علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره دو، اردیبهشت ماه ۹۹

کارایی نانو ذرات آهن و پسماند سلولزی در اصلاح خاک آلوده به سرب و استقرار نهال بلندمازو

محیا تفضلی [۱]
سید محمد حجتی [۲*]
s_m_hodjati@yahoo.com
پوریا بی‌پروا [۳]
یحیی کوچ [۴]
نوربرت لمرسدورف [۵]

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۱۱ **تاریخ پذیرش:۹۶/۱۱/۱۸**

چکیده

زمینه و هدف: باتوجه به آلوده شدن جنگل‌های شمال کشور به فلزات سنگین توسط فعالیت‌هایی مانند معدن‌کاوی، هدف این پژوهش استفاده از نانو ذرات آهن‌صفرظرفیتی و پسماند سلولزی در اصلاح خاک آلوده به سرب و استقرار نهال بلندمازو در آن بود.

روش بررسی: نهال‌های یک‌ساله بلندمازو در گل‌دان‌های پلاستیکی پرشده با خاک نهالستان در اسفند سال ۱۳۹۳ کاشته شدند. سرب با غلظت‌های صفر، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ (میلی‌گرم در کیلوگرم)، با استفاده از نیترات‌سرب به‌صورت محلول به گل‌دان‌ها اضافه شد. پسماند سلولزی با سطوح صفر، ۱۰ (W1)، ۲۰ (W2) و ۳۰ (W2) درصد، در زمان کاشت به گل‌دان‌ها اضافه شد. نانوذرات آهن‌صفرظرفیتی با سطوح صفر، ۱ (N1)، ۲ (N2) و ۳ (N3) میلی‌گرم در کیلوگرم، به خاک تزریق شد. قطر، ارتفاع، وزن خشک، زی‌توده نهال‌ها، غلظت قابل‌جذب سرب و کارایی اصلاح‌کننده‌ها در انتهای فصل رویش اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: با افزایش سطوح اصلاح‌کننده‌ها (از ۱۰ به ۳۰ درصد پسماند سلولزی و از ۱ به ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم نانوذرات آهن) روند افزایشی در مقدار زی‌توده نهال در تمام سطوح آلودگی مشاهده شد. بالاترین کارایی برای تمام سطوح آلودگی در بالاترین سطح هر اصلاح‌کننده مشاهده شد. کارایی تیمار N3 برای سرب۱۰۰: ۷۹/۵، سرب۲۰۰: ۸۴/۴ و سرب۳۰۰: ۶۷/۸ درصد و تیمار W3 برای سرب۱۰۰: ۵۵/۶، سرب۲۰۰: ۷۴/۹۸ و سرب۳۰۰: ۶۳/۱ درصد بود.

۱- دکتری جنگل‌داری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
۲- دانشیار گروه جنگل‌داری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران *(مسوول مکاتبات)
۳- استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
۴- استادیار گروه جنگل‌داری، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
۵- استاد گروه خاک‌شناسی مناطق معتدله، دانشگاه جورج آگوست گوتینگن، گوتینگن، آلمان

بحث و نتیجه‌گیری: استفاده از نانوذرات آهن‌صفرظرفیتی کارایی بهتری نسبت به پسماند سلولزی کاهش قابلیت جذب سرب داشت، بنابراین می‌توان با عملیات جنگل‌کاری گونه‌های بومی و استفاده از این اصلاح‌کننده‌ها در چاله کاشت به احیا جنگل‌ها در مناطق آلوده کمک کرد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح خاک، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، پسماند سلولزی، سرب، بلندمازو

J. Env. Sci. Tech., Vol 22, No.2, April, 2020

Efficiency of Iron Nanoparticles and Cellulosic Wastes for Reclamation of Lead Contaminated Soil and Oak Seedling Establishments

Mahya Tafazoli [1]
Seyed Mohammad Hojjati [2 *]
s_m_hodjati@yahoo.com
Pourya Biparva[3]
Yahya Kooch [4]
Norbert Lamersdorf [5]

Admission Date:February 7, 2018 Date Received: October 3, 2017

Abstract

Background and Objective: Due to the contamination of northern forests with heavy metals by activities such as mining, the aim of this study was to use zero-valent iron-nano-particles and cellulosic-waste for reclamation of soil contaminated with lead and to establish oak seedlings.

Method: One-year-old oak seedlings were planted in plastic-pots filled with nursery soil in March-2014. Lead was added to the pots at concentrations of 0, 100, 200, 300 ($mgkg^{-1}$) using lead-nitrate solution. Cellulosic-waste with levels of 0, 10% (W1), 20 %(W2) and 30 %(W2) was added to the pots at the same time of planting. Zero-valent iron-nanoparticles with levels of 0, 1(N1), 2(N2) and 3(N3) $mgkg^{-1}$ was injected into the soil. The diameter, height, dry weight, bioavailable concentration of lead and amendments efficiency was measured at the end of the growing season.

Findings: With increasing levels of amendments (from 10 to 30% for cellulosic-waste and from 1 to 3 mg kg^{-1} for iron-nanoparticles), an increasing trend in seedlings biomass was observed for all levels of contamination. The highest efficiency for all contamination levels was observed in highest level of each amendment. The efficiency of N3 treatment for Pb 100, Pb 200 and Pb 300 was 79.5, 84.4 and 67.8%, respectively and the efficiency of W3 treatment was 55.6, 74.9 and 63.1%, respectively.

Discussion and Conclusion: The use of zero-valent nano-particles had a better efficiency than cellulosic-waste to reduce the bioavailability of lead; therefore, planting native species and using such amendments in planting holes can help the reforestation of contaminated areas.

Key words: Soil Reclamation, Iron Nanoparticles, Cellulosic Wastes, Lead, *Quercus Castaneifolia*

1- PhD in Forestry, Department of Forestry, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
2-Associate Professor, Department of Forestry, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran * (Corresponding Author)
3-Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
4- Assistant Professor, Department of Forestry, Tarbiat Modares University, Noor, Iran.
5- Professor, Department of temperate Soil Science, University of Göttingen, Institute of Soil Science, Göttingen, Germany

مقدمه

آلودگی محیط‌زیست به‌ویژه آلودگی خاک، به‌صورت طبیعی و یا در اثر فعالیت‌های انسانی اتفاق می‌افتد که منجر به برهم خوردن تعادل و توازن محیط‌زیست خواهد شد. از میان آلاینده-های خاک، فلزات سنگین به‌واسطه غیرقابل تجزیه بودن و سمیت زیاد اهمیت بالایی دارند (۱، ۲). از جمله فعالیت‌های انسانی که باعث ورود فلزات سنگین به خاک می‌شود می‌توان به فعالیت‌های کشاورزی همچون استفاده از آفت‌کش‌ها، استفاده از کودهای آلی و معدنی، فعالیت‌های صنعتی مانند کارخانه‌های ذوب و استخراج فلزات و فعالیت معدن‌کاوی اشاره کرد (۳، ۴). غلظت بالای عناصر سنگین در خاک منجر به ایجاد شرایط اسیدی و همچنین کاهش فعالیت جوامع میکروبی در خاک می‌شود (۵). عناصری مانند سرب مورد نیاز گیاه نیستند و غلظت بالای آن در خاک باعث ایجاد سمیت برای گیاهان می‌شود همچنین، غلظت بالای آن در گیاه، منجر به کاهش فتوسنتز، کاهش جذب آب و مواد غذایی، ایجاد کلروز و در نهایت مرگ گیاه می‌شود (۶، ۷، ۸).

جنگل‌های شمال کشور در برخی مناطق تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی از جمله فعالیت استخراج سنتی معادن زغال‌سنگ در معرض آلودگی خاک قرار گرفته‌اند. با توجه به اثرات مخرب فعالیت‌های انسانی روی جنگل، حفظ و احیا جنگل‌ها در مناطق آلوده، به‌منظور دست‌یابی به اهداف مدیریت پایدار و جلوگیری از تخریب بیش‌تر آن‌ها، امری ضروری می‌باشد. با توجه به طولانی بودن فرآیند توالی طبیعی و فرآیند گیاه‌پالایی و در برخی موارد غیرممکن بودن آن‌ها، دخالت در مناطق آلوده به‌منظور تسریع در روند احیا و بازسازی جنگل، لازم و ضروری می‌باشد. اگر به نحوی دسترسی زیستی فلزات سنگین برای گیاهان در خاک آلوده کاهش یابد، امکان ایجاد پوشش گیاهی در آن‌ها افزایش می‌یابد (۹). روش‌های مختلفی برای این منظور وجود دارد که یکی از روش‌های اقتصادی، غیر پویا کردن فلزات سنگین در خاک است (۱۰). این روش نه‌تنها به هزینه کم‌تری نیاز دارد بلکه با محیط‌زیست سازگارتر می‌باشد (۱۱) و هدف آن جلوگیری از جذب فلزات سنگین از طریق کاهش حلالیت یا سمیت این ترکیبات است (۱۲) که در این روش خاک آلوده با ترکیبات مناسبی از اصلاح‌کننده‌های خاک مخلوط می‌شود (۱۳). یکی از اصلاح‌کننده‌ها در این زمینه، پسماند سلولزی حاصل از کارخانه چوب و کاغذ است که دارای هزینه کم و از نظر زیست‌محیطی نیز کم‌خطر می‌باشند. پسماند سلولزی حاوی مقادیر زیادی مواد آلی می‌باشد که اضافه کردن آن به خاک می‌تواند باعث تشکیل ترکیباتی با عناصر آلاینده شود (۱۴، ۱۵، ۱۶). استفاده از پسماند سلولزی حاصل از کارخانه چوب و کاغذ به‌منظور اصلاح خاک‌های آلوده می‌تواند راهکار مناسبی به‌منظور مدیریت این پسماندها باشد.

بررسی منابع علمی نشان می‌دهد کاربرد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نسل جدیدی از فنّاوری پاک‌سازی محیط‌زیست است که می‌تواند برخلاف روش‌های سنتی، راه‌حل اقتصادی برای برخی از مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد (۱۷، ۱۸، ۱۹). بر اساس خاصیت کاهشی نانو ذرات آهن می‌توان از آن برای کاهش دسترسی فلزات سنگین برای گیاهان استفاده کرد (۵). نانو ذرات آهن بسیار ناپایدار هستند و به همین منظور روش-های متداول تهیه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نیاز به شرایط بی‌هوازی دارد که تولید انبوه آن را با مشکل مواجه می‌سازد، بنابراین، استفاده از روش‌های جدید سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی که با استفاده از مواد جدید پایدار می‌شوند، برای تولید انبوه لازم و ضروری می‌باشد. پژوهش‌ها نشان داده است که پسماندهای مرکبات حاوی مقادیر زیادی از احیاکننده‌ها مانند آسکوربیک اسید می‌باشند که از آن‌ها می‌توان به‌عنوان پایدارکننده نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده نمود (۲۰).

هدف این پژوهش، بررسی اثرات استفاده از اصلاح‌کننده‌های آلی (پسماند سلولزی) و فناوری نانو (نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی) در اصلاح خاک آلوده و بهبود خصوصیات رویشی نهال بلندمازو در آن می‌باشد. استفاده از اصلاح‌کننده‌های خاک به‌منظور استقرار نهال در امر جنگل‌کاری با گونه‌های بومی در مناطق جنگلی آلوده به فلزات سنگین می‌تواند راهکار مدیریتی مناسبی به‌منظور پالایش و احیا جنگل‌ها در این مناطق باشد.

روش بررسی

آماده‌سازی نهال و خاک

به‌منظور انجام این تحقیق، نهال‌های یک‌ساله بلندمازو (قطر: ۰/۵۵±۰/۰۹ سانتی‌متر، ارتفاع: ۲۶/۴۱±۵/۵ سانتی‌متر) از نهالستان چلمردی واقع در نکا، مازندران تهیه شد. نهال‌ها در درون گل‌دان‌های پلاستیکی پرشده با خاک نهالستان در اسفند سال ۱۳۹۳ کاشته و در محیط نهالستان نگهداری شدند. به‌منظور بررسی خصوصیات خاک نهالستان، ده نمونه از خاک تهیه‌شده و در آزمایشگاه بافت خاک با روش هیدرومتری، درصد رطوبت خاک به روش خشک‌کردن مقدار معین خاک تر در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد، وزن مخصوص ظاهری به روش کلوخه برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب، واکنش خاک با روش KCl به کمک دستگاه pH متر، هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه سنجش هدایت الکتریکی، کربن آلی به روش والکی بلک اندازه‌گیری شد (۲۱).

خاک حاوی سرب با غلظت‌های ۰، ۱۰۰ (Pb100)، ۲۰۰ (Pb200) و ۳۰۰ (Pb300) میلی‌گرم در کیلوگرم با استفاده از نمک نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$) آماده شد. برای این منظور، نمک نیتراتی در آب مقطر حل شده و در نهایت ۳ نوع محلول (با سه سطح ذکرشده) به‌صورت جداگانه آماده و به خاک گل‌دان‌ها اضافه شد. سپس گل‌دان‌ها تقریباً تا رطوبت اشباع آبیاری و دو هفته رها شدند تا امکان برهم‌کنش آلاینده و خاک فراهم شود و شرایط آلودگی طبیعی‌تر باشد (۶ ، ۳).

تهیه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با روش احیا نیترات آهن سه‌ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی به‌وسیله واکنش احیایی آهن سه‌ظرفیتی ۰/۱ مولار با بوروهیدرید سدیم ۰/۱۶ مولار بصورت رابطه (۱) تولید شد (۲۰):

$2Fe(NO_3)_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O \rightarrow 2Fe^0 + 6NaNO_3 + 6B(OH)_3 + 21H_2$	(۱)

در این روش تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، با افزودن آهسته و قطره قطره محلول بوروهیدرید سدیم به محلول نمک آهن انجام شد. در این پژوهش از آسکوربیک اسید به‌عنوان پایدارکننده نانو ذرات آهن بدون استفاده از گازهای بی‌اثر و در شرایط هوازی، استفاده شد (۲۰).

تیمارهای اصلاح‌کننده خاک

برای هر یک از سطوح آلودگی خاک (سرب ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰) پسماند سلولزی (تهیه شده از کارخانه چوب و کاغذ مازندران) همزمان با کاشت نهال‌ها با خاک گل‌دان‌ها با ۴ سطح صفر (خاک آلوده)، ۱۰ (W1)، ۲۰ (W2) و ۳۰ (W3) درصد آمیخته شد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای هر یک از سطوح مذکور نیز پس از آلوده کردن خاک، در عمق ۳ سانتی‌متری خاک با ۴ سطح صفر (خاک آلوده)، ۱ (N1)، ۲ (N2) و ۳ (N3) میلی‌گرم در کیلوگرم به خاک گلدن‌ها تزریق شدند. به‌طور کلی، هر سطح آلودگی، به‌عنوان مثال سطح Pb100، دارای ۷ حالت بود که شامل: خاک آلوده، W1, W2, W3, N1, N2, N3 بود.

اندازه‌گیری خصوصیات رویشی نهال‌ها و نمونه‌برداری خاک

قطر، ارتفاع و وزن خشک نهال‌ها در انتهای دوره مورد بررسی (انتهای فصل رویش) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. جهت تعیین وزن خشک، ریشه، ساقه و برگ نهال‌ها به‌صورت جداگانه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند و سپس مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. نمونه‌های خاک در انتهای دوره مورد بررسی از گل‌دان‌ها تهیه و به آزمایشگاه منتقل شدند. در آزمایشگاه غلظت قابل‌جذب سرب پس از عصاره‌گیری با روش EDTA با استفاده از دستگاه جذب اتمی مورد اندازه-گیری قرار گرفت (۲۲).

محاسبات و تجزیه و تحلیل داده‌ها

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۸ تکرار برای هر حالت (Pb100-W1, Pb100-W2, ...) انجام شد. کارایی حذف فلزات سنگین[1] توسط اصلاح‌کننده‌های خاک با استفاده از رابطه ۲ مورد اندازه‌گیری قرار گرفت:

$$RE\,(\%) = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100 \qquad (۲)$$

1- Removal Efficiency (RE)

که در این فرمول، C غلظت سرب در انتهای دوره مورد بررسی در خاک اصطلاح شده، و C_0 غلظت در انتهای دوره مورد بررسی در خاک اصلاح‌نشده می‌باشد.

تیمارهای مورد بررسی در این پژوهش شامل، شاهد (بدون فلز سنگین و اصلاح‌کننده)، خاک آلوده (بدون اصلاح‌کننده)، W1، W2، W3، N1، N2، N3 بود. جهت بررسی مشخصه‌های رویش نهال‌ها، غلظت فلزات و کارایی اصلاح‌کننده‌ها در تیمارهای مختلف از آزمون تجزیه واریانس برای مقایسه کلی استفاده شد. برای مقایسات چندگانه میانگین‌ها از آزمون دانکن[1] استفاده شد. کلیه آزمون‌های آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS v.16 انجام شد.

نتایج

خصوصیات خاک

بافت خاک مورد استفاده در نهالستان از نوع رسی بود. مقدار واکنش خاک و هدایت الکتریکی به ترتیب ۷/۱۵ و ۰/۷۳ دسی زیمنس بر متر بود. مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در گل‌دان‌ها در جدول ۱ گزارش شد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در گلدان‌ها

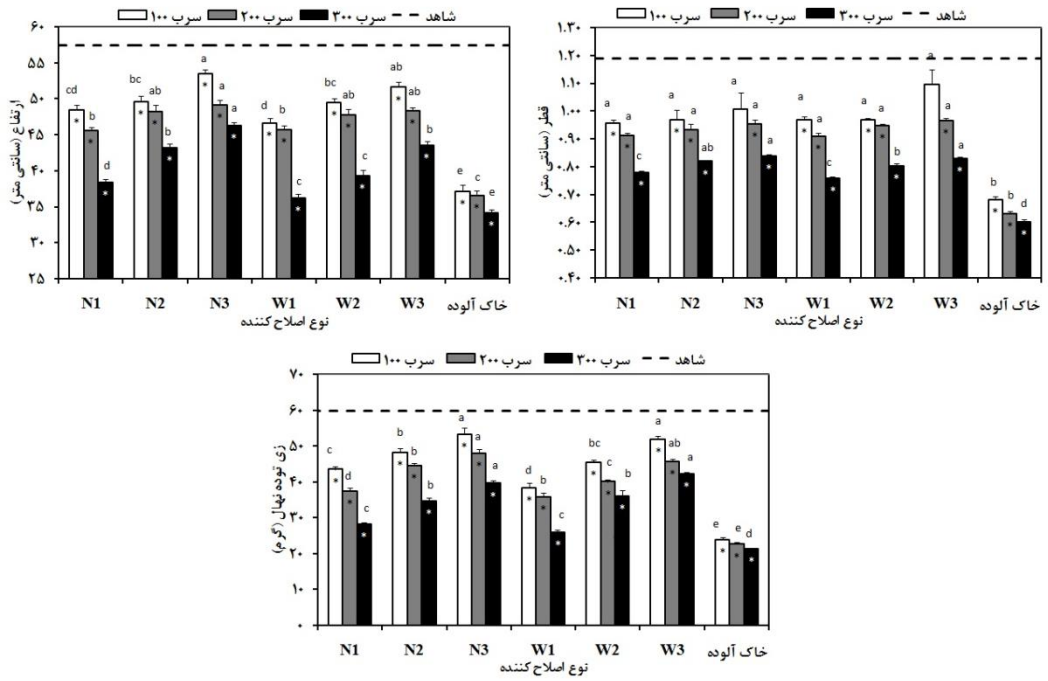
Table 1. Physical and chemical properties of soil used in pots

مشخصه خاک	میانگین ± اشتباه معیار
بافت خاک (درصد شن: سیلت: رس)	۴۹/۲ : ۲۹/۲ : ۲۱/۶
اسیدیته	۷/۱۵±۰/۰۱
هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	۰/۷۳±۰/۰۰۲
کربن آلی (درصد)	۶/۳۸±۰/۲
نیتروژن کل (درصد)	۰/۳۴±۰/۰۲
فسفر قابل جذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۸/۳۱±۰/۲
پتاسیم قابل جذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۴۰۷/۴±۴/۴

خصوصیات رویشی نهال

نتایج این تحقیق نشان داد که حضور سرب در خاک اثرات معنی‌داری روی مشخصات رویشی نهال بلندمازو داشت؛ به‌گونه‌ای که باعث کاهش معنی‌دار ارتفاع، قطر و وزن خشک نهال (ریشه، ساقه و برگ) شد (شکل ۱). همچنین نتایج نشان داد که استفاده از اصلاح‌کننده‌های نانو ذرات آهن و پسماند سلولزی باعث بهبود خصوصیات رویشی نهال بلندمازو شد. با افزایش غلظت سرب در خاک، مشخصات رویشی کاهش یافت و با افزایش سطح اصلاح‌کننده در هر غلظت سرب، مقدار مشخصات رویشی افزایش یافت. بیش‌ترین مقدار ارتفاع (سرب ۱۰۰: ۵۳/۵±۰/۵۷ ، سرب ۲۰۰: ۴۵/۷±۰/۶۹ و سرب ۳۰۰: ۴۶/۲±۰/۵۱ سانتی‌متر)، قطر (سرب ۱۰۰: ۱/۰۰±۰/۰۶ ، سرب ۲۰۰: ۰/۹۵±۰/۰۱ و سرب ۳۰۰: ۰/۸۴±۰/۰۱ سانتی‌متر)، و وزن خشک کل برای تمام سطوح آلودگی در تیمار نانو ذرات سطح سوم مشاهده شد.

1- Duncan

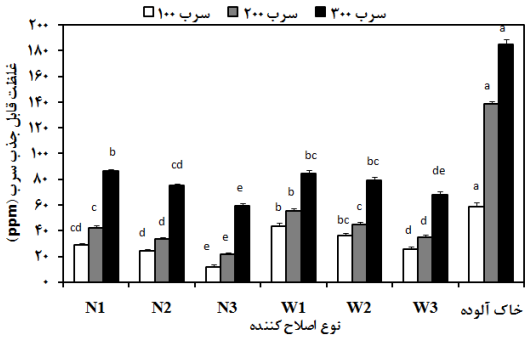


شکل ۱- قطر، ارتفاع و زی‌توده نهال بلندمازو در خاک آلوده و خاک اصلاح‌شده با سطوح مختلف نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (N) و پسماند سلولزی (W). خطوط عمودی نشان‌دهنده اشتباه معیار و حروف مختلف لاتین نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار برای هر غلظت آلودگی در سطح ۵ درصد می‌باشد.

Figure 1. Diameter, height and biomass of oak seedlings in polluted soil and soil reclamated with different levels of zero-valent iron-nanoparticles (N) and cellulosic wastes (W). Vertical bars represent SE and different letters represent significant differences in each pollution concentration at 5%.

غلظت قابل‌جذب سرب

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از اصلاح‌کننده‌ها باعث کاهش معنی‌دار غلظت قابل‌جذب سرب در خاک می‌شود. با افزایش سطح اصلاح‌کننده، روند کاهشی در مقدار قابل‌جذب سرب در تمام سطوح آلودگی مشاهده شد. کم‌ترین مقدار غلظت قابل‌جذب سرب برای تمام سطوح آلودگی در اصلاح-کننده نانو ذرات سطح سوم (سرب ۱۰۰: ۱۱/۹۵، سرب ۲۰۰: ۲۱/۶۵، سرب ۳۰۰: ۵۹/۳۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد (شکل ۲).

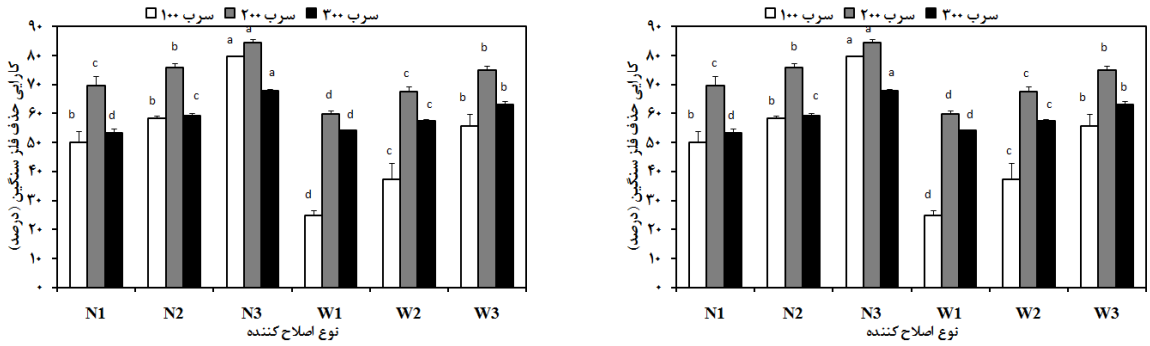


شکل ۲- غلظت قابل‌جذب سرب در خاک‌آلوده و خاک اصلاح شده با سطوح مختلف نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (N) و پسماند سلولزی (W). خطوط عمودی نشان‌دهنده اشتباه معیار و حروف مختلف لاتین نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار برای هر غلظت آلودگی در سطح ۵ درصد می‌باشد.

Figure 2. Bioavailable concentration of lead in polluted soil and soil reclamated with different levels of zero-valent iron-nanoparticles (N) and cellulosic wastes (W). Vertical bars represent SE and Different letters represent significant differences in each pollution concentration at 5%.

کارایی اصلاح‌کننده‌های خاک

نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش سطح اصلاح‌کننده‌ها، کارایی حذف سرب افزایش می‌یابد و همچنین نتایج نشان داد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی کارایی بهتری نسبت به پسماند سلولزی دارد (شکل ۳). بالاترین کارایی برای تمام سطوح آلودگی در بالاترین سطح هر اصلاح‌کننده مشاهده شد. مقدار کارایی در تیمار نانو ذرات آهن سطح سوم برای سرب ۱۰۰: ۷۹/۵، سرب ۲۰۰: ۸۴/۴ و سرب ۳۰۰: ۶۷/۸ درصد و در تیمار پسماند سلولزی سطح سوم برای سرب ۱۰۰: ۵۵/۶، سرب ۲۰۰: ۷۴/۹۸ و سرب ۳۰۰: ۶۳/۱ درصد بود.



شکل ۳- کارایی سطوح مختلف اصلاح‌کننده‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (N) و پسماند سلولزی (W) در حذف فلز سرب. خطوط عمودی نشان‌دهنده اشتباه معیار و حروف مختلف لاتین نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار برای هر غلظت سرب در سطح ۵ درصد می‌باشد.

Figure 3. Removal efficiency of different levels of zero-valent iron-nanoparticles (N) and cellulosic wastes (W) for lead removal. Vertical bars represent SE and Different letters represent significant differences in each pollution concentration at 5%.

بحث

نتایج این پژوهش نشان داد که حضور سرب به‌طور معنی‌داری باعث کاهش مشخصات رویشی نهال می‌شود. سرب برای گیاهان سمی بوده و با تشکیل کمپلکس‌های پیچیده با گروه-های جانبی ترکیبات آلی مانند پروتئین‌ها در بسیار از اعمال سلولی دخالت کرده، در نتیجه از فعالیت‌های ضروری سلول جلوگیری می‌کند. به‌طور کلی، جذب فلز توسط گیاه و حضور سرب در بافت گیاه باعث کاهش تقسیم سلولی و تأثیر روی سنتز RNA می‌شود (۲۳). در تمام سطوح آلودگی، با افزایش سطح اصلاح‌کننده‌ها در خاک، مقدار وزن خشک نهال‌ها افزایش یافت. تحقیقات نشان داد که اضافه کردن مواد آلی سبب بهبود خصوصیات خاک (۲۴، ۲۵) و بهبود رویش نهال می‌شود (۲۶). یکی از عمده دلایل بهبود رویش نهال‌ها با اضافه کردن مواد آلی را می‌توان ناشی از افزایش مواد غذایی، مواد آلی بهبود خصوصیات زیستی خاک و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک بیان کرد (۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰). بهبود خصوصیات رویش نهال‌ها با افزایش سطح نانو ذرات آهن می‌تواند ناشی از اثر آهن روی بهبود فتوسنتز نهال‌ها و همچنین کاهش میزان قابل‌دسترس سرب در خاک بیان کرد. بهبود رویش گیاهان با استفاده از اصلاح‌کننده‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مطالعات ال‌وابل و همکاران (۳۱) لئو و لال (۱۵) نیز گزارش شد.

نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از پسماند سلولزی و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی باعث کاهش معنی‌دار غلظت قابل‌جذب سرب در خاک می‌شود؛ همچنین روند کاهشی در غلظت قابل‌جذب سرب با افزایش سطح اصلاح‌کننده‌ها مشاهده شد. اضافه کردن مواد آلی به خاک می‌تواند روی میزان قابل‌دسترس فلزات سنگین در خاک از طریق تشکیل کلات و کمپلکس‌های مواد آلی تأثیرگذار باشد (۳۲). مواد آلی به‌واسطه دارا بودن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل می‌توانند روی جذب فلزات تأثیرگذار باشند. بنابراین استفاده از مواد آلی و اصلاح‌کننده‌های حاوی مواد آلی باعث کاهش میزان قابل‌دسترس فلزات سنگین در خاک‌های آلوده می‌شود (۱۶، ۳۳، ۳۶). به‌طورکلی پژوهش-های بسیاری نشان داده است که استفاده از اصلاح‌کننده‌های حاوی مواد آلی می‌تواند باعث کاهش مقدار قابل‌جذب فلزات سنگین در خاک شود (۲۸، ۳۲، ۳۳، ۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷).

در این پژوهش استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی باعث کاهش مقدار قابل‌جذب سرب در خاک شد و با افزایش سطح اصلاح‌کننده در تمام سطوح آلودگی، روند کاهشی مشاهده شد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دارای یک هسته با جنس آهن صفر ظرفیتی و یا همان آهن فلزی تشکیل شده است، درحالی‌که یک پوسته اکسیدی در نتیجه اکسایش آهن فلزی، در پیرامون آن تشکیل شده است. هسته این ساختار دارای قابلیت از دست دادن الکترون می‌باشد. آهن صفر ظرفیتی دارای پتانسیل کاهشی ۴۴۰ mv- می‌باشد و یک کاهنده بسیار قوی می‌باشد. مکانیزم رفتار نانو ذرات آهن با فلزات سنگین بستگی به پتانسیل کاهشی فلزت دارد. فلزاتی که دارای پتانسیل E^0 مثبت‌تر از آهن می‌باشند مانند سرب، هم از طریق فرآیند انتقال الکترون از آهن به فلز و هم از طریق فرآیند جذب سطحی حذف می‌شوند. وانتابه و همکاران (۱۰) در تحقیق خود گزارش کردند که استفاده از ۱ میلی‌گرم در کیلوگرم از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در خاک آلوده به کادمیم باعث کاهش مقدار جذب کادمیم می‌شود. لئو و همکاران (۱۵) در تحقیق خود اثر استفاده از نانو ذرات آهن را در کاهش مقدار جذب کادمیم گزارش کرده است. نتایج تحقیق هوبن و سونت (۳۸) نشان داد که استفاده از ۱، ۲ و ۵ درصد از نانو ذرات آهن باعث کاهش آب‌شویی کادمیم و روی در خاک شد و مقدار قابل‌دسترس کادمیم و روی با استفاده از ۵ درصد از نانو ذرات آهن به مقدار ۴۵ تا ۶۳ درصد کاهش یافت.

نتایج این پژوهش نشان داد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دارای کارایی بیش‌تری نسبت به پسماند سلولزی در حذف سرب از خاک دارد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل دارا بودن اندازه‌ای بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر دارای سطح واکنش‌پذیر بسیار بالایی در مقایسه با ذرات با اندازه بیش‌تر می‌باشند که به دنبال آن باعث افزایش قابلیت حذف آلاینده‌ها از خاک می‌شود (۳۹). پژوهش‌های بسیاری کارایی بیش‌تر نانو ذرات آهن صفر

ظرفیتی را در مقایسه با سایر اصلاح‌کننده‌های خاک گزارش کردند (۳۷، ۴۰).

مطابق نتایج این پژوهش، اصلاح‌کننده‌های پسماند سلولزی و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی باعث کاهش قابلیت جذب سرب در خاک آلوده می‌شوند و استفاده از نانو ذرات دارای کارایی بهتری نسبت به پسماند سلولزی بود. بنابراین می‌توان با اجرای عملیات جنگل‌کاری با گونه‌های بومی و استفاده از این اصلاح-کننده‌ها در چاله کاشت نهال‌ها به احیا جنگل در مناطق آلوده کمک کرد. با توجه به محدود بودن پژوهش‌ها در ارتباط با اثر نانو ذرات آهن روی سایر فلزات سنگین در خاک‌های آلوده جنگلی و واکنش سایر نهال‌های گونه‌های بومی رایج در امر جنگل‌کاری، انجام پژوهش‌های بیش‌تر در این راستا لازم و ضروری می‌باشد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از زحمات کارشناسان محترم نهالستان چلمردی به-ویژه آقایان مهندس حامد مشکوری و مهندس قنبر محمدی صمیمانه قدردانی و سپاسگزاری می‌شود. همچنین از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو که بخشی از هزینه‌های این پژوهش را تأمین نمودند قدردانی می‌گردد.

Reference

1. Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N. S. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142.
2. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28, 215–225.
3. Kabata-Pendias, A., 2010. Trace elements in soils and plants. CRC press.
4. Abbott, D.E., Essington, M. E., Mullen, M. D., Ammons, J.T., 2001. Fly ash and lime stabilized biosolid mixtures in mine spoil reclamation: simulated weathering. *Journal of Environmental Quality*, 30, 608– 616.
5. Meyer, D., Bhattacharyya, D., Bachas, L., Ritchie, SMC., 2004. Membrane-based Nanostructure Metals for Reductive Degradation of Hazardous Organics at Room Temperature. Proc. of EPA Nanotechnology Grantee workshop.
6. Alloway, B. J., 1995. Heavy Metals in Soils, second ed. Blackie Academic and Professional, London.
7. Bradl, H. B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277, 1–18.
8. Wan, G., Najeeb, U., Jilani, G., Naeem, M.S., Zhou, W., 2011. Calcium invigorates the cadmium-stressed Brassica napus L. plants by strengthening their photosynthetic system. *Environmental Science Pollutant Research*, 18, 1478–1486.
9. Xenidis A, Stouraiti Ch, And Papassiopi N., 2010. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with Phosphates and ferrous iron. Journal of Hazardous Materials, 117, 929-937.
10. Paff, S. W., Bosilovich, B. E., 1995. Use of lead reclamation in secondary lead smelters for the remediation of lead contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 40,139–164.
11. Kumpiene, J., Montesinos, I. C., Lagerkvist, A., Maurice C., 2007. Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil. *Chemosphere*, 67, 410–417.
12. Watanabe, T. Y., Murata, T., Nakamura, Y., Sakai, Y., Osaki, M.,

2009. Effect of zero-valent iron application on cadmium uptake in rice plants grown in cadmium-contaminated soils, *Journal of Plant Nutrition*, 32, 1164–1172.

13. Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G., 2001. Treatment of Contaminated Soil—Fundamentals, Analysis, Applications, Springer.
14. Forsberg, L. S., Ledin, S., 2006. Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidizing sulphide mine tailings. *Science of the Total Environment*, 358, 21-35.
15. Shipitalo, M. J., Bonta, J.V., 2008. Impact of using paper mill sludge for surface-mine reclamation on runoff water quality and plant growth. *Journal of Environmental Quality*, 37, 2351-2359.
16. Shrestha, R.K., Lal, R., Jacinthe, P., 2009. Enhancing carbon and nitrogen sequestration in reclaimed soils through organic amendments and chiseling. *Soil Science Society of America*, 73,1004–1011.
17. Liu, R., Zhang, H. and Lal, R., 2016. Effects of stabilized nanoparticles of copper, zinc, manganese, and iron oxides in low concentrations on lettuce (Lactuca sativa) seed germination: nanotoxicants or nanonutrients?. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 42p.
18. Nasiri, J., Gholami, A., Panahpour, E., 2013. Removal of cadmium from soil resources using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Civil Engineering and Urbanism*. 3, 338-341.
19. Tiberg, C., Kumpiene, J., Gustafsson, J.P., Marsz, A., Persson, I., Mench, M. Kleja, D.B., 2016. Immobilization of Cu and As in two contaminated soils with zero-valent iron–Long-term performance and mechanisms. *Applied Geochemistry*, 67,144-152.
20. Savasari, M., Emadi, M., Bahmanyar, M. A., Biparva, P., 2015. Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 25, 1403-1409.
21. Jafarihaghighi, M., 2003. Sampling and analysis of important physical and chemical soil analysis. Nedaye Zoha press. Iran (in Persian).
22. Quevauviller, P., Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J. F., Ure, J., Bacon, J., Muntau, H., 1997. Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). Fresen. *Journal of Analytical Chemistry*. 357, 611–618.
23. Liu, D., Jiang, W., Wang, W., Zhao, F., Lu, C., 1994. Effects of lead on root growth, cell division, and nucleolus of Allium cepa. *Environmental Pollution*, 86, 1–4.
24. Bouajila, K., Sanaa, M., 2011. Effects of organic amendments on soil physico-chemical and biological properties. *Journal of Material and Environmental Science*, 2, 485–490.
25. Bradshaw, A. D., Chadwick, M.J., 1980. The restoration of land. Blackwell, Oxford.
26. Kaihura, B.S., Kullaya, I.K., Kilasara, M., Aune, J.B., Singh, B.R., Lal, R., 1999. Soil quality effects of accelerated erosion and management

systems in three eco-regions of Tanzania. *Soil and Tillage Research*, 53, 59–70.

27. Williamson, A., Johnson, M.S., 1981. Reclamation of metalliferous mine wastes. In: Effect of Heavy Metal Pollution on Plants-Metals in the Environment (Lepp, N.W., Ed.), Barking, Applied Science Publishers Ltd., Barking, UK, 185–212.
28. Bădescu, I.S., Bulgariu, D., Bulgariu, L., 2017. Alternative utilization of algal biomass (Ulva sp.) loaded with Zn (II) ions for improving of soil quality. *Journal of Applied Phycology*. 29, 1069-1079.
29. Paulose, B., Datta, S.P., Rattan, R.K., Chhonkar, P.K., 2007. Effect of amendments on the extractability, retention and plant uptake of metals on a sewage-irrigated soil. *Environmental pollution*, 146, 19–24.
30. Stewart, B., Robinson, C., Parker, D.B., 2000. Examples and case studies of beneficial reuse of beef cattle by-products. *Land Application of Agricultural and Industrial Municipal by-prod*. 387–407.
31. Al-Wabel, M.I., Usman, A.R., El-Naggar, A.H., Aly, A.A., Ibrahim, H.M., Elmaghraby, S. and Al-Omran, A., 2015. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi journal of biological sciences*, 22, 503-511.
32. Walker. D.J., Clemente, R., Bernal, M.P., 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of Chenopodium album L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57, 215–224.
33. Cala, V., Cases, M.A., Walter, I., 2005. Biomass production and heavy metal content of Rosemarinus officinalis grown on organic waste-amended soil. *Journal of Arid Environment*, 62, 401–412.
34. Cao, X., Ma, L.Q., 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132, 435–442.
35. Cao, X., Ma., L., Shiralipour, A., 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyper accumulator, Pteris vittata L. *Environmental Pollution*, 126, 157–167.
36. Clemente, R., Walker, D.J, Roig, A., Bernal, M.P., 2003. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation* 14, 199–205.
37. Tafazoli, M., Hojjati, S.M., Biparva, P., Kooch, Y., Lamersdorf, N., 2017. Reduction of soil heavy metal bioavailability by nanoparticles and cellulosic wastes improved the biomass of tree seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *180*(6), pp.683-693.
38. Houben, D., Sonnet, P., 2010. Leaching and phytoavailability of zinc and cadmium in a contaminated soil treated with zero-valent iron. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World.
39. Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W., 2006. Nanotechnology and groundwater remediation: a step

forward in technology understanding. *Remediation*, 16, 23–33.

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