



دانشگاه گسترش دانش و فناوری

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک  
جلد بیست و سوم، شماره ششم، ۱۳۹۵  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## کاهش تحرک آرسنیک در خاک به کمک نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی

\* طاهره منصوری<sup>۱</sup>، احمد گلچین<sup>۲</sup>، محمد بابا اکبری ساری<sup>۳</sup> و شروین احمدی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، استاد گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان،

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، <sup>۳</sup> هیأت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱۱

### چکیده

**سابقه و هدف:** آرسنیک از جمله فلزهای سنگینی است که آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی توسط آن نگران‌کننده است و به دلیل اثرات سمی و سرطان‌زایی آن، توجه به پاک‌سازی زیست‌محیطی این عنصر رو به گسترش است. تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت عناصر سنگین در خاک به مقدار آن عناصر در محلول خاک و ارتباط آن‌ها با اجزای جامد خاک بستگی دارد نه غلظت کل آن‌ها در خاک. تکنیک تثبیت شیمیایی بر مبنای کاهش تحرک و فراهمی فلزات سمی با استفاده از افزودنی (جاذب)‌های مختلف، استوار است. پژوهش حاضر با هدف بررسی و مقایسه میزان کارایی جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی در کاهش تحرک آرسنیک در خاک‌های آلوده به غلظت‌های مختلف آرسنیک و یافتن مقدار مناسب از جاذب‌های نام‌برده انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** بدین‌منظور یک آزمایش فاکتوریل با دو فاکتور نوع و مقدار جاذب (چهار نوع جاذب شامل نانوذرات هماتیت، کوپلیمر اکریل‌آمید-اکریلیک اسید (A) و کوپلیمرهای مالئیک انیدرید-استایرن-اکریلیک اسید (B و C)) هر یک در چهار مقدار (صفر، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد) و غلظت‌های مختلف آرسنیک (صفر، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۹۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از منبع نمک آرسنات سدیم در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) به روش هیدروترمال از نیترات آهن (III) سنتز شدند و خصوصیات آن‌ها به‌وسیله تکنیک‌های SEM، XRD و TEM بررسی گردید. پلیمرها از پژوهشگاه پلیمر ایران تهیه شدند. خاک‌های آلوده شده به‌مدت پنج ماه خوابانیده شدند، سپس جاذب‌های مختلف به آن‌ها افزوده شدند و پس از گذشت یک ماه، غلظت آرسنیک فراهم خاک (مجموع آرسنیک محلول و تبادل‌ی خاک) با استفاده از سولفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار، غلظت آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک با استفاده از فسفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار اندازه‌گیری شد. مجموع غلظت این دو جزء آرسنیک نیز محاسبه شد. کارایی جاذب‌ها در میزان کاهش غلظت هر یک از اجزای آرسنیک مورد بحث قرار گرفت.

**یافته‌ها:** تصویربرداری از نانوذرات هماتیت نشان داد که متوسط قطر آن‌ها ۳۲/۶۹ نانومتر و مورفولوژی آن‌ها کروی است. نتایج نشان داد که تأثیر نوع و مقدار جاذب، غلظت آرسنیک کل خاک و همچنین اثر متقابل آن‌ها بر غلظت آرسنیک فراهم خاک، آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک و مجموع آرسنیک فراهم و جذب‌شده

\* مسئول مکاتبه: [t.mansouri2010@gmail.com](mailto:t.mansouri2010@gmail.com)

به صورت اختصاصی در خاک معنی دار بود، به طوری که با افزایش غلظت آرسنیک کل خاک، غلظت آرسنیک فراهم خاک، آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک و مجموع آرسنیک فراهم و جذب شده به صورت اختصاصی در خاک افزایش یافت. کاربرد جاذب‌ها سبب کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک، آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی خاک و مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک گردید و با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها، میزان کاهش غلظت هر یک از اجزاء آرسنیک در خاک افزایش یافت به طوری که کم‌ترین غلظت آن‌ها در خاک، از کاربرد مقدار ۰/۲ درصد جاذب‌ها به دست آمد. کاربرد جاذب نانوذرات هماتیت غلظت آرسنیک را بیش از سایر جاذب‌ها کاهش داد و مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید کوپلیمر (C)، اکریل‌آمید- اکریلیک اسید کوپلیمر (A) و مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید کوپلیمر (B) به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. میزان کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک، با کاربرد مقدار ۰/۲ درصد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به ترتیب ۶۰/۸٪، ۵۶/۸٪، ۳۷/۹٪ و ۲۶/۶٪ بود. در نوع و مقدار جاذب مشابه، میزان کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک، به ترتیب ۲۷/۵٪، ۲۲/۷٪، ۱۴/۹٪ و ۱۰٪ بود. در نهایت میزان کاهش مجموع غلظت آرسنیک فراهم خاک و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک، در نوع و مقدار جاذب مشابه به ترتیب ۳۹/۴٪، ۳۴/۸٪، ۲۳/۱٪ و ۱۵/۹٪ بود. تعداد لیگاندهای کلاته کننده فلز تعیین کننده ظرفیت جذب پلیمرها بود. جاذب‌ها در غلظت‌های بالاتر آرسنیک خاک نسبت به غلظت‌های پایین آن، توانایی بیشتری در کاهش غلظت آرسنیک در خاک داشتند. همچنین کارایی آن‌ها در کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک بیش تر از آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی خاک بود.

**نتیجه گیری:** نانوذرات هماتیت، پلیمرهای اکریلیکی مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید (B و C) و اکریل‌آمید- اکریلیک اسید (A) به خصوص نانوذرات هماتیت می‌توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر جهت کاهش غلظت آرسنیک فراهم و جذب شده به صورت اختصاصی در خاک و مجموع آرسنیک فراهم و جذب شده به صورت اختصاصی در خاک به کار روند.

#### واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، پالایش، تثبیت شیمیایی

#### مقدمه

سبب جذب آن توسط گیاهان و ورود این عنصر به زنجیره غذایی انسان و حیوان و ایجاد اثرات مزمن و حاد می‌شود (۲۰). آرسنیک به دلیل دارا بودن حالت‌های اکسیداسیونی مختلف (+۵، +۳، ۰، -۳) طیف وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی را در خاک تشکیل می‌دهد. آرسنیک در خاک عمدتاً به شکل پنج ظرفیتی (آرسنات) و یا سه ظرفیتی (آرسنیت) حضور دارد (۱۹). آرسنیک سه ظرفیتی در شرایط احیایی گونه غالب آرسنیک می‌باشد در حالی که در شرایط اکسیدی (۸-۵ pH،  $EH > 200 \text{ mv}$ ) آرسنیک معمولاً به شکل پنج ظرفیتی

آلودگی خاک با فلزهای سمی یک مسأله مهم و رایج محیط زیستی است که در نتیجه تغییر در الگوی کاربری اراضی نظیر گسترش صنایع شهری، توسعه زیربناها و توسعه جهانگردی تشدید شده است (۱۰). آرسنیک (As) از نظر فراوانی بیستمین عنصر موجود در پوسته زمین به شمار می‌رود و از جمله فلزهای سنگینی است که سمیت، تحرک و پایداری زیادی دارد و آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی توسط آن نگران کننده است. وجود آرسنیک در آب و خاک

دارند. قابلیت نانوذرات آهن و نانوآکسیدهای آهن در جذب آرسنیک در چندین مطالعه که به صورت پیمانه‌ای و ستونی انجام شدند ثابت شده است (۲۵، ۳۵). هارتلی و همکاران (۲۰۰۴) با استفاده از آزمایش‌های ستونی تأثیر افزودن یک درصد وزنی آهک، اکسید آهن گویتیت، سولفات آهن (II) و (III) را بر تثبیت و کاهش تحرک آرسنیک در چند خاک آلوده را بررسی نموده و گزارش کردند که ترکیبات حاوی آهن، بالاخص آهن سه‌ظرفیتی، به‌خوبی غلظت آرسنیک در زه‌آب خروجی از ستون‌های خاک را کاهش دادند، به‌طوری‌که میزان کاهش غلظت آرسنیک در زه‌آب خروجی با افزودن سولفات آهن (II) و (III) و گویتیت به‌ترتیب ۸۷٪، ۹۲٪ و ۵۶٪ بود در حالی‌که آهک فقط ۱۷٪ آن را کاهش داد (۱۲). گیمنز و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی تأثیر هماتیت، گویتیت و مگنتیت طبیعی را بر جذب آرسنیک از محلول‌های آبی توسط آزمایش‌های پیمانه‌ای مشاهده نمودند که ظرفیت هماتیت در جذب آرسنیک بیش‌تر بود (۸). حافظ و یوسف (۲۰۱۲) نیز توسط آزمایش‌های پیمانه‌ای تأثیر نانوذرات هماتیت را بر جذب مس، روی، کبالت، نیکل و آنیون کروم سه‌ظرفیتی از محلول‌های آبی بررسی کرده و مشاهده نمودند که این نانوذرات پس از ۱۵ دقیقه تماس با آنیون کروم ۹۵٪ آن را جذب نمود (۱۱). این پژوهشگران بیش‌ترین مقدار جذب مس، نیکل، کروم (III)، روی و کبالت (II) را به‌ترتیب ۱۰، ۴۲/۵، ۴۷/۵، ۴۰ و ۳۵ میلی‌گرم در گرم نانوذرات هماتیت گزارش کردند و به این نتیجه رسیدند که نانوذرات هماتیت کارایی زیادی در حذف فلزات از محلول‌های آبی دارد.

استفاده از پلیمرها برای رسوب دادن فلزات سنگین در آب و تشکیل کمپلکس‌های پلیمر-فلز نیز از تکنولوژی‌های نوین در زدودن فلزات سنگین از

در خاک حضور دارد (۶). آرسنیک با برقراری پیوندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی با اجزاء مختلف خاک، میان آن‌ها توزیع شده است و چگونگی توزیع آن در این اجزاء، تعیین‌کننده تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت آن است نه غلظت کل آن. اجزاء آرسنیک در خاک شامل محلول، تبادلی، به‌صورت اختصاصی جذب‌شده در سطح ذرات خاک، متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف، متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم بلورین و اجزای باقی‌مانده است. اجزاء محلول و تبادلی، اجزاء متحرک و قابل دسترس آرسنیک هستند (۳۲). یافتن اصلاح‌کننده مناسب و اختصاصی برای کاهش تحرک آرسنیک در خاک، از جمله چالش‌هایی است که پژوهشگران محیط زیست امروزه با آن مواجه هستند. راه‌های پالایش خاک‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی بر یکی از دو اصل خارج نمودن آلاینده از خاک (استخراج) و یا غیرمتحرک‌سازی آلاینده استوارند. روش‌های غیرمتحرک‌سازی شامل جامدسازی<sup>۱</sup> یا تثبیت<sup>۲</sup> است. روش تثبیت شیمیایی بر مبنای کاهش تحرک و فراهمی فلزات سمی توسط افزودنی‌های مختلف، استوار است. بدین‌صورت که غلظت اجزاء متحرک فلزات سمی در خاک، با اتصال آن‌ها به افزودنی کاهش می‌یابد. نانوآکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از جمله موادی هستند که طی سال‌های اخیر به‌عنوان ماده اولیه در جهت تیمار و پاک‌سازی آب و خاک آلوده به فلزات سنگین به‌کار برده شده‌اند (۱۶). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در مقیاس نانو به‌دلیل داشتن سطح ویژه بیش‌تر و متعاقباً سینتیک جذب سریع‌تر و قابلیت انتقال بیش‌تر به اعماق، نسبت به ذرات با مقیاس میکرو، ۵ تا ۱۰ برابر قدرت جذب بیش‌تری برای آرسنیک داشته (۳۴) و بنابراین پتانسیل بیش‌تری برای غیرمتحرک‌سازی آن

1- Solidification

2- Stabilization

و ۰/۲ درصد تیمار شده بود، به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۱۷ مقدار آن در خاک آلوده فاقد پلیمر بود (۳۰). فرایندهای شیمیایی، بیولوژیکی و مکانیکی در خاک می‌توانند سبب تخریب پلیمرها شوند ولی این عمل به دلیل اندازه مولکولی بسیار زیاد پلیمرها بسیار کند صورت می‌گیرد (۲۶). لارسون و همکاران (۱۹۹۷) گزارش کردند که با افزایش وزن مولکولی پلیمرهای اکریلیکی به بیش از ۱۰۰۰ گرم بر مول تجزیه پذیری آن‌ها به شدت کاهش یافت (۱۴). استفاده از نانو اکسیدهای آهن و پلیمرها از راه کارهای نوین در پالایش خاک‌های آلوده هستند ولی تاکنون تأثیر نانو ذرات هماتیت بر تحرک آرسنیک بسیار اندک و فقط از طریق آزمایش‌های پیمانهای و ستونی مورد بررسی قرار گرفته است، همچنین اطلاعاتی راجع به تأثیر پلیمرهای اکریلیکی بر جذب آنیون‌ها و از جمله آرسنات وجود ندارد. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی و مقایسه میزان کارایی جاذب‌های نانو ذرات هماتیت و سه نوع پلیمر اکریلیکی در غیرمتحرک کردن آرسنیک در خاک‌های آلوده با غلظت‌های مختلف آرسنیک و یافتن مقدار مناسب از جاذب‌های نام برده انجام شد.

### مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از عمق ۲۰-۰ سانتی متری مزرعه تحقیقاتی دانشگاه زنجان تهیه شد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از گذراندن شدن از الک ۲ میلی متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل pH، EC، بافت به روش هیدرومتری (۷)، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (۲۲)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (۲۱)، غلظت آرسنیک قابل جذب با استفاده از سولفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار (۳۲) و غلظت آرسنیک معادل کل با اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه (۱۳) و با استفاده

خاک است (۲۸). پلیمرها مولکول‌های طولی متشکل از واحدهای کوچک‌تر یا مونومر هستند که توسط نیروهای کووالانسی بهم متصل شده‌اند. اگر مولکول‌های درشت حاصل از تکرار یک نوع ماده تکرار شوند باشند هموپلیمر نام دارند ولی اگر حاصل از تکرار بیش از یک نوع مونومر باشند کوپلیمر نامیده می‌شوند (۲۶). اولین گزارش راجع به کی‌لیت شدن شدن عناصر کم مقدار توسط پلیمر پلی‌اکریلات در سال ۱۹۵۴ ارائه گردید و مربوط به فلز مس بود (۳۱). گویوی و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که پلیمرهای آبدوست فراهمی زیستی فلزهای سمی را در نتیجه کلاته کردن و برقراری پیوند یونی و کووالانسی با فلزات کاهش می‌دهند (۹). وارنس و همکاران (۲۰۰۹) بیان نمودند در یک خاک آلوده، مقدار مس و روی قابل استخراج با آب به ترتیب ۲/۸ و ۲ برابر بیشتر از زمانی بود که آن خاک با پلیمر پلی‌اکریلات تیمار شده بود (۲۹). همچنین آن‌ها گزارش نمودند که در خاک آلوده دیگری که با پلیمر پلی‌اکریلات تیمار شده بود مقدار سرب قابل استخراج با آب به ۶۳٪ و مقدار مس و روی به ۵۰٪ مقدار آن در خاک شاهد کاهش پیدا کرد. گویوی و همکاران (۲۰۰۸) گزارش نمودند که در یک خاک شنی آلوده به سرب، مقدار سرب قابل استخراج با کلسیم کلراید به ترتیب ۶/۷-۱/۶ برابر بیشتر از خاک‌های آلوده تیمار شده با پلیمر پلی‌اکریلات در مقادیر ۰/۶-۰/۴ درصد بود (۹). این پژوهشگران بیان نمودند که پلیمر از طریق افزایش pH خاک (از مقدار ۳/۸ در خاک شاهد تا ۶ در خاک دارای ۰/۶ درصد پلیمر) و کلاته کردن سرب منجر به کاهش در مقدار سرب قابل استخراج با کلسیم کلراید شد. وارنس و تورس (۱۹۹۹) نیز گزارش کردند که مقدار مس قابل استخراج با آب در یک خاک آلوده به مس (آلودگی طبیعی) که با پلیمر پلی‌اکریلات در مقادیر ۰/۱ درصد

از روش پلاسمای جفت شده القایی - طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-OES, Varian Vista-MPX) تعیین شد. به منظور آلوده‌سازی نمونه‌های خاک مقادیر محاسبه شده 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 به خوبی یکنواخت و همگن شد. سطوح مختلف آلودگی شامل غلظت‌های ۰، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۹۶ میلی‌گرم آرسنیک در کیلوگرم خاک بودند. نمونه خاک‌های آلوده شده در مقادیر یک کیلوگرمی به داخل گلدان‌ها منتقل و جهت رسیدن به تعادل نسبی به مدت پنج ماه در رطوبت ظرفیت زراعی در شرایط گلخانه نگهداری شدند.

به منظور سنتز نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) از روش مادن و هوشلا (۲۰۰۵) استفاده گردید (۱۷). بدین ترتیب که ۶۰ میلی‌لیتر از محلول یک مولار نیترات آهن به آهستگی (دو قطره در هر ثانیه) بر روی ۷۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه 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 زمانی که هدایت الکتریکی سوسپانسیون با آب دیونیزه برابر گردید. با خشک کردن سوسپانسیون در حالت یخ‌زدگی (Freeze drying) نانوذرات هماتیت به دست آمد. ساختار و خصوصیات نانوذرات سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD, 40 kV, 30 mA, Cu K $\alpha$ , Bruker, D4 Advance, Germany) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Leo Supra, 50 VP, Carl Ziess, Germany) و عبوری (TEM Philips - EM 208, 100 kV) تعیین گردید.

پس از گذشت پنج ماه از خوابانیدن خاک‌های آلوده شده، نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) سنتز شده و همچنین سه نوع پلیمر اکریلیکی (تهیه شده از

پژوهشگاه پلیمر ایران) هر کدام به‌طور جداگانه در مقادیر صفر، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد به خاک‌های دارای غلظت‌های مختلف آرسنیک (۰، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۹۶ میلی‌گرم در کیلوگرم) اضافه شدند. پس از گذشت یک ماه خاک‌های داخل گلدان‌ها در هوای آزاد خشک شدند و غلظت آرسنیک فراهم (مجموع آرسنیک محلول و تبادل‌ی خاک) و آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک با روش وزن و همکاران (۲۰۰۱) اندازه‌گیری گردید (۳۲) و غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک محاسبه شد.

**اندازه‌گیری غلظت آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک:** بدین منظور پس از پایان دوره آزمایش، یک گرم خاک به داخل لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با ۲۵ میلی‌لیتر محلول سولفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار به مدت چهار ساعت تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ شدن به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۱۷۰۰ دور در دقیقه و گذرانده شدن از کاغذ صافی، عصاره به دست آمده برای اندازه‌گیری غلظت آرسنیک فراهم خاک، به کار رفت. خاک باقی‌مانده از مرحله قبلی با ۲۵ میلی‌لیتر محلول فسفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار به مدت ۱۶ ساعت تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ و صاف شدن، عصاره به دست آمده برای اندازه‌گیری غلظت آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک به کار رفت (۳۲). غلظت آرسنیک در عصاره‌های به دست آمده ه‌وسیله دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری گردید. کارایی جذب‌ها در کاهش تحرک آرسنیک با توجه به میزان کاهش در غلظت آرسنیک فراهم خاک، مشخص می‌شود. میزان کاهش غلظت هر کدام از اجزاء آرسنیک به‌صورت درصد، نسبت به مقدار اولیه آن‌ها (شاهد) از طریق رابطه ذیل محاسبه شد:

سطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت. نمودارها با نرم‌افزار Excel ترسیم گردیدند.

### نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. نتایج حاصل از آزمایش‌های خاک نشان داد که بافت خاک مورد مطالعه لوم شنی، مقدار کربن آلی آن ۰/۳۳ درصد، کربنات کلسیم معادل آن ۱۳/۴۵ درصد و غلظت آرسنیک کل و قابل جذب آن قابل تشخیص نبود.

$$Q = (C_o - C_f / C_o) * 100 \quad (1)$$

که در آن، Q میزان کاهش غلظت هر کدام از اجزاء آرسنیک (درصد)،  $C_o$  غلظت آرسنیک در خاک شاهد (فاقد جاذب) ( $\text{mg kg}^{-1}$ )،  $C_f$  غلظت آرسنیک در خاک تیمار شده با جاذب ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

این آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی با چهار نوع جاذب در چهار مقدار و شش غلظت آرسنیک کل خاک و در سه تکرار انجام گرفت. تحلیل‌های آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چنددامنه‌ای دانکن در

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک مورد استفاده.

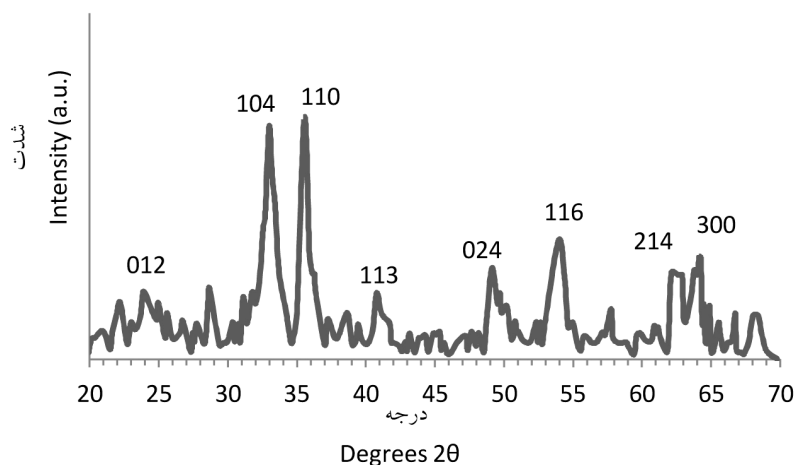
Table 1. Selected physico-chemical properties of the experimental soil.

مقدار Value	واحد Unit	ویژگی Parameter
38	(%)	رطوبت اشباع Saturation moisture
16.4	(%)	رس Clay
55	(%)	شن Sand
28.6	(%)	سیلت Silt
8	-	pH
0.49	( $\text{dS m}^{-1}$ )	EC عصاره گل اشباع EC of saturation paste
0.33	(%)	کربن آلی Organic carbon
13.45	(%)	کربنات کلسیم معادل Calcium carbonate equivalent
n.d	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	غلظت آرسنیک قابل جذب concentration of available As
n.d	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	غلظت آرسنیک کل concentration of total As

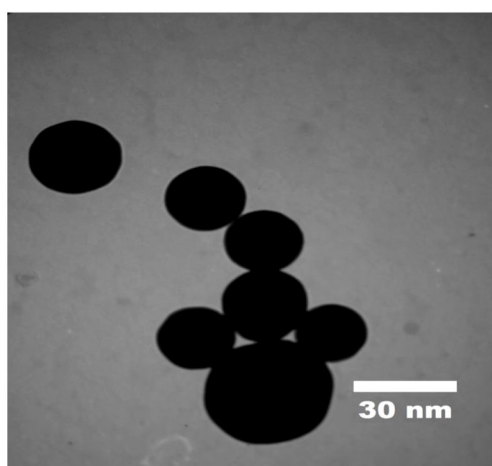
n.d: not detectable

24.39° (012), 33.45° (104), 36.02° (110), 41.15° (113), 49.80° (024), 54.36° (116), 57.33° (122), 62.70° (214), 64.37° (300).

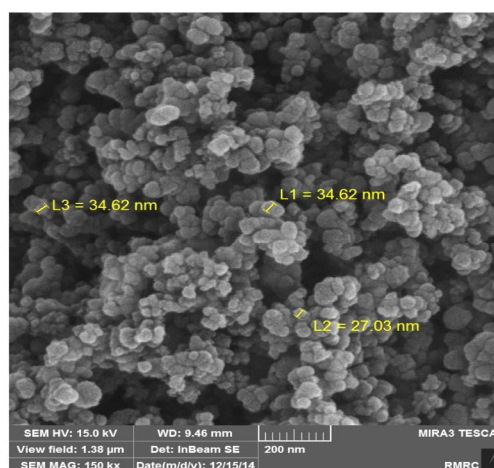
خصوصیات نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) سنتز شده: در شکل ۱ آنالیز XRD، در شکل ۲ تصویر SEM و در شکل ۳ تصویر TEM نانوذرات سنتز شده آورده شده است. پیک‌های مشخصه هماتیت بدین شرح هستند:



شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).  
Figure 1. XRD pattern of hematite nanoparticles ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



شکل ۳- تصویر TEM نانوذرات هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  
Figure 3. TEM image of hematite nanoparticles.



شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  
Figure 2. SEM image of hematite nanoparticles.

می‌دهد اندازه بیشتر ذرات آن کمتر از ۳۰ نانومتر است.

خصوصیات پلیمرهای اکریلیکی در جدول ۲ نشان داده شده است. در این سه نوع پلیمر مونومر پایه، اکریلیک اسید است که به جهت بهبود خواص

مورفولوژی نانوذرات هماتیت به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، کروی تشخیص داده شد و میانگین اندازه آن‌ها ۳۲/۶۹ نانومتر اندازه‌گیری گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کروی بودن نانوذرات هماتیت را تأیید نموده و نشان

با علامت اختصاری A و B نام‌گذاری شده‌اند. کوپلیمر C با افزایش تعداد کومونومر مالئیک انیدرید در کوپلیمر B به دست آمده است. لازم به ذکر است که پلیمرهای مورد استفاده دارای ساختار خطی بوده و محلول در آب هستند.

و واکنش‌پذیری آن مونومرهای دیگر از جمله اکریل‌آمید، مالئیک انیدرید و استایرن در کنار آن گنجاینده شده‌اند و سبب تشکیل کوپلیمرهای اکریل‌آمید- اکریلیک اسید و مالئیک انیدرید- استایرن- اکریلیک اسید شده‌اند که در مقاله به ترتیب

جدول ۲- خصوصیات پلیمرهای اکریلیکی مورد آزمایش.

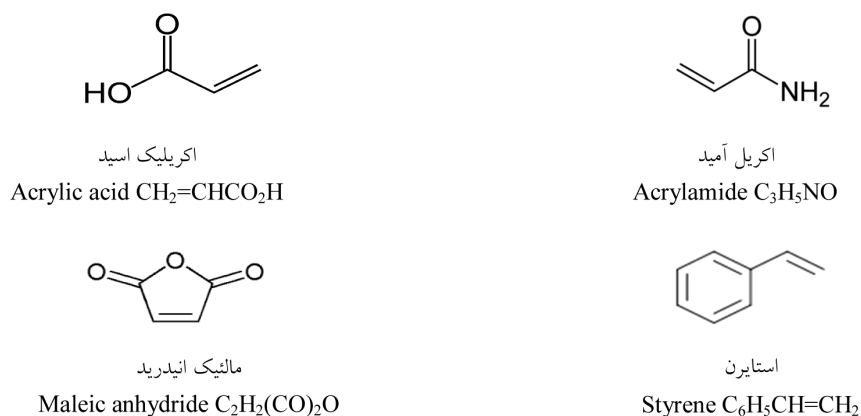
Table 2. Properties of the experimental acrylic polymers.

Maleic anhydride- styrene- acrylic acid copolymer	Maleic anhydride- styrene- acrylic acid	اکریل‌آمید- اکریلیک اسید Acrylamid-Acrylic acid	نام پلیمر Polymer name
C	B	A	علامت اختصاری Symbol
سفید شیری Milky white	سفید شیری Milky white	سفید شیری Milky white	رنگ Color
غیریونی Noionic	کاتیونی Cationic	آنیونی Anionic	نوع بار Type of charge
50000-55000	50000-55000	50000-55000	وزن مولکولی Molecular weight (g.mol <sup>-1</sup> )
60	63	80	اکریلیک اسید Acrylic acid (mol%)
0	0	20	اکریل‌آمید Acrylamid (mol%)
35	8	0	مالئیک انیدرید Maleic anhydride (mol%)
5	19	0	استایرن Styrene (mol%)
7	6-7	2-3	اسیدینه
1.02	1.04	1.04	چگالی Density (g.cm <sup>-3</sup> )
25	25	30	ویسکوزیته Viscosity (cp)

داد که اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک فراهم خاک (مجموع آرسنیک محلول و تبادلی) در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳).

ساختار و فرمول شیمیایی مونومرهای دخیل در تشکیل پلیمرهای اکریلیکی مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است (۲۳).  
تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک فراهم خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان





شکل ۴- ساختار شیمیایی مونومرهای تشکیل دهنده پلیمرهای اکریلیکی.

Figure 4. Chemical structures of monomers forming acrylic polymers.

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب، غلظت‌های آرسنیک کل خاک و اثر متقابل آن‌ها بر غلظت‌های آرسنیک فراهم، آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی و مجموع آرسنیک فراهم و جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک.

Table 3. The results of analysis of variance data indicating the effects of adsorbents application dosages, levels of soil total As and the interactive effects of these factors on concentrations of soil available As, specifically sorbed As and sum of them.

میانگین مربعات Mean of squares				
مجموع آرسنیک فراهم و جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک Sum of soil available and specifically sorbed As	آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک Soil specifically sorbed As	آرسنیک فراهم خاک Soil available As	درجه آزادی Degree of freedom	منابع تغییر Sources of variation
192.77**	34.88**	64.398**	15	نوع و مقدار جاذب Types and dosages of adsorbents
26456.758**	12423.7**	2626.61**	5	غلظت آرسنیک کل خاک Levels of soil total As
46.83**	8.58**	16.568**	75	نوع و مقدار جاذب × غلظت آرسنیک کل خاک Types and dosages of adsorbents* levels of soil total As
0.77	0.733	0.188	192	خطای آزمایشی Error
4.05	5.74	6.35	-	ضریب تغییرات (%) CV(%)

\*\* در سطح احتمال یک درصد معنی دار می باشد.

\* Significant in 0.01% probability level.

و با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها میزان کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک، افزایش یافت (شکل ۵). کارایی جاذب‌ها در میزان کاهش غلظت آرسنیک

مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و همچنین پلیمرهای اکریلیکی سبب کاهش معنی دار غلظت آرسنیک فراهم خاک شد

(۳۶). مکانیسم جذب غیراختصاصی (الکترواستاتیکی) آرسنیک به مقادیر pH زیر نقطه صفر بار الکتریکی (ZPC) سطح جذب محدود می‌گردد (۲). اما مکانیسم اصلی جذب، تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای می‌باشد. آرسنات از طریق واکنش تبادل لیگاندی با گروه‌های OH سطح، به شکل پیوندهای تک‌دندانه‌ای- تک‌هسته‌ای در سطوح با بار کم، دودندانه‌ای- دوهسته‌ای در سطوح با بار متوسط و زیاد و در موارد نادر به شکل سه‌دندانه‌ای- چندهسته‌ای جذب می‌شود (۱۸).

وارنس و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که غلظت فلزهای سمی کادمیوم، نیکل و روی محلول در خاک‌های آلوده تیمار شده با مقدار ۰/۱ درصد پلیمر پلی‌اکریلات کم‌تر از خاک شاهد بود و تیمار کردن خاک‌های آلوده، با پلیمر سبب شد که غلظت کادمیوم، نیکل و روی به ترتیب ۸-۲۵، ۲۵-۵۰ و ۴۰-۵۳ درصد غلظت این فلزها در محلول خاک‌های فاقد پلیمر باشد (۲۸). لتز و همکاران (۱۹۹۲) بیان نمودند که پلیمرهای اکریلیکی نیروی کوهسیون بین ذرات خاک را افزایش داده و سبب افزایش خاکدانه‌سازی می‌شوند (۱۵). با افزایش خاکدانه‌سازی سطح تماس ذرات رس با محلول خاک کاهش یافته و این امر سبب کاهش آزادسازی عناصر در محلول خاک و کاهش فرایند تبادل کاتیونی بین ذرات و محلول خاک شده و از زیست‌فراهمی فلزات از جمله فلزات سنگین کاسته می‌شود. این امر با افزایش اندازه خاکدانه‌ها تشدید می‌گردد (۵). مکانیسم دیگر غیرمتحرک‌سازی عناصر توسط پلیمرهای اکریلیکی، احتمالاً از طریق برقراری پیوندهای کئوردینانسی بین آرسنات و کاتیون فلزی متصل به گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمین موجود در زنجیر پلیمر است. گروه‌های عاملی کربوکسیل و آمین موجود در زنجیر پلیمری با کلاته کردن کاتیون‌های فلزی، از طریق تشکیل پیوندهای

فراهم خاک، بدین ترتیب بود: نانوذرات هماتیت < پلیمر اکریلیکی C < پلیمر اکریلیکی A < پلیمر اکریلیکی B. کم‌ترین غلظت آرسنیک فراهم خاک مربوط به مقدار ۰/۲ درصد جذب نانوذرات هماتیت و بیش‌ترین غلظت آن مربوط به تیمار شاهد (بدون کاربرد جذب) بود. میزان کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک، با کاربرد مقدار ۰/۰۵ درصد نانوذرات هماتیت، پلیمر اکریلیکی C، پلیمر اکریلیکی A و پلیمر اکریلیکی B به ترتیب ۳۰/۵٪، ۲۸/۷٪، ۱۵/۳۴٪ و ۸/۶٪ با کاربرد مقدار ۰/۱ درصد جذب‌ها به ترتیب ۴۶/۴٪، ۲۶/۵٪ و ۱۶/۶٪ و با کاربرد مقدار ۰/۲ درصد جذب‌ها به ترتیب ۶۰/۸٪، ۵۶/۸٪، ۳۷/۹٪ و ۲۶/۶٪ بود.

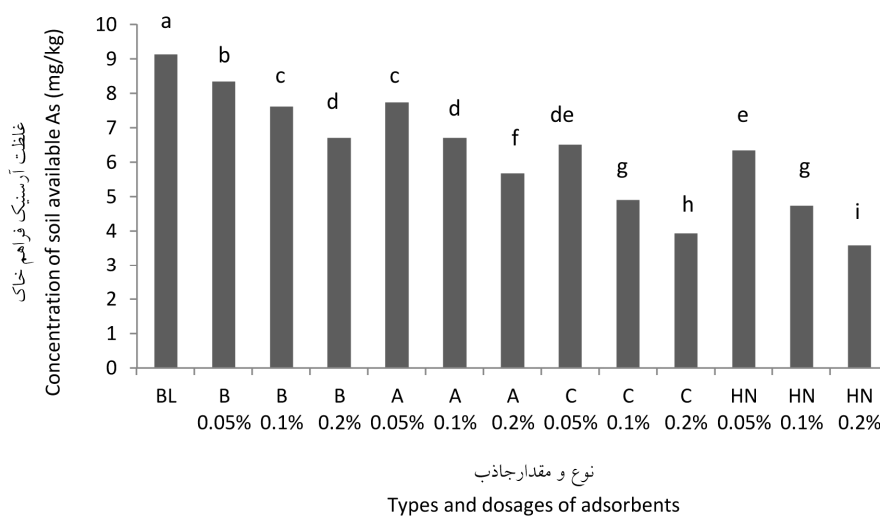
نانوذرات هماتیت به دلیل دارا بودن سطح ویژه و مکان‌های تبادل یونی زیاد، واکنش‌پذیری و کارایی بالایی در حذف آرسنات دارند. بررسی‌های صورت گرفته نشان داده‌اند که جذب آرسنات بر اجزای خاک، مثل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم از طریق مکانیسم تبادل لیگاندی و در اثر تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای می‌باشد (۲۴). مانینگ و همکاران (۲۰۰۲) دریافتند که آرسنات با دو گروه ساده هیدروکسیل (OH) جایگزین شده و کمپلکس‌های دوهسته‌ای  $Fe-O-AsO(OH)-O-Fe$  را تشکیل می‌دهد (۱۸). مطالعات آزمایشگاهی با دستگاه‌های EXAFS<sup>۱</sup> و FTIR<sup>۲</sup> شواهد مستقیمی از تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای آرسنات و آرسنیت با اکسیدهای آهن ارائه داده است (۲۷). زانگ و همکاران (۲۰۱۱) نیز با استفاده از تکنیک EXAFS نشان دادند که آرسنات عمدتاً در اثر تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای کره‌ای تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای جذب سطح نانوذرات مگنتیت می‌شود

1- Extended x-ray absorption fine structure  
2- Fourier transform infrared spectroscopy

نسبت به پلیمر B، از گروه‌های عاملی کلاته‌کننده بیش‌تری برخوردار بوده و از احتمال بیش‌تری در تشکیل پیوند با آرسنات برخوردار هستند، بدین علت توانایی بیش‌تری در کاهش غلظت این یون در محلول خاک داشتند. همچنین پلیمر C دارای تعداد بیش‌تری کومونومر نسبت به پلیمر A است. هر چند که تعداد مونومر پایه (اکریلیک اسید) پلیمر A بیش‌تر از پلیمر C است اما هر کومونومر مالئیک انیدرید پس از باز شدن حلقه در آب، دارای دو گروه کربوکسیل ولی هر مونومر اکریلیک اسید دارای یک گروه کربوکسیل است (جدول ۲). آلبا و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی جذب یون کروم (III) از محلول‌های آبی توسط کوپلیمرهای مالئیک انیدرید و مشتقات آمین، به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب به شدت تحت تأثیر تعداد و ماهیت لیگاندها قرار می‌گیرد (۱).

کوالانسی و یا الکتروستاتیک (به‌خصوص پیوند کوالانسی) با آن‌ها، کاتیون‌ها را به خود متصل نموده و این کاتیون‌ها به‌عنوان یک پل کاتیونی عمل نموده و سبب اتصال آرسنات به پلیمر می‌شوند. در واقع آرسنات می‌تواند در محل‌های کئوردینانسی کاتیون فلزی متصل به پلیمر، قرار گرفته و با برقراری پیوندهای کئوردینانسی با کاتیون فلزی متصل به پلیمر، به پلیمر متصل شود. این امر سبب کاهش غلظت آرسنات در محلول خاک می‌گردد. آلبا و همکاران (۲۰۱۰) گزارش نمودند که واکنش پلیمر-فلز در نتیجه تشکیل پیوندهای کئوردینانسیونی است که سبب به دام افتادن و محبوس شدن یون فلزی در اسکلت پلیمر و فروریختن پلیمر (Collapse) می‌شود (۱).

پلیمرهای اکریلیکی C و A به دلیل دارا بودن تعداد کومونومر (مالئیک انیدرید یا اکریل آمید) بیش‌تر



شکل ۵- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک فراهم خاک.

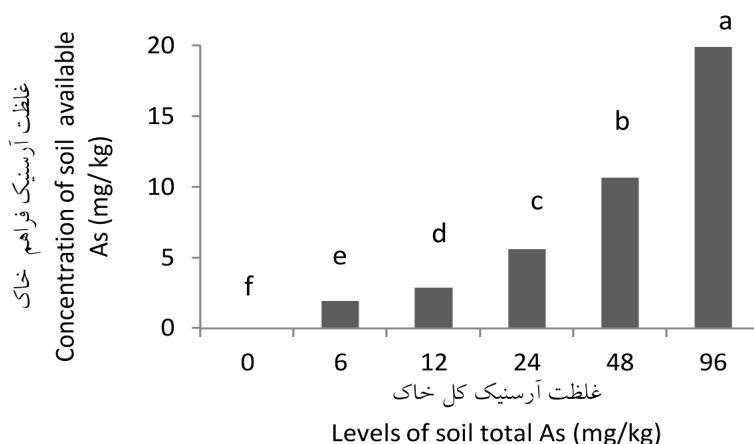
Figure 5. The effects of types and dosages of adsorbents on concentration of soil available As. BL: Blank, B, A and C: Acrylic polymers, HN: Hematite nanoparticles.

تأثیر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک فرام خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک فرام در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳).

مقایسه میانگین‌ها نشان داد که با افزایش غلظت آرسنیک کل خاک، غلظت آرسنیک فراهم خاک به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۶).

گزارش کردند که با افزایش غلظت آرسنیک کل در خاک‌های آلوده طبیعی، غلظت آرسنیک قابل دسترس افزایش معنی‌دار یافت (۳).

با افزایش غلظت آرسنیک در خاک فعالیت آن در محلول خاک افزایش یافته و توانایی آن برای جایگزین شدن با سایر آنیون‌ها در مکان‌های جذب یونی افزایش می‌یابد. بابا اکبری و همکاران (۲۰۱۳) نیز



شکل ۶- تأثیر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک فراهم خاک.

Figure 6. The effects of soil total As levels on concentration of soil available As.

کاربرد جاذب نانوذرات هماتیت ۶۵/۳۲٪، پلیمر اکریلیکی C ۶۲/۵٪، پلیمر اکریلیکی A ۳۵/۹٪، پلیمر اکریلیکی B ۳۳/۲٪ و میزان کاهش آن در غلظت ۴۸ میلی‌گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، با کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت ۶۰/۳٪، پلیمر اکریلیکی C ۵۷/۱٪، پلیمر اکریلیکی A ۴۸/۲٪ و پلیمر اکریلیکی B ۲۹/۸٪ بود ولی در غلظت کل ۶ میلی‌گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک کاربرد مقدار مشابه جاذب نانوذرات هماتیت ۵۰٪، پلیمر اکریلیکی C ۳۹/۴٪، پلیمر اکریلیکی A ۱۶٪ و پلیمر اکریلیکی B ۹٪ غلظت آرسنیک فراهم را کاهش داد (جدول ۴).

عمدتاً کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی C در مقادیر ۰/۱ و ۰/۲ درصد در خاک‌های دارای غلظت بالای آرسنیک کل، سبب کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک فراهم خاک نسبت به خاک‌های دارای غلظت پایین‌تر آرسنیک کل و پلیمرهای اکریلیکی B و A یا بدون کاربرد جاذب شد. به‌عنوان مثال غلظت آرسنیک فراهم در خاک‌های

اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک فراهم خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک فراهم خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که در تمامی انواع جاذب، با افزایش مقدار کاربرد جاذب و کاهش غلظت آرسنیک کل خاک مقدار آرسنیک فراهم خاک کاهش یافت (جدول ۴). در همه مقادیر جاذب‌ها و همچنین غلظت‌های آرسنیک کل خاک، جاذب نانوذرات هماتیت در کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک مؤثرتر از سایر جاذب‌ها بود و پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به‌ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. همچنین جاذب‌ها در غلظت‌های کل بالاتر آرسنیک کل خاک نسبت به غلظت‌های پایین آن، توانایی بیشتری در کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک داشتند، به‌طوری‌که میزان کاهش غلظت آرسنیک فراهم خاک در غلظت ۹۶ میلی‌گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، با

کل بر کیلوگرم خاک و ۰/۱ درصد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی C به‌طور معنی‌داری کم‌تر از خاک‌های تیمار شده با غلظت ۴۸ میلی‌گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و بدون کاربرد جاذب بود. باقریفام و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی غیرمتحرک نمودن آرسنیک توسط اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز در خاک آهکی دریافتند که افزودن این جاذب‌ها به خاک آلوده، به‌شدت جزء قابل دسترس آرسنیک را کاهش داد (۴).

دارای غلظت ۹۶ میلی‌گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی C به‌طور معنی‌داری کم‌تر از خاک‌های دارای غلظت ۴۸ میلی‌گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و همه مقادیر پلیمر اکریلیکی B و مقدار ۰/۰۵ پلیمر اکریلیکی A و تیمار شاهد (بدون کاربرد جاذب) بود. این وضعیت به همین شکل در مقادیر ۴۸ و ۲۴ میلی‌گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک نیز مشاهده شد. همچنین غلظت آرسنیک فراهم در خاک‌های تیمار شده با غلظت ۹۶ میلی‌گرم آرسنیک

جدول ۴- اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت‌های آرسنیک کل خاک بر غلظت‌های آرسنیک فراهم، جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و مجموع آرسنیک فراهم و جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک.

**Table 4. The interactive effects of types and dosages of adsorbents and levels of soil total As on concentrations of soil available As, specifically sorbed As and sum of them.**

مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک Sum of soil available As and specifically sorbed As (mg/kg)	آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک Soil specifically sorbed As (mg/kg)	آرسنیک فراهم خاک Soil available As (mg/kg)	غلظت آرسنیک کل خاک Levels of soil total As (mg/ kg)	نوع و مقدار جاذب Types and dosages of adsorbents
n.d §	n.d u	n.d π	0	Blank
5.45 f	3.167 t	2.283 yzμΩ∞∞	6	
10.81 z	7.175 s	3.64 uv	12	
21.442 s	14.542 n	6.908 nopq	24	
41.425 k	26.742 h	14.683 i	48	
75.133 a	47.833 a	27.3 a	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	B 0.05%
5.225 π©	3.033 t	2.192 yzμΩ∞∞≠	6	
10.375 zμ	6.950 s	3.425 vw	12	
20.492 st	13.642 no	6.850 opq	24	
38.858 l	25.750 hi	13.108 j	48	
70.992 b	46.483 a	24.508 b	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	B 0.1%
5.15 π©	3.008 t	2.142 yzμΩ∞∞≠	6	
10.125 zμ	6.90 s	3.225 vwx	12	
19.867 stu	13.158 nop	6.708 pq	24	
37.042 m	24.908 ij	12.133 k	48	
65.608 d	44.100 b	21.508 d	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	B 0.2%
5.05 π©	2.975 t	2.075 zμΩ∞∞≠	6	
9.825 zμμ∞∞	6.675 s	3.150 vwx	12	
19.108 tuv	12.633 opq	6.475 qr	24	
34.892 n	24.583 ij	10.308 l	48	
60.908 e	42.666 b	18.242 g	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	A 0.05%
5.067 π©	2.975 t	2.150 yzμΩ∞∞≠	6	
9.992 zμΩ	6.892 s	3.1 vwx	12	
19.692 tu	13.60 no	6.091 qrs	24	
36.80 m	25.150 ij	11.650 k	48	
67.175 c	43.758 b	23.416 c	96	

ادامه جدول ۴-

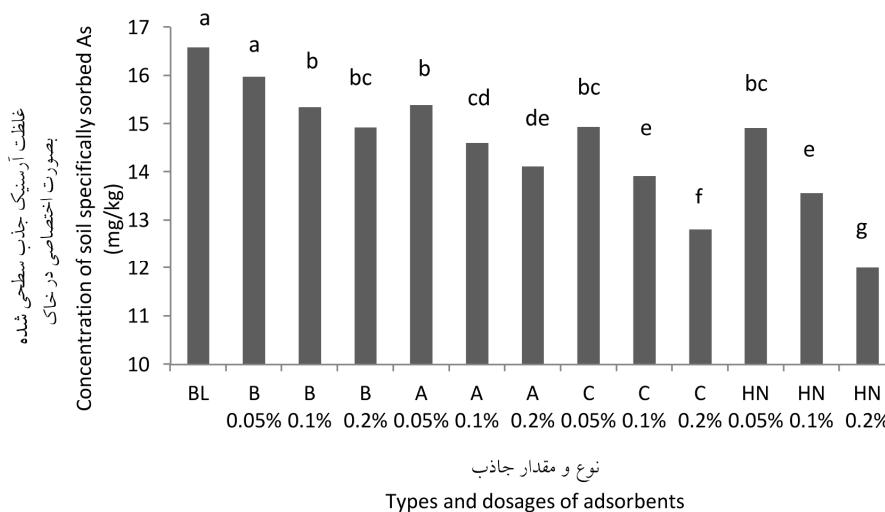
Continue Table 4.

مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک Sum of soil available As and specifically sorbed As (mg/kg)	آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک Soil specifically sorbed As (mg/kg)	آرسنیک فراهم خاک Soil available As (mg/kg)	غلظت آرسنیک کل خاک Levels of soil total As (mg/ kg)	نوع و مقدار جاذب Types and dosages of adsorbents
n.d §	n.d u	n.d π	0	A 0.1%
4.883 π©	2.850 t	2.033 zμΩ∞≠	6	
9.517 zμΩ∞	6.558 s	2.958 vwxy	12	
18.625 uv	13.450 no	5.175 t	24	
33.908 n	24.417 ij	9.492 m	48	
60.983 e	40.358 c	20.625 e	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	A 0.2%
4.725 π©	2.808 t	1.917 zμΩ∞≠®	6	
9.108 μΩ∞≠	6.375 s	2.733 wxyz	12	
17.675 vw	13.367 no	4.308 u	24	
31.475 o	23.875 j	7.6 no	48	
55.733 f	38.242 e	17.492 h	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	C 0.05%
4.542 π©	2.758 t	1.808 μΩ∞≠®	6	
9.192 zμΩ∞≠	6.575 s	2.617 wxyzμ	12	
18.308 uv	12.883 opq	5.425 st	24	
34.208 n	24.008 j	10.20 lm	48	
62.433 e	43.425 b	19.008 f	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	C 0.1%
4.275 π©	2.708 t	1.567 ∞≠®	6	
8.408 Ω∞≠®	6.183 s	2.225 yzμΩ∞≠	12	
16.617 wx	12.183 opq	4.433 u	24	
30.017 p	22.333 k	7.683 n	48	
53.567 g	40.083 cd	13.483 j	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	C 0.2%
3.992 π©	2.608 t	1.383 ≠®	6	
7.833 ≠®	5.817	2.017 zμΩ∞≠	12	
15.242 xy	11.5 qr	3.742 uv	24	
26.95 q	20.650 lm	6.30 qr	48	
46.517 i	36.292 f	10.225 lm	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	HN 0.05%
4.761 π©	2.917 t	1.759 μΩ∞≠®	6	
9.225 zμΩ∞≠	6.70 s	2.525 xyzμΩ	12	
18.267 uv	12.925 nopq	5.342 st	24	
34.166 n	24.100 j	10.067 lm	48	
61.133 e	42.75 b	18.383 fg	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	HN 0.1%
4.292 π©	2.733 t	1.533 ∞≠®	6	
8.242 ∞≠®	6.117 s	2.125 yzμΩ∞≠	12	
15.992 x	11.733 pqr	4.258 u	24	
29.350 p	21.958 kl	7.392 nop	48	
51.942 h	38.972 de	13.150 j	96	
n.d §	n.d u	n.d π	0	HN 0.2%
3.717 g	2.575 t	1.142 ®	6	
7.300 ®	5.633 s	1.667 Ω∞≠®	12	
13.883 y	10.50 r	3.383 vw	24	
25.667 r	19.442 m	5.825 rst	48	
43.350 j	33.883 g	9.467 m	96	

B, A and C: Acrylic polymers, HN: Hematite nanoparticles , n.d: not detectable.

اکریلیکی C < پلیمر اکریلیکی A < پلیمر اکریلیکی B. کمترین غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک مربوط به مقدار ۰/۲ درصد جاذب نانوذرات هماتیت و بیشترین غلظت آن مربوط به تیمار شاهد (بدون کاربرد جاذب) بود. میزان کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی خاک، با کاربرد مقدار ۰/۰۵ درصد نانوذرات هماتیت، پلیمر اکریلیکی C، پلیمر اکریلیکی A و پلیمر اکریلیکی B به ترتیب ۱۰/۱٪، ۹/۹٪، ۷/۲٪ و ۳/۶٪، با کاربرد مقدار ۰/۱ درصد جاذبها به ترتیب ۱۸/۲٪، ۱۶/۱٪، ۱۱/۹٪ و ۷/۴٪ و با کاربرد مقدار ۰/۲ درصد جاذبها به ترتیب ۲۷/۶٪، ۲۲/۷٪، ۱۴/۹٪ و ۱۰٪ بود.

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک، در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و همچنین پلیمرهای اکریلیکی A، B و C سبب کاهش معنی‌دار غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک شد و با افزایش مقدار کاربرد جاذبها میزان کاهش افزایش یافت (شکل ۷). کارایی جاذبها در میزان کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی بدین ترتیب بود: نانوذرات هماتیت < پلیمر

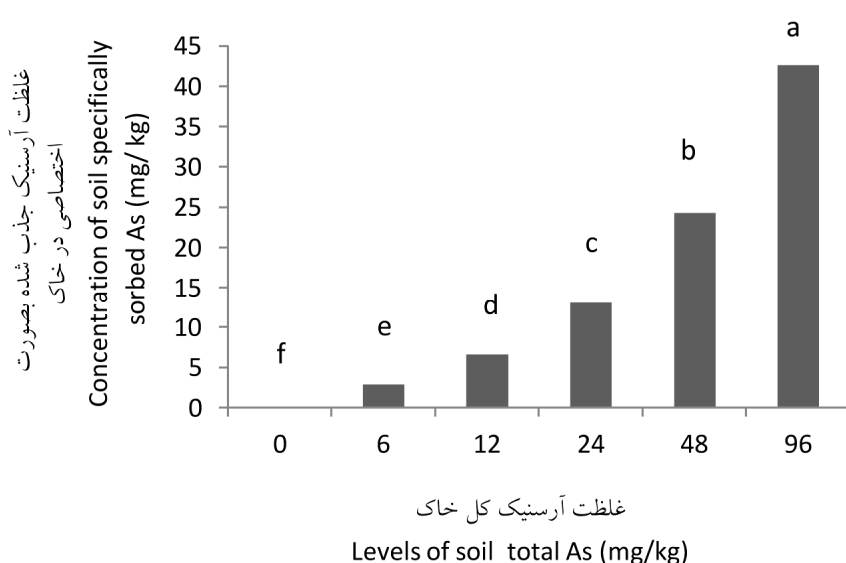


شکل ۷- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک.

Figure 7. The effects of types and dosages of adsorbents on concentration of soil specifically sorbed As. BL: Blank, B, A and C: Acrylic polymers, HN: Hematite nanoparticles.

درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که با افزایش غلظت آرسنیک کل خاک، غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک به طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۸).

تأثیر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک در سطح احتمال یک



شکل ۸- تأثیر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک.  
**Figure 8. The effects of soil total As levels on concentration of soil specifically sorbed As.**

میلی گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، میزان کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی با کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت ۲۹/۲٪، پلیمر اکریلیکی C ۲۴/۱٪، پلیمر اکریلیکی A ۲۰/۱٪، پلیمر اکریلیکی B ۱۰/۸٪ بود و میزان کاهش آن در غلظت ۴۸ میلی گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، با کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت ۲۷/۳٪، پلیمرهای اکریلیکی C ۲۲/۸٪، A ۱۱/۳٪ و B ۸/۱٪ بود ولی در غلظت ۶ میلی گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، جاذب‌های نام برده توانستند به ترتیب فقط ۱۸/۷٪، ۱۷/۶٪، ۱۰/۷٪ و ۶/۱٪ غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی خاک را کاهش دهند (جدول ۴).

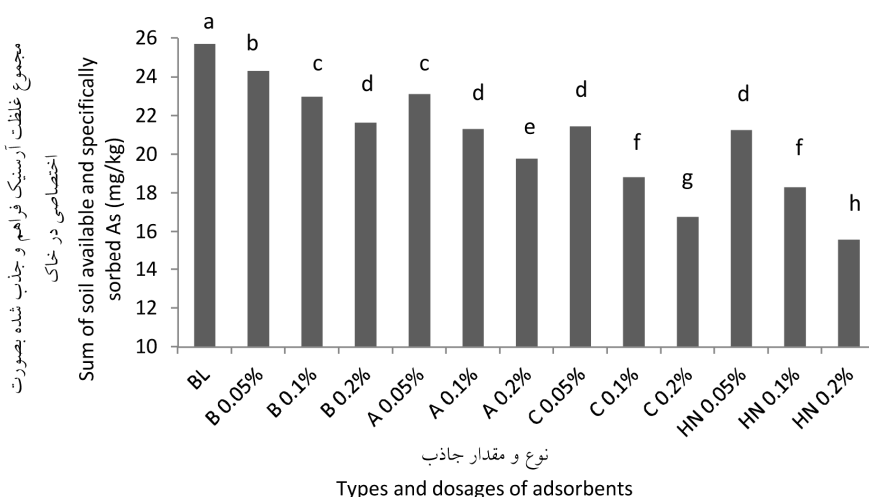
یانگ و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی تثبیت شیمیایی آرسنیک در خاک آلوده دریافتند که افزودن محلول سولفات آهن به خاک آلوده به آرسنات توانست غلظت آرسنات جذب شده به صورت اختصاصی را از ۳۵/۲٪ به ۲۵٪ کاهش دهد (۳۳).

اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک در سطح احتمال یک درصد معنی دار بود (جدول ۳). در همه انواع جاذب، با افزایش مقدار کاربرد جاذب و کاهش غلظت آرسنیک کل خاک، مقدار آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک، کاهش یافت (جدول ۴). همانند آرسنیک فراهم، در همه مقادیر جاذب‌ها و همچنین غلظت‌های آرسنیک کل خاک، جاذب نانوذرات هماتیت در کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی مؤثرتر از سایر جاذب‌ها بود و پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. جاذب‌ها در غلظت‌های بالاتر آرسنیک کل خاک نسبت به غلظت‌های پایین آن، توانایی بیشتری در کاهش غلظت آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی خاک داشتند، به طوری که در غلظت ۹۶



بود: نانوذرات هماتیت < پلیمر اکریلیکی C < پلیمر اکریلیکی A < پلیمر اکریلیکی B. کمترین غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک مربوط به مقدار ۰/۲ درصد جذب نانوذرات هماتیت و بیشترین غلظت آن مربوط به تیمار شاهد (بدون کاربرد جذب) بود. میزان کاهش غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک، با کاربرد مقدار ۰/۰۵ درصد جاذب‌های نانوذرات هماتیت، پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به ترتیب ۱۷/۳٪، ۱۶/۶٪، ۱۰/۱٪ و ۵/۴٪، با کاربرد مقدار ۰/۱ درصد جاذب‌ها به ترتیب ۲۸/۸٪، ۲۶/۸٪، ۱۷/۱٪ و ۱۰/۷٪ و با کاربرد مقدار ۰/۲ درصد جاذب‌ها به ترتیب ۳۹/۴٪، ۳۴/۸٪، ۲۳/۱٪ و ۱۵/۹٪ بود.

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و همچنین پلیمرهای اکریلیکی B، A و C سبب کاهش معنی‌دار غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک شد و با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها میزان کاهش افزایش یافت (شکل ۹). کارایی جاذب‌ها در میزان کاهش غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک بدین ترتیب



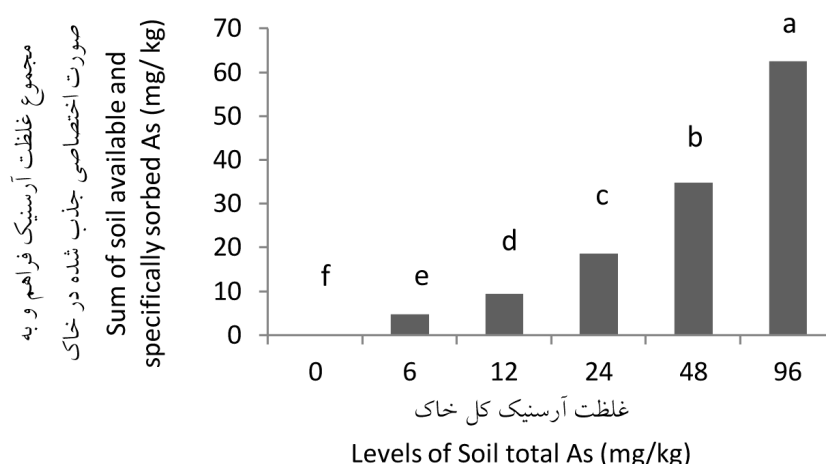
شکل ۹- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک.

Figure 9. The effects of types and dosages of adsorbents on concentration of sum of soil available and specifically sorbed As.

BL: Blank, B, A and C: Acrylic polymers, HN: Hematite nanoparticles.

درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که با افزایش غلظت آرسنیک کل خاک، غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک به طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۱۰).

تأثیر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب شده به صورت اختصاصی در خاک در سطح احتمال یک



شکل ۱۰- تأثیر غلظت‌های آرسنیک کل خاک بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک.  
**Figure 10. The effects of soil total As levels on concentration of sum of soil available and specifically sorbed As.**

نانوذرات هماتیت ۴۲/۳٪، پلیمر اکریلیکی C ۳۸/۱٪، پلیمر اکریلیکی A ۲۵/۸٪ و پلیمر اکریلیکی B ۱۸/۹٪ بود و میزان کاهش آن در غلظت ۴۸ میلی‌گرم آرسنیک کل بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جذب، توسط جاذب‌های نام‌برده به ترتیب ۳۸٪، ۳۴/۹٪، ۲۴٪ و ۱۵/۸٪ بود (جدول ۴).

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت، کوپلیمر اکریل‌آمید-اکریلیک اسید (A) و کوپلیمرهای مالئیک انیدرید-استایرن-اکریلیک اسید (C و B) غلظت آرسنیک فراهم، غلظت آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک و غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک را به طور مؤثری کاهش داد و کاربرد مقدار ۰/۲ درصد از جاذب‌ها در کاهش غلظت این اجزای آرسنیک خاک مؤثرتر بود. همچنین کارایی نانوذرات هماتیت در کاهش غلظت آرسنیک خاک بیش‌تر از سایر جاذب‌ها بود و پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. در واقع حضور نانوذرات

اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت آرسنیک کل خاک بر غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). در همه مقادیر جاذب‌ها و همچنین غلظت‌های آرسنیک کل خاک، جاذب نانوذرات هماتیت در کاهش غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک، مؤثرتر از سایر جاذب‌ها بود و پلیمرهای اکریلیکی C، A و B به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. در همه انواع جاذب، با افزایش مقدار کاربرد جاذب و کاهش غلظت آرسنیک کل خاک غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک کاهش یافت (جدول ۴). در غلظت کل ۹۶ میلی‌گرم آرسنیک بر کیلوگرم خاک و مقدار ۰/۲ درصد جاذب، میزان کاهش غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک با افزودن جاذب‌های

هماتیت و پلیمرها در خاک مورد بررسی، مکان‌های جدیدی برای جذب آرسنات فراهم نمود. توانایی جذب‌ها در کاهش غلظت آرسنیک فراهم، بیش‌تر از آرسنیک جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در خاک بود و به‌دلیل ارتباط مستقیم این جزء از آرسنیک با زیست‌فراهمی آن، کاربرد جاذب‌های نام‌برده در خاک می‌تواند خطر ورود عنصر سمی آرسنیک به چرخه غذایی را کاهش دهد.

### منابع

1. Albu, A.M., Mocioi, M., Doina Mateescu, C., and Iosif, A. 2010. Maleic anhydride copolymers with ability to bind metal ions. 1. polydentate amine derivatives for Cr (III) ions' removal. *J. Appl. Poly. Sci.* 121: 1867-1874.
2. Arai, Y., and Sparks, D.L. 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminium oxide-water interface. *Soil Science.* 167: 303-314.
3. Babaakbari, M., Farahbakhsh, M., Savaghebi, Gh.R., and Najafi, N. 2013. Investigation of arsenic concentration in some of the calcareous soils of ghorveh and arsenic uptake by maize, wheat and rapeseed in a natural contaminated soil. *Water and Soil Science.* 23: 1-17.
4. Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., and Komarneni, S. 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. *J. Hazard. Mater.* 273: 247-252.
5. Cornforth, I.S. 1968. The effect of size of soil aggregates on nutrient supply. *J. Agric. Sci.* 70: 83-85.
6. Das, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Chanda, C.R., Chowdhury, P.R., Basu, G.K., and Chakraborti, D. 1996. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India. *Environ. Geochema and Health.* 18: 5-15.
7. Day, R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis, P 545-566. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Ser. No. 9.* ASA, Madison, WI.
8. Gimenez, J., Martinez, M., Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.* 141: 575-580.
9. Guiwei, Q., Varennes, A.D., and Cunha-Queda, C. 2008. Remediation of a mine soil with insoluble polyacrylate polymers enhances soil quality and plant growth. *Soil Use and Management.* 24: 350-365.
10. Guiwei, Q., and Varennes, A.D. 2009. Use of hydrophilic insoluble polymers in the restoration of metal-contaminated soils. *Applied and Environmental Soil Science.* 2009: 1-8.
11. Hafez, H., and yousef, H. 2012. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal ions from aqueous solutions. *Inter. J. Engin. Sci. Technol.* 4: 3018-3028.
12. Hartley, W., Edwards, R., and Lepp, N.W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution.* 131: 495-504.
13. Hudson Edwards, K.A., Houghton, S.L., and Osborn, A. 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry.* 23: 745-752.
14. Larson, R.J., Bookland, E.A., Williams, R.T., Yocom, K.M., Saucy, D.A., Freeman, M.B., and Swift, G. 1997. Biodegradation of acrylic acid polymers and oligomers by mixed microbial communities in activated sludge. *J. Environ. Poly. Deg.* 5: 41-48.
15. Lentz, R.D., Shainberg, I., Sojka, R.E., and Carter, D.L. 1992. Preventing irrigation furrow erosion with small application of polymers. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 56: 1926-1932.
16. Lo, M.C.I., Hu, J., and Chen, G. 2009. Iron-based magnetic nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating and metal-finishing wastewater, P 213-264. In: Zhang, C.T., Surampali, Y.R., Lai, K.C.K., Hu, Z., Tyagi, R.D. and Lo, M.C.I. (Eds.). *Nanotechnologies for Water Environment Applications American Society of Civil Engineers, Virginia.*

17. Madden, A.S., and Hochella, J.R.M.F. 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.
18. Manning, B.A., Hunt, M., Amrhein, C., and Yarmoff, J. 2002. Arsenic (III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology*. 36: 54-61.
19. Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., and Patrick, W.H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*. 25: 1414-1418.
20. Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., and Chambers, B.J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*. 311: 205-219.
21. Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Part 2. 2<sup>nd</sup> ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.
22. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical microbiological properties*. American Society of Agronomy, Inc, Soil Science of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
23. Pethrick, R.A., Ballada, A., and Zaikov, G.E. 2007. *Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers, Polymers and Composites*. Nova Science Publishers, Inc, New York. 459p.
24. Sherman, D.M., and Randall, S.R. 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: 4223-4230.
25. Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T., and Tomson, M.B. 2009. Effect of solid concentration, pH, IS, and Temperature on arsenic adsorption. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28: 509-515.
26. Sojka, R.E., Bjorneberg, D.L., Entry, J.A., Lentz, R.D., and Orts, W.J. 2007. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advance in Agronomy*. 92: 75-162.
27. Sun, X.H., and Doner, H.E. 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structure on goethite by FTIR. *Soil Science*. 161: 865-872.
28. Varennes, A.D., Goss, M.J., and Mourato, M. 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.
29. Varennes, A.D., Queda, C., and Ramos, A.R. 2009. Polyacrylate polymers as immobilizing agents to aid phytostabilization of two mine soils. *Soil Use and Management*. 25: 133-140.
30. Varennes, A.D., and Torres, M.O. 1999. Remediation of a long-term copper contaminated soil using a polyacrylate polymer. *Soil Use and Management*. 15: 230-232.
31. Wall, F.T., and Gill, S.J. 1954. Interaction of cupric ions with polyacrylic acid. *J. Physic. Chem*. 58: 1128-1130.
32. Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., and Adriano, D.C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 436: 309-323.
33. Yang, L., Donahoe, R.J., and Redwine, J.C. 2007. In situ chemical fixation of arsenic contaminated soils: An experimental study. *Science of the Total Environment*. 387: 28-41.
34. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Calvin, V.L., and Tomson, M.B. 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res*. 20: 12. 3255-3264.
35. Yuan, C., and Lien, H.L. 2006. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles. *Water Qual. Res. J. Can*. 41: 210-215.
36. Zhang, M., Pan, G., Zhao, D., and He, G. 2011. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. *Environmental Pollution*. 159: 3509-3514.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 23(6), 2017*  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## Reduction of arsenic mobilization in soil by application of hematite nanoparticles and acrylic polymers

\*T. Mansouri<sup>1</sup>, A. Golchin<sup>2</sup>, M. Babaakbari Sari<sup>3</sup> and Sh. Ahmadi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>PhD. Student, Dept. of Soil Science, University of Zanjan, <sup>2</sup>Professor, Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

<sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, University of Zanjan, <sup>4</sup>Scientific Staff of Iran Polymer and Petrochemical Institute

Received: 12/13/2015; Accepted: 12/31/2016

### Abstract

**Background and Objectives:** Arsenic (As) is one of heavy metals that contamination of groundwater and soil by it, is common and disturbing. Because of As toxicity and carcinogenicity, attention to the environmental remediation of this element is growing. Associations of As with various soil solid phases rather than soil total As concentration determines its mobility, bioavailability and toxicity to the biosphere. Chemical stabilization technique is based on reduction the mobility and availability of toxic metals by different additives (adsorbents). This study was conducted to evaluate and compare the effects of hematite nanoparticles and acrylic polymers on As immobilization in soils contaminated with different levels of As.

**Materials and Methods:** For this purpose a Factorial experiment was conducted using a completely randomized design and three replications. The experimental factors were types and dosages of adsorbents (Four types of adsorbents including hematite nanoparticles, acrylamide - acrylic acid copolymer (A), maleic anhydride- styrene - acrylic acid copolymers (B and C) in four levels including 0, 0.05, 0.1 and 0.2%) and the levels of soil total As (0, 6, 12, 24, 48 and 96 mg kg<sup>-1</sup>). Hematite nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were synthesized from iron nitrate (III) and their properties were investigated using XRD, SEM and TEM techniques. Polymers were prepared from Iran polymer institute. Soil samples were incubated for five months, then adsorbents were added to the soils and after one month the concentrations of soil available As and specifically sorbed As were measured using 0.05 M of ammonium sulfate and 0.05 M of ammonium phosphate respectively. The concentrations of sum of soil available and specifically sorbed As were calculated. The effectiveness of adsorbents in reduction the concentrations of soil As fractions were discussed.

**Results:** SEM and TEM images showed that the average diameter of hematite nanoparticles was 32.69 nm and the morphology was spherical. The results showed that the effects of types and dosages of adsorbents, levels of soil total As and the interactive effects of these factors on soil available As, specifically sorbed As and sum of soil available As and specifically sorbed As concentrations were significant. The concentrations of soil available, specifically sorbed and sum of soil available As and specifically sorbed As concentrations increased as the levels of soil total As increased. Application of adsorbents decreased the concentrations of soil available, specifically sorbed and sum of soil available As and specifically sorbed As and with increasing the application dosage of adsorbents, the rate of reduction of concentrations of soil available, specifically sorbed and sum of them increased. The lowest concentrations of As fractions obtained from the application of 0.2% of adsorbents. The application of hematite nanoparticles decreased the concentrations of soil As fractions more than other adsorbents, and C, A and B acrylic copolymers stand in next places respectively. At all levels of soil total As, the minimum and maximum concentrations of soil sorbed As were related to the soil treated with 0.2% of hematite nanoparticles and control treatment (not treated with adsorbent) respectively. The rates of reduction of soil available As concentrations by application of 0.2% of hematite nanoparticles, C, A and B acrylic copolymers were 60.80%, 56.82%, 37.87%, 26.57% respectively. At the same types and dosages of adsorbents, the rates of reduction of soil specifically sorbed As concentrations were 27.56%, 22.72%, 14.88% and 10%. Finally the rate of reduction of soil total sorbed As concentrations, at the same types and dosages of adsorbent, were 39.39%, 34.84%, 23.05%, 15.88% respectively. The number of metal chelating ligands determined polymers adsorption capacity. At higher levels of soil total As, adsorbents had more effect on reducing the concentrations of soil As. Also their effect on reducing the concentration of soil available As was higher than the soil specifically sorbed As.

**Conclusion:** Hematite nanoparticles and C, A and B acrylic copolymers, especially hematite nanoparticles, can be used as effective adsorbents in reducing the concentrations of soil available As and specifically sorbed As.

**Keywords:** Chemical stabilization, Remediation, Soil pollution

\* Corresponding Author; Email: t.mansouri2010@gmail.com

