

## بررسی تأثیر جاذب‌های نانوذرات هماتیت و کوپلیمر اکریلیکی بر توزیع اجزاء آرسنیک در خاک

طاهره منصوری<sup>1</sup>، احمد گلچین، محمودرضا نیستانی و حسین کوهستانی

دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان؛ [t.mansouri2010@gmail.com](mailto:t.mansouri2010@gmail.com)

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان؛ [agolchin2011@yahoo.com](mailto:agolchin2011@yahoo.com)

مدیر ارشد آزمایشگاه نوین شیمیاری، تهران؛ [neyestani@shimyar.com](mailto:neyestani@shimyar.com)

استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان؛ [kouhestani@znu.ac.ir](mailto:kouhestani@znu.ac.ir)

دریافت: 94/11/20 و پذیرش: 95/11/16

### چکیده

آرسنیک از جمله فلزهای سنگینی است که آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی توسط آن شایع و نگران‌کننده است لذا کاهش غلظت اجزاء متحرک آرسنیک بسیار حائز اهمیت است چرا که این اجزاء ارتباط مستقیمی با زیست‌فراهمی این فلز دارند. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی جاذب‌های نانوذرات هماتیت و کوپلیمر مالئیک انیدرید-استایرن-اکریلیک اسید در غیرمتحرک کردن آرسنیک و تأثیر آن‌ها بر توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک انجام شد. بدین منظور یک آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو نوع جاذب نانوذرات هماتیت و کوپلیمر مالئیک انیدرید-استایرن-اکریلیک اسید در سطح 0/2 درصد و در خاک آلوده شده با سطح 96 میلی گرم آرسنیک بر کیلوگرم از منبع نمک آرسنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) در سه تکرار انجام شد. خصوصیات نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) سنتز شده به وسیله تکنیک‌های XRD، SEM و TEM بررسی گردید. تأثیر جاذب‌ها بر غیرمتحرک نمودن و توزیع آرسنیک در خاک با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و با استفاده از دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) بررسی شد. تصویربرداری از نانوذرات هماتیت نشان داد که متوسط قطر آنها 32/69 نانومتر و مورفولوژی آنها کروی است. نتایج نشان داد که تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی و اختصاصی جذب شده، آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف و بلوری و آرسنیک باقیمانده معنی‌دار بود و کاربرد هر دو نوع جاذب سبب کاهش غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی و اختصاصی جذب شده گردید و نانوذرات هماتیت کارایی بیشتری از خود نشان داد. میزان کاهش غلظت آرسنیک قابل جذب خاک با کاربرد سطح 0/2 درصد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلی‌مر اکریلیکی نسبت به شاهد به ترتیب 65/31% و 62/53% بود. غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف و بلوری با افزودن نانوذرات هماتیت و غلظت آرسنیک باقیمانده با افزودن پلیمر بشدت افزایش یافت. جاذب‌ها با تغییر توزیع آرسنیک در خاک، این فلز سمی را غیرمتحرک نمودند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، عصاره‌گیری متوالی، تحرک آرسنیک، غیرمتحرک کردن

<sup>1</sup> نویسنده مسئول، آدرس: زنجان، کیلومتر 6 جاده تبریز، دانشگاه زنجان، صندوق پستی: 313، کدپستی: 45371-38111

## مقدمه

آرسنیک (As) از نظر فراوانی بیستمین عنصر موجود در پوسته زمین به شمار می‌رود و از جمله فلزهای سمی است که آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی توسط آن رو به گسترش و نگران‌کننده است. علاوه بر عوامل زمین شناختی و مواد مادری خاک، فعالیت‌های انسانی نظیر معدن‌کاوی و ذوب فلزات، احتراق زغال سنگ و استفاده گسترده از ترکیبات حاوی آرسنیک مانند حشره‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها، محافظت‌کننده‌های چوب سبب تجمع مقادیر بالای این فلز در خاک‌ها شده است (اسمیت و همکاران، 1998). آرسنیک عمدتاً به شکل گونه‌های شیمیایی معدنی As (V) (آرسنات) و As (III) (آرسنیت) حضور دارد (ماسچلین و همکاران، 1991). گونه As (III) در شرایط احیا، گونه غالب آرسنیک می‌باشد اما در شرایط اکسیدی (pH=5-8, Eh>200 mv) آرسنیک معمولاً به فرم As (V) در خاک حضور دارد (داس و همکاران، 1996). عوامل مؤثر بر تحرک آرسنیک در خاک‌ها شامل پ- هاش، شرایط اکسیداسیون- احیا، ترکیب فاز جامد خاک، فرایندهای جذب و واجذب، تصعید و عوامل زیستی آن می‌باشد (صادق، 1997). آرسنیک با برقراری پیوندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی با اجزاء مختلف خاک، میان آن‌ها توزیع شده است و چگونگی توزیع آن در این اجزاء، تعیین کننده تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت آن است نه غلظت کل آن. توزیع آرسنیک میان اجزاء مختلف خاک می‌تواند بوسیله روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای بررسی شود. ویژگی مشترک انواع روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای تفکیک فلز به اجزاء محلول یا قابل تبادل، جذب شده، پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف، پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری و باقیمانده است. این روش‌ها به تشخیص نقش اجزاء جامد خاک در نگهداشت آرسنیک و فرایندهای دخیل در غیرمتحرک‌سازی آن کمک می‌کنند (گاه و لیم، 2005).

نانواکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از جمله موادی هستند که طی سال‌های اخیر بعنوان عوامل مؤثر در پاکسازی آب و خاک آلوده به فلزات سنگین بکار برده شده‌اند (لو و همکاران، 2009). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در مقیاس نانو بدلیل داشتن سطح ویژه‌ی بیشتر و متعاقباً سیستیک جذب سریع‌تر و قابلیت انتقال بیشتر به اعماق، در قیاس با مقیاس میکرو 5 تا 10 برابر قدرت جذب و کارایی بیشتری برای حذف فلزات سنگین دارند (بن و همکاران، 2005). برخی نانوذرات مانند  $ZnO$  و  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$  معایبی همانند سمیت برای موجودات زنده دارند و خطر انتقال آن‌ها به آب‌های

زیرزمینی نیز وجود دارد، اما سمیت نانوذرات آهن بسیار کمتر است (فار و بارسلو، 2012). چن و لی (2010) بیان نمودند که نانوذرات هماتیت ظرفیت بالایی در جذب فلز مس دارد و بیشترین مقدار جذب توسط آنرا 84/46 میلی گرم در گرم گزارش کردند. ها و همکاران (2006) نیز اظهار نمودند که نانوذرات هماتیت ظرفیت بالایی در جذب روی از محلول‌های آبی دارد. حافظ و یوسف (2012) تأثیر نانوذرات هماتیت را بر جذب مس، روی، کروم، کبالت و نیکل از محلول‌های آبی بررسی کرده و مشاهده نمودند که این نانوذرات پس از 15 دقیقه تماس با کروم (III) 95 درصد آنرا جذب نمود. این پژوهشگران بیشترین مقدار جذب مس، نیکل، کروم (III)، روی و کبالت (II) را به ترتیب 10، 42/5، 47/5 و 40 و 35 میلی گرم در گرم نانوذرات هماتیت گزارش کردند و اظهار نمودند که نانوذرات هماتیت کارایی زیادی در حذف فلزات از محلول‌های آبی دارد.

پلیمرها مولکول‌های طولی متشکل از واحدهای کوچک‌تر یا مونومر هستند که توسط نیروهای کووالانسی بهم متصل شده‌اند. اگر مولکول‌های درشت حاصل از تکرار بیش از یک نوع مونومر باشند کولیمیر نام دارند (ساجکا و همکاران، 2007). گیووی و همکاران (2008) گزارش کردند که پلیمرهای آلدوست فراهمی زیستی فلزهای سمی را در نتیجه کلاته کردن و برقراری پیوند یونی و کووالانسی با آن‌ها کاهش می‌دهند. وارنس و همکاران (2009) اظهار کردند در یک خاک آلوده، مقدار مس و روی قابل استخراج با آب به ترتیب 2/8 و 2 برابر بیشتر از زمانی بود که آن خاک با پلیمر پلی اکریلات تیمار شده بود. همچنین آن‌ها گزارش نمودند که در خاک آلوده‌ی دیگری که با پلیمر پلی اکریلات تیمار شده بود مقدار سرب قابل استخراج با آب به 63% و مقدار مس و روی به 50% مقدار آن در خاک شاهد کاهش پیدا کرد. گوایوی و همکاران (2008) گزارش نمودند که در یک خاک شنی آلوده به سرب، مقدار سرب قابل استخراج با کلسیم کلراید به ترتیب 6/7-1/6 برابر بیشتر از خاک آلوده تیمار شده با پلیمر پلی اکریلات در مقادیر 4-/6 درصد بود. این محققان اظهار کردند که پلیمر از طریق کلاته کردن سرب منجر به کاهش در مقدار سرب قابل استخراج با کلسیم کلراید شد.

استفاده از نانواکسیدهای آهن و پلیمرها از راه‌کارهای نوین در پالایش خاک‌های آلوده از فلزات سنگین است ولی تاکنون تأثیر نانوذرات هماتیت بر تحرک آرسنیک، بیشتر در محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است و

جائیکه قابلیت هدایت الکتریکی سوسپانسیون با آب دیونیزه برابر گردید. با خشک کردن سوسپانسیون در حالت یخ زدگی (Freeze Drying) نانوذرات هماتیت بدست آمد. ساختار و خصوصیات نانوذرات سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس<sup>3</sup> (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>4</sup> (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>5</sup> (TEM) تعیین گردید (مادن و هوشلا، 2005).

پس از گذشت پنج ماه از خوابانیدن خاک آلوده شده، نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) سنتز شده و کولیمر مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید (تهیه شده از پژوهشگاه پلیمر ایران) هر یک به مقدار 0/2 درصد به خاک‌های آلوده شده با آرسنیک اضافه شدند و به همراه خاک شاهد (دارای 96 میلی گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک و بدون اعمال جاذب‌های نام‌برده) به مدت یک ماه در گلخانه نگهداری شدند. سپس خاک‌ها در هوای آزاد خشک شد و غلظت اجزاء مختلف آرسنیک با روش ونزل و همکاران (2001) اندازه‌گیری گردید.

#### جزء به جزء کردن آرسنیک در خاک با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای

به منظور بررسی تغییر توزیع آرسنیک در خاک در نتیجه‌ی کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت (HN) و مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید کولیمر (AP)، از روش جزء به جزء کردن آن استفاده شد. در این روش آرسنیک به پنج اجزاء تفکیک می‌شود که عبارتند از: آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده‌ی خاک (قابل استخراج با سولفات آمونیوم 0/05 مولار)، آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده‌ی خاک (قابل استخراج با فسفات آمونیوم 0/05 مولار)، آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف (قابل استخراج با بافر آمونیوم اکسلات 0/2 مولار با پ- هاش 3/25)، آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلورین (قابل استخراج با بافر آمونیوم اکسلات 0/2 مولار + اسید آسکوربیک 0/1 مولار با پ- هاش 3/25) و آرسنیک باقیمانده (قابل استخراج با اسید نیتریک غلیظ) (ونزل و همکاران، 2001). جزئیات روش عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد استفاده در جدول 1 آمده است.

در خاک نیز فقط از طریق آزمایش‌های ناپیوسته<sup>1</sup> و ستونی<sup>2</sup> مطالعه شده است. همچنین اطلاعاتی راجع به تأثیر پلیمرهای اکریلیکی بر تحرک و جزءبندی آنیون‌ها و از جمله آرسنات وجود ندارد. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی جاذب‌های نانوذرات هماتیت و کولیمر مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید در غیرمتحرک کردن آرسنیک و تأثیر آن‌ها بر توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک آلوده انجام شد.

#### مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از عمق 0-20 سانتی متری مزرعه تحقیقاتی دانشگاه زنجان تهیه شد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک گردید و پس از گذرانده شدن از الک 2 میلی متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل pH، EC، بافت به روش هیدرومتری (دی، 1965)، درصد کربن آلی به روش والکلی و بلک (پیچ و همکاران، 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل به روش کلسیمتری (نلسون، 1982)، نیتروژن کل خاک با استفاده از هضم کج‌جلدال (برمنز، 1996)، فسفر فراهم خاک به روش اولسن (کیو، 1996)، پتاسیم قابل جذب به روش عصاره‌گیری با استات آمونیوم (هلماک و اسپارک، 1996) و غلظت آرسنیک معادل کل با اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه (هاسون ادواردز و همکاران، 2004) با استفاده از روش پلاسما جفت شده القایی- طیفسنجی نشر اتمی (ICP-OES) تعیین شد. به منظور آلوده‌سازی نمونه‌های خاک با آرسنیک (96 میلی گرم آرسنیک در کیلوگرم خاک) مقادیر مناسب از نمک آرسنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) در آب مقطر معادل ظرفیت زراعی حل شد و به نمونه‌های خاک اضافه گردید و به‌خوبی مخلوط شد (منصوری و همکاران، 1395). خاک آلوده شده برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت پنج ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه و دمای 28 درجه سانتی- گراد در گلخانه نگهداری گردید (باستوگابوس و همکاران، 2009).

به منظور سنتز نانو ذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) از روش مادن و هوشلا (2005) استفاده گردید. بدین ترتیب که 60 میلی لیتر از محلول یک مولار نیترات آهن به آهستگی بر روی 750 میلی لیتر آب دیونیزه‌ی در حال جوش اضافه شد. سپس سوسپانسیون نانوذرات از روی حرارت برداشته شد و به منظور خنک شدن به مدت یک شب به حال خود رها گردید. سپس با آب دیونیزه دیالیز شد تا

3. X-ray diffraction

4. Scanning electron microscopy

5. Transmission electron microscopy

1. Batch

2. Column

جدول 1- روش عصاره‌گیری دنباله‌ای آرسنیک از خاک (ونزل و همکاران، 2001)

مرحله شستشو	نسبت خاک به محلول (SSR)	شرایط استخراج	عصاره‌گیر	جزء
-	1:25	4 ساعت بهم زدن در دمای 20°C	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.05 M)	1
-	1:25	16 ساعت بهم زدن در دمای 20°C	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0.05 M)	2
NH <sub>4</sub> -oxalate buffer (0.2 M); pH 3.25; SSR 1:12.5; ده دقیقه بهم زدن در تاریکی	1:25	4 ساعت بهم زدن در تاریکی در دمای 20°C	NH <sub>4</sub> -oxalate buffer (0.2 M); pH 3.25	3
NH <sub>4</sub> -oxalate buffer (0.2 M); pH 3.25; SSR 1:12.5; ده دقیقه بهم زدن در تاریکی	1:25	30 دقیقه در داخل آب با دمای 96°C	NH <sub>4</sub> -oxalate buffer (0.2 M)+ ascorbic acid (0.1M); pH 3.25	4
-	1:50 بعد از انجام عمل هضم	هضم مایکروویو	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5

### نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های مهم فیزیکی-شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول 2 آورده شده است.

نتایج حاصل از آزمایش‌های خاک نشان داد که خاک مورد مطالعه آهکی، غیرشور، دارای بافت لوم شنی بود و غلظت‌های آرسنیک کل و قابل جذب آن قابل تشخیص نبود.

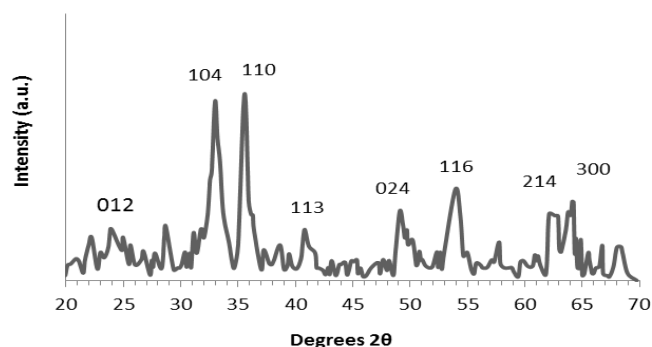
**خصوصیات نانوذرات هماتیت ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) سنتز شده**  
در شکل 1 آنالیز XRD، در شکل 2 تصویر SEM و در شکل 3 تصویر TEM نانوذرات سنتز شده نشان داده شده است.

لازم به ذکر است که آرسنیک جذب شده بصورت غیراختصاصی، شامل جزء محلول و قابل تبادل آرسنیک است که متحرک‌ترین و فراهم‌ترین جزء آن بشمار می‌رود. این جزء می‌تواند در اثر فرایند تبادل یونی وارد فاز محلول خاک شده و در دسترس گیاه قرار گیرد، لذا در این مقاله از آن با عنوان آرسنیک قابل جذب نیز یاد شده است. غلظت آرسنیک در عصاره‌های بدست آمده از هر جزء، بوسیله دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری گردید. این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار انجام گرفت. تحلیل‌های آماری داده‌ها توسط نرم SAS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن صورت پذیرفت. نمودارها با نرم‌افزار Excel ترسیم گردیدند.

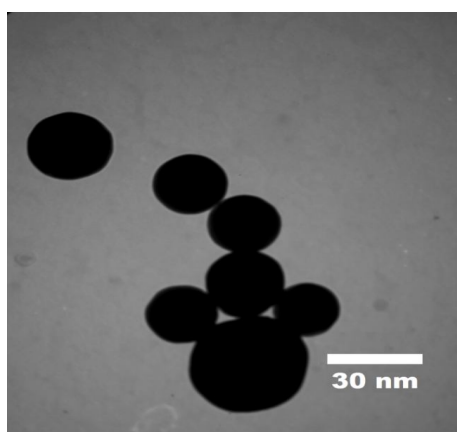
جدول 2- برخی ویژگی‌های مهم فیزیکی-شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش قبل از اعمال تیمارها

ویژگی	واحد	مقدار
رس	(%)	16/4
شن	(%)	55
سیلت	(%)	28/6
pH	-	8
EC عصاره گل اشباع	(dS/m)	0/49
رطوبت اشباع	(%)	38
کربن آلی	(%)	0/33
نیتروژن کل	(%)	0/063
کربنات کلسیم معادل	(%)	13/45
غلظت فسفر قابل جذب	(mg/kg soil)	15
غلظت پتاسیم قابل جذب	(mg/kg soil)	232/5
غلظت آرسنیک قابل جذب	(mg/kg soil)	n.d
آرسنیک کل	(mg/kg soil)	n.d

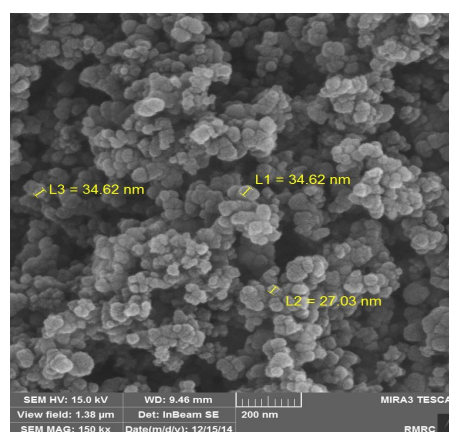
n.d: not detectable



شکل 1- الگوی XRD نانوذرات هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



شکل 3 - تصویر TEM ذرات هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



شکل 2 - تصویر SEM ذرات هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ساختار و فرمول شیمیایی مونومرهای دخیل در تشکیل کوپلیمر اکریلیکی AP در شکل زیر نشان داده شده است.

#### تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده (قابل جذب) در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول 4).

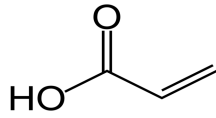
مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی سبب کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک قابل جذب خاک نسبت به تیمار شاهد (بدون کاربرد جاذب) شد ولی تفاوت معنی‌داری میان جاذب‌ها مشاهده نشد (شکل 5). میزان کاهش غلظت آرسنیک قابل جذب خاک با کاربرد سطح 0/2 درصد نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی به ترتیب 65/31% و 62/53% بود.

مورفولوژی نانوذرات هماتیت بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، کروی تشخیص داده شد و میانگین اندازه آن‌ها 32/69 نانومتر اندازه‌گیری گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کروی بودن نانوذرات هماتیت را تأیید نموده و نشان می‌دهد اندازه بیشتر ذرات آن کمتر از 30 نانومتر است. در مقاله حاضر عبارت نانوذرات هماتیت با علامت اختصاری HN نشان داده شده است.

خصوصیات پلیمر اکریلیکی در جدول 3 آورده شده است. در این نوع پلیمر، مونومر پایه اکریلیک اسید است که به جهت بهبود خواص و واکنش‌پذیری آن مونومرهای مالئیک انیدرید و استایرن در کنار آن گنجانیده شده و کوپلیمر مالئیک انیدرید-استایرن-اکریلیک اسید تشکیل شده است که در مقاله‌ی حاضر با علامت اختصاری AP نشان داده شده است. لازم به ذکر است که پلیمر مورد استفاده محلول در آب می‌باشد.

جدول 3- خصوصیات پلیمر اکریلیکی مورد استفاده

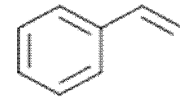
نام پلیمر	علامت اختصاری	رنگ	ساختار	نوع بار	وزن مولکولی $\text{g.mol}^{-1}$	اسیدیته	چگالی $\text{g.cm}^{-3}$	ویسکوزیته cP
مالتیک انیدرید - استایرن - اکریلیک اسید کوپلیمر	AP	سفید شیری	خطی	غیریونی	50000-55000	7	1/02	25



Acrylic acid  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$

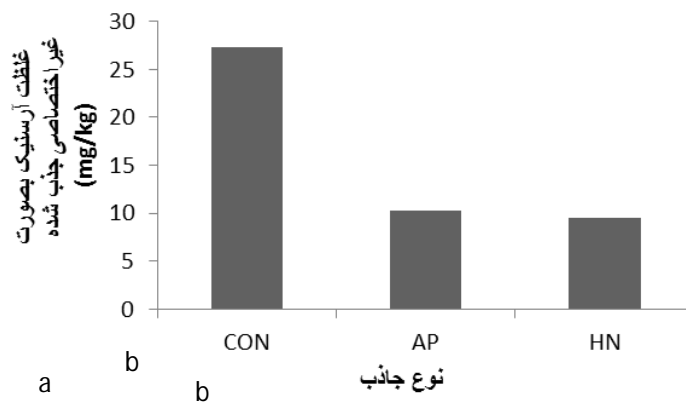


Maleic anhydride  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$



Styrene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$

شکل 4- ساختار شیمیایی مونومرهای تشکیل دهنده پلیمرهای اکریلیکی مورد استفاده (پتريک و همکاران، 2007)



شکل 5- تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک بصورت غیر اختصاصی جذب شده

CON: شاهد، AP: پلیمر اکریلیکی، HN: نانوذرات هماتیت

میانگین‌هایی که دارای حروف مشترک هستند براساس آزمون دانکن در سطح احتمال یک درصد اختلاف معنی‌دار ندارند ولی حروف متفاوت علامت اختلاف معنی‌دار میانگین‌ها است.

جدول 4- نتایج تجزیه واریانس تأثیر نوع جاذب بر غلظت اجزاء آرسنیک در خاک

میانگین مربعات					درجه آزادی	منابع تغییر
آرسنیک باقیمانده	آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری	آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف	آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده	آرسنیک بصورت غیر اختصاصی جذب شده		
782/05**	608/37**	35/28**	166/82**	305/11**	2	نوع جاذب
0/346	0/757	0/376	1/23	0/724	6	خطای آزمایشی
4/47	7/25	4/33	2/91	5/44	-	ضریب تغییرات (%)

\*\* در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار می‌باشد.

واقع آرسنات در محل‌های کنوردینانسی کاتیون فلزی متصل به پلیمر، قرار گرفته و با برقراری پیوندهای کنوردینانسی با کاتیون فلزی، به پلیمر متصل می‌شود. این امر سبب کاهش غلظت آرسنات در محلول خاک می‌گردد. آلبا و همکاران (2010) گزارش نمودند که واکنش پلیمر- فلز در نتیجه‌ی تشکیل پیوندهای کنوردینانسیونی است که سبب به دام افتادن یون فلزی در اسکلت پلیمر و فروریختن پلیمر (Collapse) می‌شود.

بدلیل حضور مونومرهای اکریلیک اسید و مالئیک انیدرید، تعداد فراوانی گروه عاملی کربوکسیل (COOH) در ساختار پلیمر اکریلیکی مورد استفاده، وجود دارد که قادر به تشکیل پیوندهای کووالانسی با فلز آرسنات و بدم انداختن آن می‌باشند. آلبا و همکاران (2010) در بررسی جذب یون کروم Cr (III) از محلول‌های آبی توسط کوپلیمرهای مالئیک انیدرید و مشتقات آمین، به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب شدت تحت تأثیر ماهیت لیگاندها قرار می‌گیرد. وارنس و همکاران (2006) گزارش کردند که غلظت فلزهای سمی کادمیوم، نیکل و روی محلول در خاک‌های آلوده‌ی تیمار شده با مقدار 0/1 درصد پلیمر پلی اکریلات کمتر از خاک فاقد پلیمر بود و تیمار کردن خاک‌های آلوده، با پلیمر سبب کاهش غلظت کادمیوم، نیکل و روی به ترتیب به 25-، 8، 50-25 و 53-40 درصد غلظت آن‌ها در محلول خاک‌های فاقد پلیمر شد.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر نوع جذب بر غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده، در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول 4). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی سبب کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده، نسبت به تیمار شاهد شد (شکل 7). همچنین نانوذرات هماتیت بدلیل دارا بودن سطح ویژه و مکان‌های تبادل یونی بیشتر نسبت به پلیمر اکریلیکی، کارایی بیشتری در کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده داشت. میزان کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده، با کاربرد سطح 0/2 درصد نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی به ترتیب 29/16% و 24/13% بود. یانگ و همکاران (2007) در بررسی تثبیت شیمیایی آرسنیک در خاک دریافتند که افزودن محلول سولفات آهن به خاک آلوده به آرسنات توانست غلظت آرسنات بصورت اختصاصی جذب شده را از 35/16% به 25% کاهش دهد.

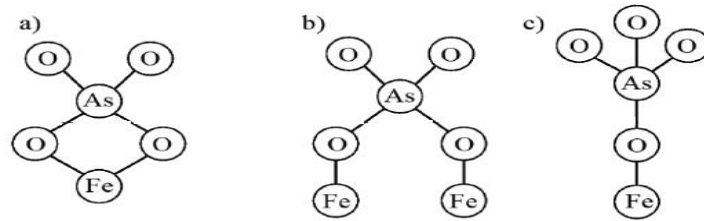
بررسی‌های صورت گرفته نشان داده است که جذب آرسنات توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم عمدتاً بصورت اختصاصی و از طریق سازوکار تبادل لیگاندی و تشکیل کمپلکس درون کره‌ای می‌باشد (شرمن و راندل، 2003). مانینگ و همکاران (2002) دریافتند که آرسنات ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) قادر است با دو گروه هیدروکسیل (OH) موجود در ساختار گویتیت جایگزین شده و کمپلکس‌های دو هسته‌ای  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AsO(OH)}$  را تشکیل دهد (مانینگ و همکاران، 2002). مطالعات آزمایشگاهی با دستگاه‌های EXAFS<sup>7</sup> و FTIR<sup>8</sup> شواهد مستقیمی از تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای آرسنات و آرسنیت با اکسیدهای آهن ارائه داده است (سان و دانر، 1996). زانگ و همکاران (2011) نیز با استفاده از تکنیک EXAFS نشان دادند که آرسنات عمدتاً در اثر تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای تک هسته‌ای و دو هسته‌ای جذب سطح نانو ذرات مگنتیت می‌شود (زانگ و همکاران، 2011). آرسنات از طریق واکنش تبادل لیگاندی با گروه‌های اکسیژن اکسید آهن هماتیت، به شکل پیوندهای تک‌دندانه‌ای- تک‌هسته‌ای در سطوح با بار کم، دودندانه‌ای-دو هسته‌ای در سطوح با بار متوسط و زیاد و در موارد نادر به شکل سه‌دندانه‌ای- چند هسته‌ای جذب آن می‌شود (مانینگ و همکاران، 2002).

سازوکار جذب غیراختصاصی (الکترواستاتیکی) آرسنیک، به مقادیر pH خاک و نقطه صفر بار الکتریکی (Zero Point of Charge) سطح جاذب مربوط می‌گردد. با توجه به اینکه نقطه صفر بار الکتریکی اکسید آهن هماتیت در محدوده 6/5-7 است (زو و همکاران، 1988)، لذا امکان جذب آرسنات بر سطح آن بصورت الکتروستاتیکی اندک است. مطالعات نیز نشان داده‌اند که تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای سازوکار اصلی جذب آرسنات بر سطح اکسیدهای آهن می‌باشد (شرمن و راندل، 2003).

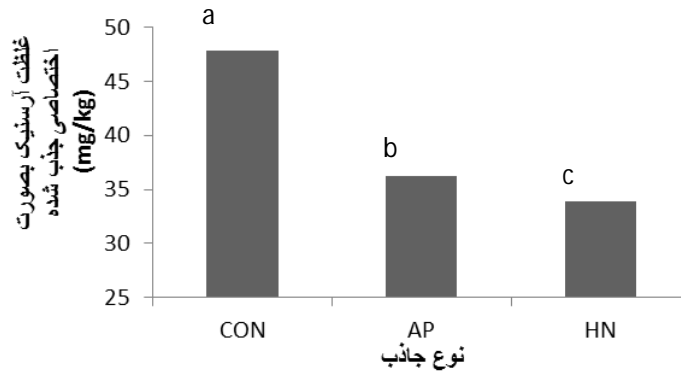
سازوکار غیرمتحرک‌سازی آرسنیک توسط پلیمر اکریلیکی، احتمالاً از طریق برقراری پیوندهای کنوردینانسی بین آرسنات و کاتیون فلزی متصل به گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمین موجود در زنجیر پلیمر است. گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمین موجود در پلیمر با کمپلکس کردن کاتیون‌های فلزی، از طریق تشکیل پیوندهای کووالانسی و یا الکتروستاتیک، کاتیون‌ها را به خود متصل نموده و این کاتیون‌ها بعنوان یک پل عمل نموده و سبب اتصال یون آرسنات به پلیمر می‌شوند. در

<sup>1</sup> Extended x-ray absorption fine structure

<sup>2</sup> Fourier transform infrared spectroscopy



شکل 6- شکل شماتیک انواع کمپلکس قابل تشکیل بر سطح اکسید آهن هماتیت. (a): دو دندانه‌ای - تک هسته‌ای، (b): دو دندانه‌ای - ای - دو هسته‌ای، (c): تک دندانه‌ای (کاربنات، 2012)



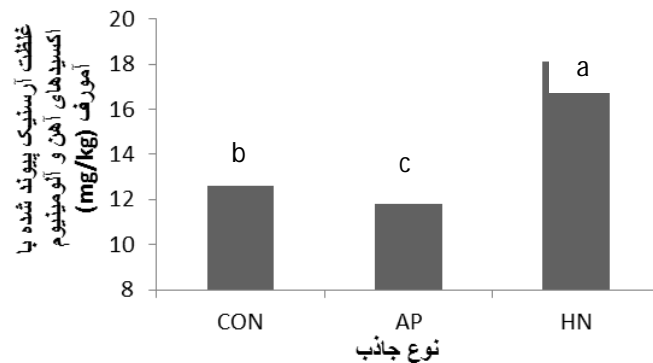
شکل 7- تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده

CON: شاهد، AP: پلیمر اکریلیکی، HN: نانوذرات هماتیت

حروف متفاوت علامت اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال یک درصد است

آمورف با کاربرد نانوذرات هماتیت 43/76% و میزان کاهش غلظت آن با کاربرد پلیمر اکریلیکی 9/08% بود. با کاربرد بافر آمونیوم اکسلات ساختار اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف در هم شکسته و آرسنیک پیوند شده با آن‌ها آزاد می‌شود (ونزل و همکاران، 2001)، اما همزمان بدلیل کاهش اسیدیته خاک به 3/5، گروه‌های عاملی پلیمر پروتون‌گیری نموده و با برقراری پیوند الکتروستاتیک با آرسنیک‌های آزاد شده، آن‌ها را از محلول استخراج شده، خارج و وارد ساختار خود می‌کنند.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول 4). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات هماتیت سبب افزایش و پلیمر اکریلیکی سبب کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف شد (شکل 8). میزان افزایش غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم



شکل 8- تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف

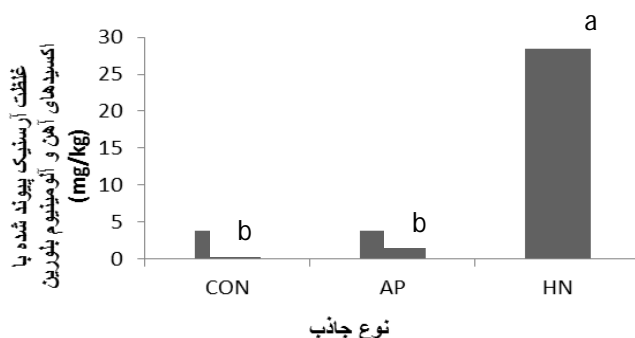
CON: شاهد، AP: پلیمر اکریلیکی، HN: نانوذرات هماتیت

حروف متفاوت علامت اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال یک درصد است



نانوذرات هماتیت سبب افزایش معنی‌دار غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری شد (شکل 9). اما پلیمر اکریلیکی تفاوت معنی‌داری با تیمار شاهد نداشت.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول 4). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد



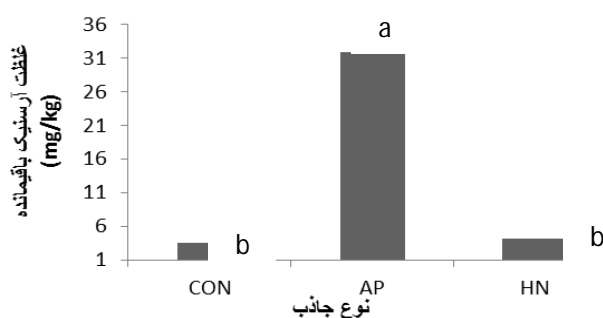
شکل 9- تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلورین  
CON: شاهد، AP: پلیمر اکریلیکی، HN: نانوذرات هماتیت

میانگین‌هایی که دارای حروف مشترک هستند براساس آزمون دانکن در سطح احتمال یک درصد اختلاف معنی‌دار ندارند ولی حروف متفاوت علامت اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها است

جذب شده می‌باشد. باقریفام و همکاران (2014) در بررسی تأثیر اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز بر تثبیت شیمیایی آرسنیک به این نتیجه رسیدند که با کاربرد این افزودنی‌ها غلظت اجزای لب‌لب آرسنیک از جمله آرسنیک قابل جذب و آرسنیک پیوند شده با کربنات‌ها کاهش و غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای فلزی و آرسنیک باقیمانده افزایش یافت.

افزودن نانوذرات هماتیت به خاک آلوده، توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک را تغییر داده است بطوری‌که کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی و غیراختصاصی جذب شده، با افزایش غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن آمورف و بلوری همراه است. این امر نشان می‌دهد که اکسید آهن هماتیت قادر به جداسازی آرسنیک از اجزاء جذب کننده‌ی آن در خاک و وارد نمودن آن به ساختار خود می‌باشد. از آنجا که بخش عمده‌ی نانوذرات هماتیت مورد استفاده ساختار بلوری و قسمت کوچکی از آن ساختار آمورف داشت، آرسنیک وارد شده در بخش بلوری بسیار بیشتر از بخش آمورف بوده و نانوذرات هماتیت بلوری مهم‌ترین جزء در کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی و غیراختصاصی

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک باقیمانده در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول 4). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که غلظت آرسنیک باقیمانده با کاربرد پلیمر اکریلیکی افزایش معنی‌دار داشت ولی با کاربرد نانوذرات هماتیت تفاوت معنی‌داری با تیمار شاهد نشان نداد (شکل 10).



شکل 10- تأثیر نوع جاذب بر غلظت آرسنیک باقیمانده  
CON: شاهد، AP: پلیمر اکریلیکی، HN: نانوذرات هماتیت

میانگین‌هایی که دارای حروف مشترک هستند براساس آزمون دانکن در سطح احتمال یک درصد اختلاف معنی‌دار ندارند ولی حروف متفاوت علامت اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها است

نیتریک غلیظ (13مولار) بیش از 90 درصد ساختمان پلیمر پلی اتیلن ترفتالات را تخریب نمود.

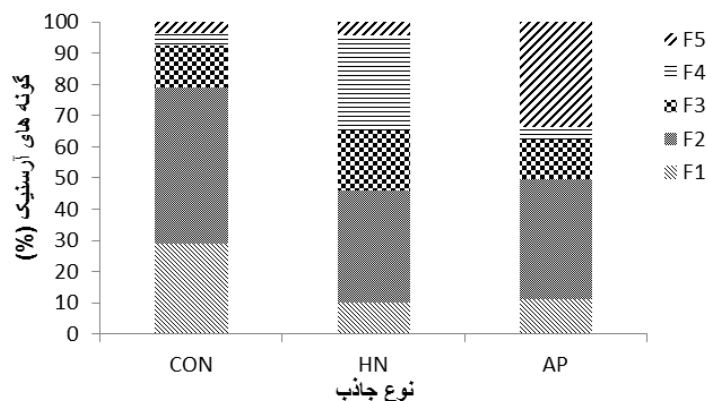
فاکتور تحرک که شامل نسبت متحرک‌ترین جزء فلز به مجموع اجزاء آن فلز در خاک است، می‌تواند به عنوان شاخص مناسبی در ارزیابی کارایی جاذب‌های مختلف در کاهش تحرک فلزات در خاک استفاده شود (لی و همکاران، 2011). طبق جدول 5 هر دو نوع جاذب مورد استفاده بطور معنی‌داری فاکتور تحرک را کاهش دادند و نانوذرات هماتیت با 65% کاهش آن در مقام اول قرار گرفت.

جهت درک بهتر تغییرات صورت گرفته در توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک بعد از افزودن جاذب‌ها، غلظت هر جزء این عنصر بصورت درصدی از کل غلظت آن در خاک نشان داده شده است (شکل 11).

افزودن پلیمر اکریلیکی به خاک آلوده نیز توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک را تغییر داده است، بطوری‌که کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی و غیراختصاصی جذب شده، با افزایش غلظت آرسنیک باقیمانده همراه است. این امر نشان می‌دهد که پلیمر اکریلیکی آرسنیک را از اجزاء جذب کننده‌ی آن در خاک خارج و با تشکیل کمپلکس، آنرا وارد ساختار خود نموده است که با تخریب کامل پلیمر توسط اسید نیتریک غلیظ هنگام استخراج آرسنیک باقیمانده از خاک، تمامی آرسنیک‌های موجود در ساختمان پلیمر آزاد شده‌اند. ویشنیز و ابن سجاد (2011) مشاهده نمودند که اسید نیتریک غلیظ 70% در دماهای بالای 25 درجه سانتی‌گراد سبب تخریب کامل پلیمرهای اکریلیکی می‌گردد. مولر (2007) گزارش نمودند که دمای 100 درجه به‌همراه اسید

جدول 5- فاکتور تحرک آرسنیک قبل و پس از کاربرد سطح 0/2% جاذب‌ها

فاکتور تحرک	تیمار
28/73 a	شاهد
10/89 b	پلیمر اکریلیکی
10/06 b	نانوذرات هماتیت



شکل 11- توزیع نسبی آرسنیک (درصد) قبل و پس از افزودن نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی به خاک آلوده

F1: آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده‌ی خاک، F2: آرسنیک بصورت اختصاصی جذب شده‌ی خاک، F3: آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف، F4: آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلورین، F5: آرسنیک باقیمانده

جاذب‌ها، غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده، که متحرک‌ترین و فراهم‌ترین جزء آرسنیک است، بشدت کاهش یافته است بطوری‌که مقدار آن از 28/6% در خاک شاهد به 9/96% در خاک تیمار شده با نانوذرات هماتیت و 10/78% در خاک تیمار شده با پلیمر اکریلیکی کاهش پیدا کرد. همچنین هر دو نوع جاذب کارایی قابل توجهی در کاهش غلظت آرسنیک بصورت اختصاصی

در خاک شاهد بخش عمده‌ای از کل غلظت آرسنیک در دو جزء بصورت غیراختصاصی (قابل جذب) و اختصاصی جذب شده، توزیع شده است و ایندو جزء کنترل کننده غلظت آرسنیک هستند. تنها 13/25%، 4% و 3/68% از کل غلظت آرسنیک به ترتیب در اجزاء پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف و بلوری و باقیمانده حضور دارد (شکل 11). اما پس از افزودن

انتقال بخش عمده‌ای از آرسنیک قابل جذب خاک به اجزاء نامحلول و با تحرک کم نقش قابل توجهی در غیرمتحرک نمودن آن ایفا نموده است. غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری با کاربرد پلیمر اکریلیکی نوسان بسیار اندکی داشت. (شکل 11).

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که بخش عمده‌ی آرسنیک در خاک شاهد در اجزاء متحرک و فراهم و در خاک‌های تیمار شده با جاذب‌های نانوذرات هماتیت و کوپلیمر مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید در اجزاء کم تحرک توزیع شده بود و کاربرد جاذب-ها غلظت آرسنیک بصورت غیراختصاصی و اختصاصی جذب شده (بالاخص آرسنیک بصورت غیراختصاصی جذب شده) را بطور موثری کاهش داد. در واقع جاذب‌ها با تغییر توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن و انتقال آن از اجزای فراهم و متحرک به اجزای با تحرک کم، نقش مهمی در غیرمتحرک نمودن آن ایفا نمودند. بدلیل ارتباط مستقیم اجزاء متحرک آرسنیک با زیست‌فراهمی آن، کاربرد جاذب‌های نام‌برده در خاک آلوده می‌تواند خطر ورود عنصر سمی آرسنیک به چرخه غذایی را کاهش دهد.

جذب شده داشتند. نکته قابل توجه در خاک تیمار شده با نانوذرات هماتیت، افزایش چشمگیر غلظت آرسنیک پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری به موازات کاهش غلظت دیگر اجزاء آرسنیک است که از 3/99% در خاک شاهد به 30/97% در خاک تیمار شده با این جاذب افزایش یافت که این امر بیانگر نقش کلیدی اکسید آهن هماتیت در نگهداشت آرسنیک است. این نقش احتمالاً در نتیجه‌ی تشکیل پیوندهای درون‌کره‌ای تک دندان‌ه‌ای یا دو دندان‌ه‌ای آن با آرسنیک است. همچنان‌که مطالعات مختلف نشان داده‌اند که رسوب آرسنیک-آهن بسیار نامحتمل است و جذب سطحی، سازوکار اصلی حذف آرسنیک از محلول خاک است. غلظت آرسنیک باقیمانده با کاربرد جاذب نانوذرات هماتیت نوسانات بسیار اندکی نشان داد. (شکل 11). یانگ و همکاران (2007) نیز با بررسی تثبیت شیمیایی آرسنیک در خاک توسط محلول سولفات آهن، به نتایج مشابه دست یافتند. در خاک تیمار شده با پلیمر اکریلیکی، به موازات کاهش غلظت دیگر اجزاء آرسنیک، افزایش چشمگیری در غلظت آرسنیک باقیمانده مشاهده شد، بطوری‌که غلظت آن از 3/66% در خاک شاهد به 34/6% در خاک تیمار شده با این جاذب افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهند افزودن هر دو جاذب توزیع آرسنیک در اجزاء مختلف آن در خاک را تغییر داده و با

### فهرست منابع:

1. منصورى، ط.، ا. گلچین، م. بابااکبری ساری و ش. احمدی. 1395. کاهش تحرک آرسنیک در خاک به کمک نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک. زیر چاپ.
2. Albu, A.M., M. Mocioi, C. Doina Mateescu, and A. Iosif. 2010. Maleic Anhydride Copolymers with Ability to Bind Metal Ions. 1. Polydentate Amine Derivatives for Cr (III) Ions' Removal. Journal of Applied Polymer Science. 121:1867–1874.
3. Bagherifam, S., A. Lakzian, A. Fotovat, R. Khorasani, and S. Komarneni. 2014. In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. Journal of Hazardous Materials. 273:247–252.
4. Bassetto Gabos, M., C. Aparecida de Abreu, and A. René Coscione. 2009. EDTA assisted phytoremediation of a Pb contaminated soil: metal leaching and uptake by jack beans. Scientia Agricola. 66:506-514.
5. Bremner, J. M. 1996. Nitrogen – Total. p. 1085-1122. In D. L. Sparks et al. (ed.). Methods of Soil Analysis. SSSA, Inc. ASA, Inc, Madison, WI.
6. Carabante, I., 2012. Arsenic (V) Adsorption on Iron Oxide: Implications for soil remediation and water purification. Ph.D. Dissertation, Luleå University of Technology.
7. Chen, Y., and F. Li. 2010. Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano- photocatalysts. Colloid and Interface Science. 347:277-281.
8. Das, D., G. Samanta, B.K. Mandal, T.R. Chowdhury, C.R. Chanda, P.R. Chowdhury, G.K. Basu, and D. Chakraborti. 1996. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India. Environ. Geochema and Health. 18:5-15.

9. Day, R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. p. 545-566. In C. A. Black et al. (ed.). *Methods of soil analysis. Part 1. Ser. No. 9.* ASA, Madison, WI.
10. Farre, M., D. Barcelo. 2012. *Analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples.* Oxford, UK.
11. Goh, K.H., and T.T. Lim. 2005. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry* 20:229–239.
12. Guiwei, Q., A.D. Varennes, and C. Cunha-Queda. 2008. Remediation of a mine soil with insoluble polyacrylate polymers enhances soil quality and plant growth. *Soil Use and Management.* 24:350-365.
13. Ha, J., F. Farges, and G.E. Brown. 2006. Adsorption and precipitation of aqueous Zn(II) on nano- and microparticles. 13th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13). Stanford, California.
14. Hudson Edwards, K.A., S.L. Houghton, and A. Osborn. 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry.* 23:745-752.
15. Hafez, H., and H. Yousef. 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. *International Journal of Engineering Science and Technology.*4:3018-3028.
16. Helmke, P. H., and D.L. Sparks. 1996. Potassium. p. 551-574. In D.L. Sparks et al. (ed.). *Methods of soil analysis.* SSSA, ASA, Madison, WI.
17. Kuo, S. 1996. Phosphorus. p. 869-920. In D.L. Sparks et al. (ed.). *Method of soil analysis.* SSSA, ASA, Madison, WI.
18. Lee, S.H., E.Y. Kim, H.P. Jihoon Yun, and J.G. Kim. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal -contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma.* 161:1–7.
19. Lo, M.C.I., J. Hu, G. Chen. 2009. Iron-Based magnetic nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating and metal-finishing wastewater. p. 213-264. In C.T. Zhang, Y.R. Surampali, K.C.K. Lai, Z. Hu, R.D. Tyagi, and M.C.I. Lo (ed.). *Nanotechnologies for Water Environment Applications* American Society of Civil Engineers, Virginia.
20. Madden, A.S., and J.R.M.F. Hochella. 2005. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 69:389–398.
21. Manning, B.A., M. Hunt, C. Amrhein, and J. Yarmoff. 2002. Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology.* 36:54-61.
22. Masscheleyn, P.H., R.D. Delaune, and W.H. Patrick. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology.* 25:1414-1418.
23. Moeller, H.W. 2007. *Progress in Polymer Degradation and Stability Research.* Nova Science Publishers. New York.
24. Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. p. 181-196. In A.L. Page (ed.). *Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties.* Agronomy monograph. No. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.
25. Page, A.L., R.H. Miller, and D.R. Keeney. 1982. *Methods of soil analysis. Part2. Chemical microbiological properties.* American Society of Agronomy. Inc. Soil Science of America. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
26. Pethrick, R.A., A. Ballada, and G.E. Zaikov. 2007. *Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers, Polymers and Composites.* Nova Science Publishers, New York.

27. Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution*. 93:117–136.
28. Smith, E., R. Naidu, and A.M. Alston .1998. Arsenic in the soil environment: a review. *Advances in Agronomy*. 64:149-195.
29. Sojka, R.E., D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentz, and W.J. Orts. 2007. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advance in Agronomy*. 92:75-162.
30. Sherman, D.M., and S.R. Randall. 2003. Surface complexation of arsenic (V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*. 67:22.4223–4230.
31. Varennes, A.D., M.J. Goss, and M. Mourato. 2006. Remediation of a sandy soil contaminated with cadmium, nickel, and zinc using an insoluble polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37:1639–1649.
32. Sun, X.H., and H.E. Doner. 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structure on goethite by FTIR. *Soil Science*. 161:865-872.
33. Varennes, A. D., C. Queda, and A.R. Ramos. 2009. Polyacrylate polymers as immobilizing agents to aid phytostabilization of two mine soils. *Soil Use and Management*. 25:133-140.
34. Wenzel, W.W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, and D.C. Adriano, 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica. Chimica. Acta*. 436:309-323.
35. Woishnis, W., and S. Ebnesajjad. 2011. Acrylic polymers and copolymers. p. 1-79. In. *Chemical resistance of thermoplastics*. United States of America.
36. Xu, H., B. Allard, and A. Grimvall. 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geologic materials. *Water Air and Soil Pollution*. 40:293-305.
37. Yang, L., R.J. Donahoe, and J.C. Redwine. 2007. In situ chemical fixation of arsenic contaminated soils: An experimental study. *Science of the Total Environment*. 387:28–41.
38. Yean, S., L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Calvin, and M.B. Tomson. 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*. 20:3255-3264.
39. Zhang, M., G. Pan, D. Zhao, and G. He. 2011. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. *Environmental Pollution*. 159:3509-3514.

## Effects of Hematite Nanoparticles and Acrylic Copolymer Adsorbents on Distribution of Arsenic Fractions in Soil

**T. Mansouri<sup>1</sup>, A. Golchin, M. R. Neyestani, and H. Kouhestani**

PhD. Student, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Zanjan;  
E-mail: t.mansouri2010@gmail.com

Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Zanjan.  
Chief Director of the Novin Shimyar Lab, Tehran; E-mail: agolchin2011@yahoo.com

Chief director of the novin Shimyar lab, Tehran; E-mail: neyestani@shimyar.com

Assistant Professor, Department of Geology, College of Science, University of Zanjan;  
E-mail: kouhestani@znu.ac.ir

**Received: February, 2016 & Accepted: February, 2017**

### Abstract

Arsenic (As) is one of the heavy metals whose contamination of soil and groundwater is common and disturbing. Therefore reducing the concentrations of labile fractions of arsenic is very important, because these fractions are bioavailable. This study was carried out to evaluate the effects of hematite nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and maleic anhydride - styrene - acrylic acid copolymer on motility of arsenic in contaminated soils and arsenic distribution in different fractions in soil. For this purpose, an experiment was conducted using a completely randomized design and three replications. Two types of adsorbents including hematite nanoparticles and maleic anhydride - styrene - acrylic acid copolymer were applied at the rate of 0.2 percent in a soil contaminated with 96 mg As/kg. The structure and properties of the nanoparticles were determined using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. The effects of adsorbents on arsenic mobility and distribution in soil were assessed by sequential extraction method and using ICP devices. Imaging of hematite nanoparticles showed that the mean diameter of the particles was 32.69 nm and their morphology was spherical. The results showed that the effects of adsorbents on the concentrations of non-specifically and specifically sorbed arsenic, amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al, well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al and residual phases were significant. Application of adsorbents decreased the concentrations of non-specifically and specifically sorbed arsenic and hematite nanoparticles had more efficiency. The reduction in the concentrations of non-specifically sorbed (available) arsenic at the application rate of 0.2% of the hematite nanoparticles and acrylic copolymer were 65.31% and 62.54%, respectively. A sharp increase was observed in the concentrations of poorly and well-crystalline hydrous oxides of Fe and Al by application of hematite nanoparticles. Also, the concentration of residual arsenic sharply increased by application of acrylic copolymer. Hematite nanoparticles and acrylic copolymer immobilized arsenic in the soil by changing its distribution.

**Keywords:** Soil contamination, Motility of arsenic, Immobilization, Sequential extraction

---

<sup>1</sup> Corresponding author: Zanjan, University of Zanjan