH)_2$ می‌شود که باعث کاهش جذب توسط نانو ذرات آهن می‌شود. با افزایش بیشتر pH، کاهش جذب توسط نانو ذرات آهن بیشتر می‌شود. در pHهای پایین‌تر رقابت بین یون‌های هیدروژن و کادمیوم روی سطح جاذب (نانو آهن سنتز شده) باعث می‌شود تا جذب و کاهش قابل توجهی از یون‌های کادمیوم روی نانو ذرات آهن مشاهده نشود (۵ و ۶). دلیل این‌که پتانسیل اکسایش و کاهش کادمیوم بسیار منفی‌تر از آهن صفر ظرفیتی است لذا به نظر می‌رسد فرایند احیا در کاهش کادمیوم نقشی نداشته است و احتمالاً جذب کادمیوم توسط سطوح اکسید شده آهن صفر ظرفیتی و تشکیل کمپلکس منجر به تثبیت آن در خاک شود (۳۹).

مقایسه بین اثر غلظت‌های مختلف ZVIN - AAS بر کادمیوم قابل جذب در سه خاک شنی، اسیدی و آهکی در هفته اول و چهارم در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی در شکل ۴ نشان داده شده است. با گذشت زمان، در تمام تیمارها تغییرات کادمیوم قابل جذب روند کاهشی داشته است. نتایج نشان داد در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی کادمیوم، در خاک شنی تفاوت معنی‌داری با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از ZVIN - AAS وجود دارد. کاربرد مقادیر فوق از ZVIN - AAS در هفته چهارم به ترتیب سبب کاهش ۹/۱۹، ۲۲/۱۹ و ۳۲/۶۰ درصد نسبت به هفته اول شده‌اند. در خاک اسیدی در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، به جز غلظت ۱ درصد از ZVIN - AAS در غلظت‌های ۰/۵ و ۲ درصد از AAS - ZVIN تفاوت معنی‌داری وجود دارد. کاربرد مقادیر فوق از ZVIN - AAS سبب کاهش ۱۳/۰۶، ۱۱/۱۷ و ۱۵/۳۰ درصد نسبت به هفته اول شده‌اند. در خاک آهکی در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی، با کاربرد مقادیر ۰/۵، ۱ و ۲ درصد از ZVIN - AAS تفاوت معنی‌داری در هفته اول و چهارم وجود دارد. مقادیر فوق در هفته چهارم به ترتیب سبب کاهش ۲۳/۳۱، ۱۷/۲۴ و ۴۳/۶۹ درصد نسبت به هفته اول شده‌اند. عدم تأثیر زمان بر کاهش کادمیوم خاک در برخی از غلظت‌های ZVIN - AAS را می‌توان با نتایج رجایی و همکاران (۲۷) توضیح داده داد که بلافاصله بعد از افزودن کادمیوم به خاک آهکی حدود ۸۰ درصد این فلز سنگین وارد جزء کربناتی و آلی شده و این وضعیت تا ۱۶ هفته بعد نیز ثابت باقی می‌ماند.

تأثیر ZVIN - AAS بر شکل‌های شیمیایی عنصر کادمیوم در سه خاک نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت ZVIN - AAS و زمان بر شکل‌های مختلف کادمیوم در سه خاک شنی، اسیدی و آهکی در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و با کاربرد ۲ درصد از ZVIN - AAS در جدول ۲ آمده است:

در واقع AAS - ZVIN سبب تثبیت عنصر کادمیوم در هر سه خاک شده است و عنصر کادمیوم به شکل‌های غیر قابل دسترس برای گیاهان تبدیل می‌شود. کاهش غلظت شکل محلول و تبادل و افزایش غلظت کادمیوم متصل به اکسید آهن و منگنز امری دور از انتظار نبود زیرا تغییر شکل‌های محلول فلزات با گذشت زمان و تبدیل آن به شکل‌های با حلالیت کمتر توسط پژوهشگران دیگری نیز گزارش شده است (۴ و ۱۴).

پیوند با کربنات‌ها ۲۸/۳۵ درصد کاهش می‌یابد. در هر سه خاک با افزایش غلظت AAS - ZVIN از صفر به ۲ درصد وزنی شکل محلول و تبدلی و کربناتی کاهش و شکل متصل به ماده آلی و اکسید آهن و منگنز و باقیمانده افزایش می‌یابد. هم‌چنین در غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک نیز در هر سه خاک با افزایش غلظت AAS - ZVIN از صفر به ۲ درصد وزنی شکل محلول و تبدلی و کربناتی کاهش و شکل متصل به ماده آلی و اکسید آهن و منگنز و باقیمانده افزایش می‌یابد.



شکل ۴- اثر غلظت‌های AAS - ZVIN بر کادمیوم قابل جذب در هفته اول و چهارم در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلودگی در خاک‌های شنی (الف)، اسیدی (ب) و آهکی (ج)

Figure 4. The effects of AAS - ZVIN to absorb cadmium at a concentration of 45 mg/kg in the first week and four week of pollution in (a): sandy, (b): acid and (c): calcareous soils

جدول ۲- تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر غلظت AAS - ZVIN و زمان بر شکل‌های شیمیایی کادمیوم (میلی گرم بر کیلوگرم) در سه نوع خاک در غلظت ۴۵ میلی گرم بر کیلوگرم

Table 2- Analysis of variance of AAS - ZVIN and time on various forms of cadmium (mg kg⁻¹) in three soil types at a concentration of 45 mg kg⁻¹ of soil

خاک شنی (Sandy soil)						
منابع تغییرات Source of variations	درجه آزادی Degree of freedom	EX	CB	OX	OM	RS
غلظت نانو ذرات (AAS-ZVIN dosage)	1	**106.267	**112.915	**23.185	**28.397	**135.610
زمان (Time)	1	**12.221	**11.194	ns0.43	**4.915	**28.640
غلظت نانو ذرات * زمان (AAS-ZVIN dosage * Time)	2	ns0.008	ns0.440	ns1.378	ns0.016	ns0.295
خطا (Error)	10	0.673	0.454	0.270	0.404	0.238
ضریب تغییرات (Coefficient of variation)		9.470	7.730	4.520	7.390	5.890
خاک اسیدی (Acidic soil)						
منابع تغییرات Source of variations	درجه آزادی Degree of freedom	EX	CB	OX	OM	RS
غلظت نانو ذرات (AAS-ZVIN dosage)	1	**393.308	**9.220	ns4.725	**20.645	**161.921
زمان (Time)	1	**13.653	ns0.240	ns1.833	**5.413	**4.610
غلظت نانو ذرات * زمان (AAS-ZVIN dosage * Time)	2	**3.608	ns0.005	ns0.044	*1.110	ns0.080
خطا (Error)	10	0.112	0.404	2.343	2.343	0.283
ضریب تغییرات (Coefficient of variation)		2.780	15.920	14.45	14.45	4.930
خاک آهکی (Calcareous soil)						
منابع تغییرات Source of variations	درجه آزادی Degree of freedom	EX	CB	OX	OM	RS
غلظت نانو ذرات (AAS-ZVIN dosage)	1	**6.077	**500.263	**15.778	*12.464	**358.832
زمان (Time)	1	*1.840	**33.668	*1.672	**3.010	**10.792
غلظت نانو ذرات * زمان (AAS-ZVIN dosage * Time)	2	ns0.710	ns0.065	ns0.252	ns0.099	ns0.071
خطا (Error)	10	0.340	0.021	0.370	0.054	0.444
ضریب تغییرات (Coefficient of variation)		17.500	1.170	4.970	2.580	7.350

***, * و ns به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، ۵ درصد و عدم اختلاف معنی‌دار می‌باشد.

EX: شکل محلول و تبادل، CB: شکل متصل به کربنات‌ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به مواد آلی و RS: شکل باقیمانده

***, * and ns indicate that there are significant differences at 1%, 5% and the difference is significant.

EX: exchangeable, CB: carbonate-bound, OX: Fe/Mn oxides-bound, OM: organic matter-bound, RS: residual

جدول ۳- مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت AAS - ZVIN و زمان بر شکل‌های مختلف کادمیوم (میلی گرم بر کیلوگرم) در سه نوع خاک در غلظت ۴۵ میلی گرم بر کیلوگرم

Table 3- comparison interaction of AAS - ZVIN and time on various forms of cadmium (mg kg⁻¹) in three soil types at a concentration of 45 mg kg⁻¹ of soil

خاک Soil	غلظت نانو ذرات AAS-ZVIN dosage	زمان (هفته) Time (week)	EX	CB	OX	OM	RS
خاک شنی Sandy soil	0	1	^a 12.67	^a 12.81	^b 10.41	^d 6.46	^d 3.53
		4	^b 10.60	^b 10.75	^b 9.85	^c 7.67	^c 6.31
	2	1	^c 6.66	^c 6.55	^a 13.31	^b 9.46	^b 9.94
		4	^d 4.70	^d 4.74	^a 12.51	^a 10.82	^a 13.34
خاک اسیدی Acidic soil	0	1	^a 18.27	^a 5.02	^a 9.51	^d 6.49	^c 7.64
		4	^a 13.22	^a 4.70	^a 10.41	^c 7.23	^b 6.57
	2	1	^b 7.90	^b 3.23	^a 10.89	^b	^c 13.75
		4	^b 4.67	^b 2.99	^a 11.55	^a 10.46	^a 15.16
خاک آهکی Calcareous soil	0	1	^a 4.48	^a 20.37	^b 10.58	^d 7.62	^d 2.71
		4	^b 3.41	^b 17.17	^b 11.62	^c 8.44	^c 4.46
	2	1	^b 2.77	^c 7.61	^a 13.17	^b 9.48	^b 13.5
		4	^b 2.47	^b 4.11	^a 13.62	^a 10.66	^a 15.55

در هر ستون تیمارهایی که دارای حداقل یک حرف مشابه باشند نشان‌دهنده عدم تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد بر اساس آزمون LSD می‌باشد.

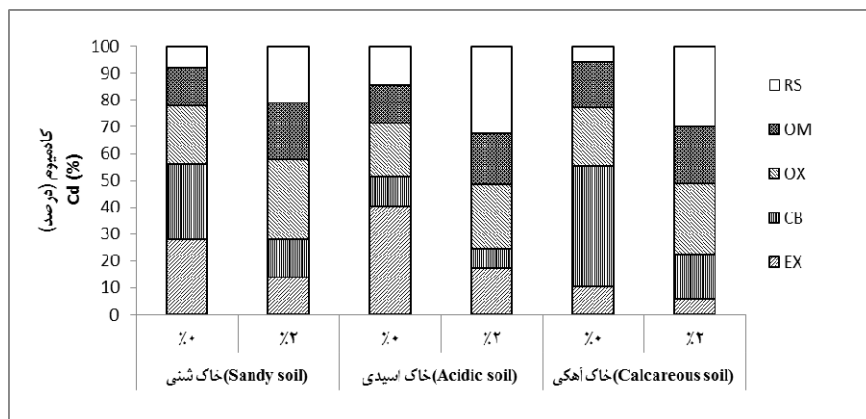
EX: شکل محلول و تبادل، CB: شکل متصل به کربنات‌ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به مواد آلی و RS: شکل باقیمانده

In each column are the same treatments that contain at least one letter indicates no significant difference in the level of 5 percent is based on the LSD test.

EX: exchangeable, CB: carbonate-bound, OX: Fe/Mn oxides-bound, OM: organic matter-bound, RS: residual

بخش اکسیدهای آهن و منگنز افزایش داده‌اند. نتایج رجایی و همکاران (۲۸) نشان داد که شکل‌های شیمیایی آلی، اکسید آهن و منگنز کادمیوم در خاک رسی بیشتر از خاک شنی بوده است و در خاک شنی مجموع شکل محلول و شکل کربناتی بیشتر از خاک رسی است که بیانگر قابلیت استفاده زیستی کادمیوم در خاک شنی نسبت به خاک رسی می‌باشد. همچنین بالاتر بودن شکل محلول و تبادل و شکل کربناتی در بافت لومی شنی نیز بازتابی از قابلیت استفاده زیستی کادمیوم در بافت سبک است (۱ و ۲۳).

واتانابه و همکاران (۳۷) دریافتند که کاربرد آهن، شکل اکسید آهن کادمیوم را در خاک شالیزار با $pH = 5/7$ افزایش و و شکل محلول و تبدلی را کاهش می‌دهد. او بیان کرد که کاهش pH ممکن است با اکسیداسیون، سبب تشکیل Fe^{2+} در طی فرآیند کاهش کادمیوم شود و در نتیجه در خاک‌های اسیدی کادمیوم به شکل غیرمحلول درآید. شفاعی و همکاران (۳۱) گزارش دادند که تیمارهای آهن صفر ظرفیتی میکرو و نانو هردو بدون داشتن اختلاف معنی‌داری با یکدیگر با کاهش کادمیوم محلول و تبدلی نسبت به شاهد، میزان فراهمی کادمیوم را کاهش و به دنبال آن مقدار نسبی کادمیوم را در



شکل ۵- درصد فراوانی شکل‌های مختلف کادمیوم در سه نوع خاک آلوده، قبل (۰ درصد) و بعد (۲ درصد) از کاربرد AAS-ZVIN در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (EX: شکل محلول و تبدلی، CB: شکل متصل به کربنات‌ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به مواد آلی و RS: باقیمانده)

Figure 5. Frequency of various forms of cadmium in three types of soil before (0 %) and after (2 %) of the use of AAS-ZVIN (EX: exchangeable, CB: carbonate-bound, OX: Fe/Mn oxides-bound, OM: organic matter-bound, RS: residual)

میسرا و همکاران (۲۳) در تحقیقی که به منظور مطالعه اثر زمان بر قابلیت عصاره‌گیری شش فلز روی، مس، نیکل، کادمیوم، سرب و کروم تحت شرایط غرقابی و در چهار خاک مختلف انجام گرفت با افزودن ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک از این فلزات و عصاره‌گیری آن‌ها با DTPA طی یک دوران خواباندن ۱۲۰ روزه مشاهده کردند که گرچه قابلیت عصاره‌گیری فلزات به ماهیت فلز و ویژگی‌های خاک بستگی دارد اما با افزایش زمان خواباندن از مقدار فلزات قابل عصاره‌گیری کاسته شد.

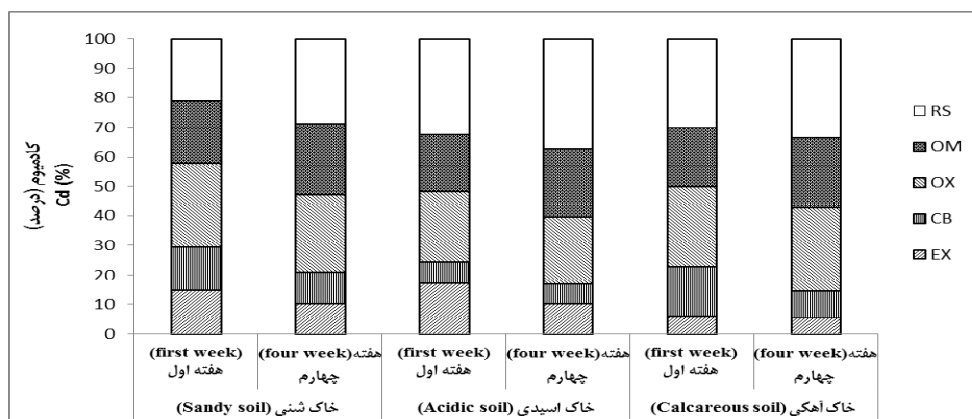
نتیجه‌گیری کلی

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد از جمله داشتن سطح ویژه بسیار زیاد، واکنش پذیری ذاتی بالا، مکان‌های سطحی فعال و جهت کاهش کادمیوم از خاک از قابلیت بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از میزان قابل جذب عنصر

با توجه به شکل ۶ نتایج نشان می‌دهد که شکل‌های مختلف عنصر کادمیوم در هفته چهارم نسبت به هفته اول تغییر داشته‌اند. در خاک شنی شکل محلول و تبدلی و کربناتی کاهش معنی‌داری یافته‌اند. شکل متصل به اکسید آهن و منگنز و متصل به ماده آلی و باقیمانده افزایش یافته که در شکل متصل به ماده آلی و باقیمانده این افزایش معنی‌دار است. در خاک اسیدی شکل محلول و تبدلی و کربناتی کاهش یافته‌اند اما این کاهش در شکل کربناتی معنی‌دار نیست زیرا مقدار کربنات‌ها در خاک اسیدی ذاتاً کم بوده است. شکل متصل به اکسید آهن و منگنز و متصل به ماده آلی و باقیمانده افزایش یافته‌اند که این افزایش در شکل متصل به ماده آلی معنی‌دار نیست. در خاک آهکی شکل محلول و تبدلی و کربناتی کاهش یافته‌اند اما این کاهش در شکل تبدلی معنی‌دار نیست. شکل متصل به اکسید آهن و منگنز و متصل به ماده آلی و باقیمانده افزایش یافته که در شکل متصل به ماده آلی و باقیمانده این افزایش معنی‌دار است.

جذب کاهش می‌یابد.

کادمیوم نشان داد که در هر سه خاک شنی، اسیدی و آهکی با افزایش AAS - ZVIN در هر دو غلظت آلودگی، مقدار کادمیوم قابل



شکل ۶- درصد فراوانی شکل‌های مختلف کادمیوم در سه نوع خاک آلوده، با کاربرد ۲ درصد از AAS - ZVIN در هفته اول و چهارم در غلظت ۴۵ میلی‌گرم بر کیلو گرم خاک (EX: شکل محلول و تبادلی، CB: شکل متصل به کربنات‌ها، OX: شکل متصل به اکسید آهن و منگنز، OM: شکل متصل به مواد آلی و RS: باقیمانده)

Figure 6. percent prevalence of various forms of cadmium in three types of soil, use 2 درصد of AAS-ZVIN in the first and fourth week) EX: exchangeable, CB: carbonate-bound, OX: Fe/Mn oxides-bound, OM: organic matter-bound, RS: residual)

کربناتی کاهش و شکل متصل به ماده‌آلی و اکسید آهن و منگنز و باقیمانده کادمیوم افزایش می‌یابد. یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد می‌توان در آینده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده توسط اسید آسکوربیک که در شرایط هوازی در آزمایشگاه تولید شده است، جهت کاهش کادمیوم به عنوان یک روش مفید، ساده و سریع همراه با کارایی بالا در آلودگی‌زدایی خاک‌های آلوده به کادمیوم استفاده کرد که نیاز به تحقیق بیشتری در این زمینه می‌باشد.

هم‌چنین با گذشت زمان از یک به چهار هفته و با کاربرد AAS - ZVIN - تغییرات کادمیوم قابل جذب، روند کاهشی داشته است. هم‌چنین نتایج حاصل از عصاره‌گیری دنباله‌ای نشان می‌دهد که در هر سه خاک شنی، اسیدی و آهکی با افزایش غلظت AAS - ZVIN از صفر به ۲ درصد وزنی شکل محلول و تبادلی و کربناتی کاهش و شکل متصل به ماده آلی و اکسید آهن و منگنز و باقیمانده کادمیوم افزایش می‌یابد. در هفته چهارم نسبت به هفته اول در هر سه خاک شنی، اسیدی و آهکی شکل محلول و تبادلی و

منابع

- 1- Altoniadis N., and Alloway B.J. 2001. Availability of Cd, Ni and Zn to rye grass in sewage sludge treated soils at different temperatures. *Water, Air and Soil Pollution*, 132: 201 - 204.
- 2- Amiri Nahavandi M.M., Yaftian R., Ramzanpour M.R., Zamani A.A., and Golinezhad M. 2012. The effect of nano zero valent iron nanoparticles to remove cadmium from contaminated soils Mazandaran. *The first Conference and Exhibition of Environment - Energy and Clean Technology*. (in Persian).
- 3- Baker D.E., Amacher M.C. 1982. Nickel, copper, zinc and cadmium. In *method of soil analysis*. Page A. L, miller, R. H. and Keeney, D. R (Ed). Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy, 323 - 336.
- 4- Bell P.F., James B.R., and Chaney R.L. 1991. Heavy metals extractability in long - term sewage sludge and metal salt amended soils. *Journal Environmental Quality*, 20: 481 - 486.
- 5- Boparai H.K., O Carrol D.M., and Joseph M. 2011. Kinetics and thermodynamic of cadmium ion removal by adsorption on to nano zero valent iron particles. *Journal of Hazardous Material*, 186 (1): 458 - 465.
- 6- Boparai H.K., Joseph M., and O'Carroll D.M., 2013. Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zero - valent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complication modeling. *Environmental Science Pollution Research*, 20 (9): 6210 - 6221.
- 7- Bower, C.A. 1954. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73: 251 - 261.
- 8- Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., and Khim J. 2000. Kinetics of reductive denitrification by nano scale zero valent iron. *Chemosphere*, 41: 1307 - 1311.

- 9- Esalah O. J., Weber M. E., and Vera J. H., 2000. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di - (n-octyl) phosphine. *Journal of Chemical Engineering*, 78(5): 948- 954.
- 10-Fajardo C., Ortiz L.T., Rodriguez - Membibre M.L., Nande M., Lobo M. C., and Martin M 2012. Assessing the impact of zero valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: A molecular approach. *Chemosphere*, 86: 802 - 808.
- 11-Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1982. Particle size analysis. In *method of soil analysis*. Page A. L, miller, R.H. and Keeney D.R (ed). Part1. Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy, 384 – 412.
- 12-Gil - Diaz M.M., Perez - Sanz A., Vicente M.A., and Lobo M.C. 2014. Immobilization of Pb and Zn in soils using stabilized zero - valent iron nanoparticles: Effects on soil properties.
- 13-Hanauer T., Felix-Hanningse P., Steffens D., Kalandadze B., Navrozashvili L., and Urushadze T. 2011. In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia. *Plant Soil*, 341: 193 – 208.
- 14-Hooda, P.S., and Alloway B.J. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge - amended soils. *Journal Soil Science*, 44: 97 - 110.
- 15-Joo S.H. and Zhao D. 2008. Destruction of lindale and atrazine using stabilized iron Nanoparticles under aerobic and anaerobic condition: effects of catalyst and stabilizer. *Chemosphere*, 70: 418 - 425.
- 16-Khanlari Z.V., and 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 iron. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 54: 19 - 32.
- 17-Khanmirzaee A., Bazargan K., Moezzi A., and Shahbazi K. 2011. The relationship between the chemical forms of Cd concentration in wheat grain in some soils of Golestan province. *Journal of Soil Science (soil and water)*, 26 (4): 347-357. (In Persian with English abstract).
- 18-18- Klute A., 1986. *Methods of Soil Analysis Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd ed. American Society of Agronomy, Monographs 9, Madison, Wisconsin.
- 19-Lindsay, W., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42: 421 - 428.
- 20-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 - 2509.
- 21-McLean E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. In *method of soil analysis*, Page A. L (Ed). Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd Ed Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy, 199 – 244.
- 22-Marzoog A., Helal M.I.D., and Khater H.A. 2014. Application of nanotechnology in remediation of heavy metal polluted soils: preparation and characterization of nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*, 2: 1087 - 1102.
- 23-Misra, A.K., Sarkunan V., Das M. and Nayar P.K. 1990. Transformation of added heavy metals in soils under flooded condition. *Journal of the India Society Soil Science*, 38: 416 - 418.
- 24-Nelson D.W., and Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In A. L Page (Ed). *Method of soil analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Property*. 2nd ed. Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 539 - 579.
- 25-Prusty B.G., Sahu K.C., and Godgul G. 1994, Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112: 275 - 291.
- 26-Rajai M., and Karimian N.A. 2004. Changes in the chemical forms of cadmium in soil treated with different levels and sources of the element. Ninth Congress of Soil Science, Soil Conservation and Watershed Management Research Center, 6-9 September, Karaj. (in Persian).
- 27-Rajai M., and Karimian N.A. 2006. Incubation Time on the chemical effects of cadmium and cadmium added to the soil texture groups. *Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 11 (1): 97-108. (in Persian with English abstract).
- 28-Rajaie M., Karimian N., Maftoun N., Yasrebi J., and Assad M.T. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium - enriched compost and incubation time. *Gendarme*, 136: 533 – 541.
- 29-Roney N. 2005. Toxicological profile for zinc. Department of Health and Human Services, 299 pp.
- 30-Savasari M., Emadi M., Bahmanyar M.A., Biparva P. 2015. Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 1403- 1409
- 31-Shafai Sh., Fotovvat A., and Khorasani R. 2010. The effect of nano zero valent iron nanoparticles of nickel and cadmium the chemical distribution in a calcareous soil. Congress of Soil Science, 12 -14 September, Tabriz. (In Persian).
- 32-Shafai Sh., Fotovvat A., and Khorasani R. 2011. Comparison of iron nanoparticles and zero valent iron oxides the availability of heavy metals in a calcareous soil. *Journal of Soil and Water (Agricultural Science and Technology)*, 26 (3): 586-596. (in Persian with English abstract).

- 33-Shuman L.M. 1985 Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140: 11 – 22.
- 34-Sun Y.P., Li Q.L., Cao J., Zhang W.X., and Wang H.P. 2007. Characterization of zero valent iron nanoparticles. *Advances Colloid Interface Science*, 47: 48 - 56.
- 35-Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 5: 844 – 851.
- 36-Wang J., and Harrell J. 2005. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anion on zinc sorption and ability in selected acid and calcareous soils. *Journal of Soil Science Society of America*, 69: 1036 - 1046.
- 37-Watanabe T., Murata Y., Nakamura T., Sakai Y. and Osaki M. 2009. Effect of zero - valent iron application on cadmium uptake in rice plant grows in cadmium -contaminated soils. *Journal of Plant Nutrition*, 32: 1164 - 1172.
- 38-Zhang W.X. 2003, Nano scale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323 - 332.
- 39-Zhang W.X., and Li X. Q., 2007. Sequestration of metal cations with zero valent iron nanoparticles - a study with high resolution x - ray photoelectron spectroscopy (hr. – xps). *Journal of Physical Chemistry*, 111: 6939 - 6946.
- 40-Zhang X., Liu S., Chen Z., Megharaj M., and Naidu R. 2011. Kaolinite - supported nano scale zero - valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, 45 (11): 3481 - 3488.

The effect of ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles on the distribution of different forms of cadmium in three spiked soils

M. Savasari^{1*}- M. Emadi²- M. A. Bahmanyar³- P. Biparva⁴

Received: 07-09-2015

Accepted: 29-02-2016

Introduction: Increases in pollution of water resources due to the contaminants have made researchers to develop the various methods in the remediation and the reuses of polluted resources contamination of soils with heavy metals is one of great environmental concerns for the human beings. Cadmium (Cd) as a toxic heavy metal is of significant environmental and occupational concern. Contamination of soils with heavy metals is one of great environmental concerns for the human beings. The numbers of sorbents that have been used for Cd (II) reductive removal are biopolymers, fly ash, activated carbon, metal oxides, clays, zeolites, dried plant parts, microorganisms, and sewage sludge. However, most of the mentioned sorbents had limitations of cost and durability that call a needed approach by cost effective remediation technique with high efficiency. Application of zero valent iron nanoparticles (ZVNs) as a promising technique for remediation of heavy metals are being increasingly considered by researchers. This study was conducted to synthesis and characterize the ZVNs stabilized with ascorbic acid (AAS - ZVIN) in aerobic conditions and to assess their ability for removal efficiency of cadmium (Cd) from the soils and changes in different fraction of Cd in three spiked soils including sandy, acidity and calcareous soils were also studied.

Materials and Methods: The stabilized ZVNs were prepared in cold distilled water by reducing Fe (III) to Fe⁰ using sodium borohydride in the presence of ascorbic acid as stabilizer and reducing agent. The freshly synthesized AAS-ZVIN washed three times and then used for the subsequent analysis. Characterization of the synthesized AAS-ZVIN was carried out by scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction (XRD) was performed using a Philips D500 diffract meter with Ni-filtered Cu ka radiation. To determine the availability of Cd, the DTPA-extractable amounts of Cd in the spiked soils so sandy, acid and calcareous soils with three replications was studied were studied in an experiment of randomized completely design with a factorial arrangement of treatments consisting of AAS-ZVIN dosage (0, 0.5, 1 and 2 w/w %), Cd contamination levels (15 and 45 mg kg⁻¹) in two time periods of 1 and 4 weeks in the three spiked soils. Moreover, the distribution of the chemical forms of Cd was determined using the sequential extraction method.

Results and Discussion: The results of this study show that zero valent iron nanoparticles can be sustained in the future by ascorbic acid under aerobic conditions in a laboratory that is to reduce the cadmium as a useful method, simple, fast and high performance in the decontamination of soils contaminated with lead that require further research to investigate other heavy elements. The results from the obtained SEM and XRD analyses indicated that AAS-ZVNs had the mean size of less than 50 nm, the maximum 2θ peak at 44.8°. Therefore, the particle size of ZVNs produced in this study, measured by SEM images, are less than 100 nm. Chain structure formations have been attributed to the magnetic interactions between the adjacent metal particles. Furthermore, there was an apparent separation between these ZVIN with a little aggregation. Results also showed that the DTPA-extractable Cd in three sandy, acid and calcareous spiked soils decreased with increasing of AAS-ZVIN dosages at both level of contaminations. The availability of Cd in sandy, acid and calcareous spiked soils at 15 and 45 mg kg⁻¹ of contamination were 71 and 49.5 % and 47.52 and 49.47; and 36.05 and 61.3 percentages, respectively. Availability of Cd after four weeks application at two contamination level was also decreased significantly. The results of sequential extraction of sandy, acid and calcareous soils showed that with increasing the level of AAS-ZVIN application from 0 to 2 %, the soluble, exchangeable and carbonate-bound of Cd decreased but organic matter-bound, Fe/Mn oxides bound and residual Cd were increased. Over four weeks after application of AAS-ZVIN in three spiked soils the soluble, exchangeable and carbonate-bound were decreased but organic matter-bound, Fe/Mn oxides bound and residual Cd increased.

Conclusions: The results of this study show zero valent iron nanoparticles can be sustained in the future by ascorbic acid under aerobic conditions in a laboratory that is, To reduce the cadmium as a useful method, simple,

1, 2 and 3- M.Sc. Alumnus, Assistant Professor and Professor Department of Soil Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

(*-Corresponding Author Email: m.savasari1122@gmail.com)

4- Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

fast and high performance in the decontamination of soils contaminated with lead that require further research to investigate other heavy elements. Moreover, the high resolution transmission electronmicroscopy, energy dispersive X-ray analysis, x-ray diffraction spectrophotometer measurements are potentially needed to reveal the accurate morphology, composition, crystal structure, functionality and stability of the prepared stabilized-ZVINS. Moreover, these synthesized ZVINS can also possibly applicable for remediation of soils and wastewater.

Keywords: Extracted with DTPA, Contamination of soil, Sequential extraction