

Effect of Nano and Micro TiO₂ on Cadmium Stabilization in Soil Suspension in the Presence of Humic Acid

SAMANEH ARYABOD¹, AMIR FOTOVAT^{2*}, REZA KHORASSANI³, MOHAMMAD HASSAN ENTEZARI⁴

1. PhD student of soil science, Faculty of agriculture, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran

2. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of agriculture, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran

3. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of agriculture, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran

4. Professor, Department of Chemistry, Faculty of sciences, Ferdowsi university of Mashha, Mashhad, Iran

(Received: March. 11, 2018- Revised: Aug. 5, 2018- Accepted: Sep. 9, 2018)

ABSTRACT

This study has investigated cadmium immobilization in the soil at the present of nano and micro titanium dioxid and the role of humic acid in nanoparticle stability and cadmium adsorption on nano and micro particles. The results of this study showed that in the soil contaminated with cadmium in suspension conditions, humic acid increased soluble cadmium in supernatant suspension and therefore increased cadmium availability in the soil. Modification of TiO₂ nanoparticles surfaces with humic acid increases adsorption of cadmium at the nanoparticle surfaces. Also, since microparticles have reduced the soluble cadmium in supernatant suspensions and the concentration of exchangeable cadmium to a greater extend than nanoparticles, it can be concluded that the effect of microparticles in reducing available cadmium in the soil is greater than that of nanoparticles.

Keywords: nano and micro TiO₂, cadmium fractionation, humic acid, soil suspension, nanoparticle stability

اثر نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در تثبیت کادمیم در سوسپانسیون‌های خاک در حضور

اسیدهومیک

ثمانه آریابد^۱، امیر فوتوت^۲، رضا خراسانی^۳، محمدحسن انتظاری^۴

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۴. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۵/۱۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۶/۱۸)

چکیده

در این مطالعه غیرمتحرک کردن کادمیم در خاک در حضور نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم و نقش اسیدهومیک در پایداری نانوذرات و جذب کادمیم در سطح نانوذرات و میکروذرات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان داد که در خاک آلوده به کادمیم در محیط سوسپانسیون، اسیدهومیک باعث افزایش فراهمی کادمیم در خاک از طریق افزایش غلظت کادمیم در محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها می‌شود و اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با اسیدهومیک جذب کادمیم را در سطح نانوذرات افزایش می‌دهد. همچنین از آنجا که میکروذرات غلظت کادمیم محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها و غلظت کادمیم تبادل را به مقدار بیشتری از نانوذرات کاهش داده‌اند می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اثر میکروذرات در کاهش فراهمی کادمیم در خاک بیشتر از نانوذرات بوده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم، عصاره گیری جزء به جزء کادمیم، اسیدهومیک، سوسپانسیون خاک، پایداری نانوذرات

مقدمه

فلزات سنگین به دلیل اینکه از نظر بیولوژیکی غیرقابل تجزیه هستند (بر خلاف آلاینده‌های آلی)، سمیت بالا و تحرک زیادی داشته و قابلیت تجمع در بافتهای موجودات زنده را دارند، به همین دلیل تهدیدی جدی برای سلامت بشر و محیط اکولوژیکی به‌شمار می‌روند (Lesmana et al., 2009; Maleki, and Zarasvand, 2008). از بین فلزات سنگین کادمیم (Cd) به دلیل تحرک و پویایی زیاد در خاک و جذب توسط گیاه، پتانسیل بالا برای ایجاد سمیت برای انسان و گیاه و نیمه عمر زیستی حدود بیست سال، حائز اهمیت می‌باشد (Bell et al., 1991; Kuo et al., 1985). کادمیم عملکرد بیولوژیکی حیاتی ندارد و حتی در غلظت‌های کم برای موجودات زنده بسیار سمی است (Ghallaab and Usman, 2007).

از آنجا که نانو تکنولوژی به سرعت در حال پیشرفت است و به‌زودی به یک صنعت تریلون دلاری تبدیل می‌شود (Nel et al., 2006)، استفاده از نانوجاذب‌ها برای غیرمتحرک کردن

فلزات سنگین در دهه‌های اخیر زیاد مورد توجه قرار گرفته است. مهمترین مزیت استفاده از نانوذرات به‌عنوان ماده جاذب، تولید آسان با هزینه کم، استفاده به مقدار کم و ظرفیت بالای جذب به دلیل سطح ویژه بالای آنها می‌باشد (Zhang et al., 2010). نانوذرات اکسیدهای فلزی جاذب‌های امیدبخشی برای حذف فلزات سنگین از خاک می‌باشند. زیرا این جاذب‌ها در مقیاس نانو ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غیر معمولی از خود نشان داده و دارای ویژگی‌هایی همانند سطح زیاد، فعالیت بالا، قابلیت اصلاح سطح (Hua et al., 2012) دارند. از بین نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم چون سطح ویژه بالایی دارند و می‌توانند فلزات سنگین زیادی را جذب کنند اغلب به‌کار برده می‌شوند (Abbasizadeh et al., 2014). از طرفی از آنجا که قطر هیدرودینامیکی نانوذرات بسیار بزرگتر از اندازه نانوذرات به‌طور مجزاست لذا هم‌اوری (aggregation) یک فرایند معمول برای نانوذرات است (Lin et al., 2010). هم‌اوری سطح ویژه کلی نانوذرات را کاهش می‌دهد و بنابراین واکنش پذیری (He et al., 2008; Lin et al., 2010) و کارایی آنها را در تیمارهای پاک-سازی (He et al., 2008) محدود می‌کند. عوامل مؤثر در میزان

اسیدیته برابر ۵/۵ تا ۶ می‌باشند. به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم تجاری تصویر میکروسکوپ انتقال‌الکترونی (TEM) برای نانوذرات و میکروسکوپ الکترونی‌روشی (SEM) برای میکروذرات تهیه شد. همچنین پتانسیل‌زتای نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم تجاری با استفاده از دستگاه Zeta Sizer مدل CAD تعیین شد.

۲- تهیه محلول مادر اسیدهومیک

ابتدا یک گرم اسیدهومیک جامد با وزن مولکولی ۲۲۷/۱۶ گرم بر مول و فرمول $C_9H_9NO_6$ ، خریداری شده از شرکت تیترا، در یک لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۷۲ ساعت در یک شیکر رفت و برگشتی با دور ۱۵۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. بعد از آن به منظور حذف ذرات بزرگتر از ۴۵۰ نانومتر، محلول اسیدهومیک ۱۰ دقیقه در سانتریفوژ با دور ۱۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد (Fotovat, 1997). به علت حلالیت محدود اسیدهومیک جامد در آب، غلظت واقعی اسیدهومیک محلول با اندازه‌گیری جذب در طول موج ۲۵۴ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکترومتر UV-VIS تعیین شد. کالبراسیون با استفاده از نمک پتاسیم‌هیدروژن‌فتالات ($C_8H_5KO_4$) انجام شد (Dehghani, 2005). غلظت واقعی اسیدهومیک با توجه به نمودار کالبراسیون ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بدست آمد. سپس محلول مادر اسیدهومیک برای استفاده در آزمایش به غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رقیق شد.

۳- پوشش‌دار کردن نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با اسیدهومیک
نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم پوشیده‌شده با اسیدهومیک بر اساس روش یانگ و همکاران، ۲۰۰۹ با کمی تغییرات (Chen et al., 2012) تهیه شد. به این ترتیب که ۵۰ میلی‌گرم نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم به ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسیدهومیک با غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر درون لوله‌های سانتریفوژ پلی‌پروپیلین ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و در یک شیکر با دور ۱۲ هزار دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفوژ شد. سپس رسوبات با آب مقطر سه بار آبکشی شد و به روش انجماد سرد (freeze drying)، خشک و برای استفاده کوبیده شد. طیف FTIR از اسیدهومیک و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم پوشیده‌شده با اسیدهومیک و تصویر TEM از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم پوشیده شده با اسیدهومیک تهیه شد.

۴- تهیه سوسپانسیون‌های خاک و اعمال تیمارها

سوسپانسیون‌ها با نسبت ۱:۵ خاک به آب (گرم بر میلی‌لیتر) و غلظت یک درصد نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم (بدون پوشش و با پوشش اسیدهومیک) و یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم تهیه

هماوری نانوذرات شامل pH (French et al., He et al., 2008)؛ Bian et al., Hu et al., 2010؛ Fang et al., 2009؛ 2009؛ 2011؛ Liu et al., 2013؛ Farre et al., 2011، قدرت‌یونی یا شوری (Fang et al., French et al., 2009؛ Mylon et al., 2004)؛ Bian et al., Hu et al., 2010؛ Lin et al., 2010؛ al., 2009؛ 2011؛ Farre et al., 2011)، ظرفیت کاتیون یا ترکیب محلول (French et al., 2009)، ماده آلی (Fang et al., Mylon et al., 2004)؛ Bian et al., Hu et al., 2010؛ Lin et al., 2010؛ et al., 2009؛ 2011؛ Erhayem and sohn, 2014a,b؛ Farre et al., 2011، بار سطح یا پتانسیل‌زتا (Fang et al., 2009)، شیمی سطح (He et al., 2008)، اندازه نانوذره (Bian et al., He et al., 2008)، غلظت نانوذره (He et al., 2008)، غلظت مواد معلق (Farre et al., 2008)، پوشش یا عوامل پراکنده‌ساز (Farre et al., 2011) و باکتریها (Hayden et al., Chowdhury et al., 2012) می‌باشد. جذب ماده آلی در سطح نانوذرات ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سطح آنها را تغییر می‌دهد و بر روی پایداری آنها اثر می‌گذارد (Lin et al., 2010). جذب سطحی ماکرومولکول‌های ماده آلی طبیعی (اسیدهومیک) بر روی نانوذرات و پتانسیل زتا اثر گذاشته و پایداری آنها را تغییر می‌دهد (Mylon et al., 2004). مواد هومیکی گروه‌های عامل کربوکسیلیک و فنولیک زیادی دارند که با مکان‌های فعال سطح نانوذرات اثر متقابل داشته و منجر به جذب سطحی مواد هومیکی و تغییر وضعیت بار سطح نانوذرات می‌شود (Hu et al., 2010). مکانیسم‌های اثرات متقابل ماده آلی طبیعی با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم شامل تبادل آنیونی، تبادل لیگاندی، اثرات متقابل آبریزی، اثرات آنترویی، پیوند هیدروژنی و پل کاتیونی می‌باشد (Yang et al., 2009). بنابراین این مطالعه با هدف بررسی پایداری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در سوسپانسیون‌های خاک و نقش اسید هومیک در پایداری نانو ذرات و جذب کادمیم در سطح نانو ذرات در سوسپانسیون‌های خاک با مقایسه با تیمارهای میکروذرات دی‌اکسید تیتانیم انجام شده است.

مواد و روش‌ها

۱- نانو و میکروذرات دی اکسید تیتانیم

نانو و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم به صورت تجاری خریداری شدند. براساس اطلاعات سازنده (شرکت پیشگامان نانومواد ایران)، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم دارای خلوص بیش از ۹۹ درصد با ۸۰ درصد حجمی آنتاز و ۲۰ درصد حجمی روتایل، اندازه ذرات (D_{50}) برابر ۲۰ نانومتر، سطح ویژه ۱۰ تا ۴۵ مترمربع بر گرم، چگالی حجمی ۰/۴۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب و

دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور تعیین غلظت کادمیم محلول، پس از سانتریفوژ کردن نمونه‌ها با سانتریفوژ دور بالا (۱۲ هزار دور در دقیقه برای مدت ۵ دقیقه)، غلظت کادمیم محلول با دستگاه جذباتمی مدل Shimadzu AA-670 قرائت شد.

۷- جزءبندی (fractionation) خاک با عصاره‌گیری پی‌درپی (sequential extraction)

پس از خارج کردن محلول رویی سوسپانسیون‌ها، خاک ته لوله‌ها برای عصاره‌گیری پی‌درپی یا دنباله‌ای با روش تسیر (Tessier *et al.*, 1979) مورد آنالیز قرار گرفت. در هر مرحله از عصاره‌گیری، حجم مشخصی از محلول عصاره‌گیر به خاک درون لوله سانتریفوژ پلی‌اتیلنی اضافه شد. بعد از آن لوله‌ها در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. بعد از آن محلول‌ها مجدداً در ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. سپس غلظت کادمیم در محلول با دستگاه جذباتمی (مدل Shimadzu AA-670) قرائت شد. همه عصاره‌گیری‌ها در سه تکرار انجام شد.

نتایج و بحث

جدول (۱) برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را پیش از آزمایش نشان می‌دهد. همچنین تصویر TEM نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با پوشش اسیدهومیک و تصویر SEM میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک آزمایش		
ویژگی	واحد اندازه‌گیری	مقدار
بافت	-	لوم
رس	%	۲۳/۸۱
سیلت	%	۴۱/۳
شن	%	۳۴/۸۹
pH گل اشباع	-	۷/۶۵
EC عصاره	dS.m ⁻¹	۰/۷
اشباع		
ماده آلی	%	۰/۷۷
آهک	%	۱۶/۲۵
CEC	cmol (+).kg ⁻¹	۱۰
پتانسیل‌زا	mv	-۱۶/۸۹

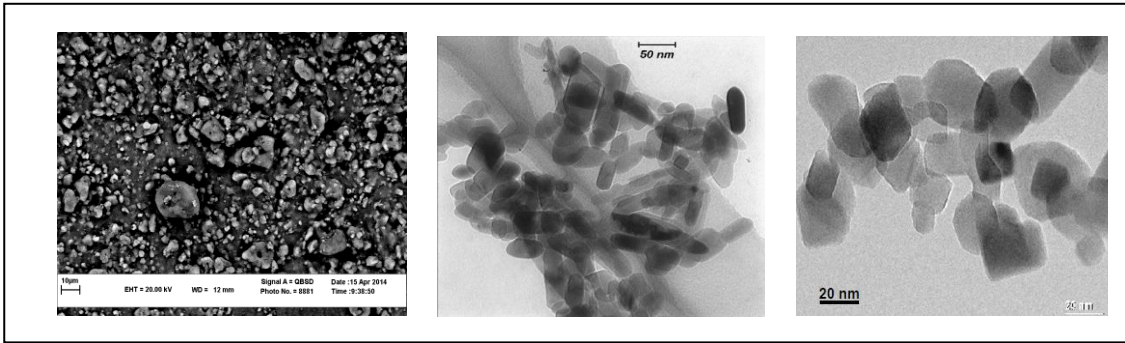
شدند. به این ترتیب که مقدار ۰/۰۵ گرم نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم (بدون پوشش و با پوشش اسیدهومیک) یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم به ۱۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر درون لوله‌های سانتریفوژ پلی‌اتیلنی دربار ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد. بعد از آن به منظور جداسازی کلوخه‌های نانو یا میکروذرات، لوله‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک (۵۰ وات، ۲۵ کیلوهرتز) فرو برده شد. نمونه شاهد (بدون نانو یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم) نیز تهیه شد. سپس به سرعت و قبل از کلوخه‌ای شدن مجدد نانو یا میکروذرات، مقدار ۵ گرم خاک آلوده به کادمیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، به هر لوله افزوده شد. بعد از آن به منظور اعمال تیمارهای اسیدهومیک، ۱۲/۵ میلی‌لیتر از محلول دارای صفر و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر اسیدهومیک به لوله‌ها اضافه شد. غلظت نانوذرات یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در سوسپانسیون‌ها ۲ گرم بر لیتر و غلظت اسیدهومیک صفر و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

آزمایش شامل ۲۴ لوله سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری بود که هر تیمار دارای سه تکرار بود. بعد از اعمال تیمارها در لوله‌ها بسته و در یک شیکر رفت و برگشتی به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد بهم‌زده شد و سپس در زیر هود در دمای اتاق (۲۱±۲°C) به مدت دو هفته نگهداری شد. به منظور جلوگیری از رشد میکروبها دو قطره تولوئن به هر لوله اضافه شد.

۵- آزمایش‌های پایداری در محلول رویی سوسپانسیون‌ها یک ساعت پس از پایان بهم‌زدن، از بالای لوله‌ها (۲ سانتی‌متر زیر سطح)، ۵ میلی‌لیتر از نمونه با پی‌پت جدا و به لوله‌های دربار ۵ میلی‌لیتری منتقل شد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت توزیع اندازه ذرات در نمونه‌ها با دستگاه Particle Size Analyzer مدل VASCO تعیین شد. قطر هیدرودینامیک ذرات نیز با استفاده از معادله استوک-انیشتین محاسبه شد (Sun Li and, 2011). اندازه‌گیری پتانسیل‌زای نمونه‌ها با دستگاه Zeta Sizer مدل CAD انجام گرفت. آزمایش‌های پایداری در دو تکرار انجام شد. هر نمونه برای تعیین توزیع اندازه ذرات حداقل ۷ دفعه و برای تعیین پتانسیل‌زا ۵ دفعه اندازه‌گیری شد.

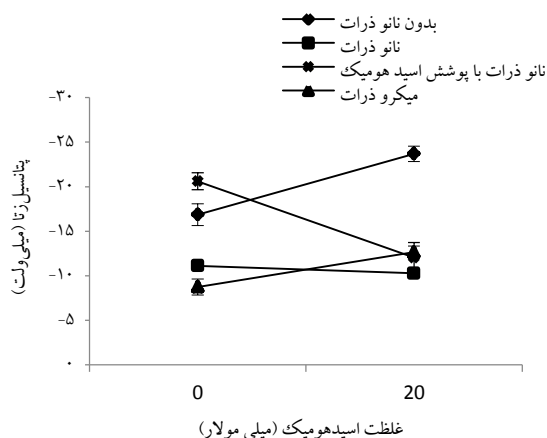
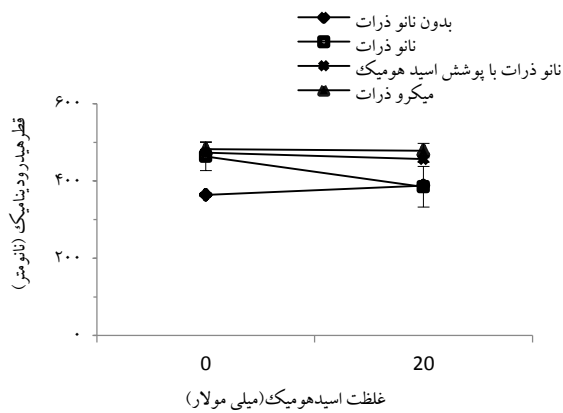
۶- تعیین pH و غلظت کادمیم محلول در محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها

بعد از گذشت دو هفته از زمان رهاسازی سوسپانسیون‌ها، محلول‌رویی از درون لوله‌ها خارج و به بطری‌های دربار پلاستیکی منتقل شد. pH محلول رویی سوسپانسیون‌ها با



شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (الف)، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با پوشش اسید هومیک (ب) و تصویر SEM میکروذرات دی اکسید تیتانیوم (ج)

در مطالعه *Joo et al.* (۲۰۱۵) مشاهده شد (پتانسیل زتای $-۱۶/۶۰$ میلی ولت در مطالعه *Joo et al.* (۲۰۱۵) در مقایسه با $-۱۶/۸۶$ در مطالعه حاضر). هرچند در مطالعه دیگری (Vane and Zang, 1997) پتانسیل زتای یک خاک رسی سیلتی در pH برابر ۸ (pH محلول رویی سوسپانسیون‌ها در تیمار بدون ذرات در حضور آب مقطر در مطالعه حاضر $۷/۷۳$ می‌باشد (شکل ۳)) برابر -۳۲ میلی ولت بدست آمد. این مشاهدات نشان می‌دهد که سطح ذرات خاک بار منفی دارند.



شکل ۲- پتانسیل زتا و قطر هیدرودینامیک ذرات در حضور غلظت‌های مختلف اسید هومیک

شکل (۱-الف و ۱-ب) به ترتیب تصویر میکروسکوپ انتقال الکترونی TEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با پوشش اسید هومیک را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (شکل ۱-الف)، نشان می‌دهد که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تقریباً کروی شکل بوده و اندازه‌ای در حدود ۲۰ نانومتر دارند. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) میکروذرات دی اکسید تیتانیوم (شکل ۱-ج) نشان می‌دهد که میکروذرات از اتصال چندین نانوذره در کنار یکدیگر به وجود آمده‌اند.

نانوپودر دی اکسید تیتانیوم بدون پوشش از نانوذرات کروی با مرزهای مشخص تشکیل شده است. در مقایسه با نانوذرات بدون پوشش، نانوذرات با پوشش اسید هومیک نسبتاً بیضی شکل بوده و تعدادی از نانوذرات تشکیل خوشه‌های متراکمی می‌دهند که بر روی شاخه‌ای از مولکول اسید هومیک قرار گرفته‌اند (وزن مولکولی اسید هومیک مورد مطالعه $۲۲۷/۱۶$ گرم بر مول می‌باشد). *Liu et al.* (2013) مشاهده کردند که نانوذرات هماتیت با پوشش EDTA توزیع اندازه باریک‌تری نسبت به نانوذرات هماتیت دارند و نتیجه گرفتند که وجود پوشش باعث یکنواختی مورفولوژی ذرات می‌شود.

۱- اثر اسید هومیک در کلوخه‌ای شدن نانو یا میکروذرات دی اکسید تیتانیوم

همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود در حضور آب مقطر، تیمار بدون نانوذرات قطر هیدرودینامیکی برابر ۳۶۴ نانومتر دارند. وجود ذراتی در خاک در این محدوده اندازه دور از انتظار نیست. رس‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، برخی کانی‌ها و کلوئیدهای خاک در اندازه نانو هستند (*Bernhardt; Wilson et al., 2008*; *Farre et al., 2011*; *et al., 2010*).

همچنین در تیمار آب مقطر بدون ذرات پتانسیل زتا $-۱۶/۸۶$ میلی ولت به دست آمده است. مشابه چنین نتیجه‌ای

علاوه بر این در شکل (۲) مشاهده می‌شود که قطر هیدرودینامیک نانوذرات و نانوذرات باپوشش اسید هومیک در حضور آب مقطر به ترتیب ۴۷۳/۲۵ و ۴۶۳/۳۵ نانومتر می‌باشد. Wang *et al.* (2015) مشاهده کردند که اثر اسید هومیک در کلوخه‌ای شدن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با در نظر گرفتن قطر هیدرودینامیک معنی‌دار نبود. به طوری که قطر هیدرودینامیک برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بدون پوشش ۲۵۲/۸۰ نانومتر و در نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باپوشش اسید هومیک ۲۵۵/۶۳ نانومتر بدست آمد (Wang *et al.*, 2015). به هر حال در مطالعه دیگری (Sharma, 2009) مشاهده شد که در همه pH های مورد مطالعه (۲ تا ۱۰) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باپوشش کربوکسی متیل سلولز CMC در مقایسه با نانوذرات بدون پوشش اندازه کوچکتری داشتند. همچنین در این مطالعه ZPC نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دار به ترتیب در pH برابر ۵ و ۶ مشاهده شد که نشان می‌دهد وجود پوشش کربوکسی متیل سلولز باعث می‌شود که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در pH بالاتری کلوخه‌ای شوند (Sharma, 2009). همچنین نتایج پتانسیل‌زتا در شکل (۲) نشان می‌دهد که در تیمار آب مقطر، پتانسیل‌زتا نانوذرات و نانوذرات باپوشش اسید هومیک به ترتیب ۱۱/۱۳- و ۲۰/۶۱- میلی‌ولت می‌باشد. در مطالعه Wang *et al.* (2015) نیز در حضور آب مقطر و در pH خنثی پتانسیل‌زتا نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باپوشش اسید هومیک به ترتیب ۱۴/۱۷- و ۳۵/۲۳- میلی‌ولت بدست آمد. همچنین Yang *et al.* (2009) نیز مشاهده کردند که پتانسیل‌زتا نانوذرات پوشیده شده با اسید هومیک کمتر (منفی‌تر) از نانوذرات بدون پوشش است. کاهش پتانسیل‌زتا به بارهای منفی اسید هومیک جذب شده در سطح نانوذرات نسبت داده می‌شود. همچنین تبادل لیگاندی گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانواکسیدها با اسید هومیک که گروه‌های هیدروکسیل کمتری را برای پروتونه شدن فراهم می‌کند نیز می‌تواند در کاهش پتانسیل‌زتا نقش داشته باشد. علاوه بر این آنیون‌های آلی تراکم بار منفی نزدیک سطح ذره را افزایش می‌دهند و سبب می‌شوند که صفحه برشی (shear plane) به مکانی دورتر از سطح منتقل شود که منجر به کاهش پتانسیل‌زتا نانوذرات می‌شوند (Yang *et al.*, 2009).

در مطالعه حاضر با کاربرد اسید هومیک (غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) پتانسیل‌زتا نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسید تیتانیوم زیاد تغییر نکرد. به گونه‌ای که پتانسیل‌زتا نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت صفر و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر

اسید هومیک به ترتیب ۱۱/۱۳- میلی‌ولت و ۱۰/۲۷- میلی‌ولت بدست آمد و پتانسیل‌زتا میکروذرات دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت صفر و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اسید هومیک به ترتیب ۸/۷۵- میلی‌ولت و ۱۲/۶۵- میلی‌ولت گزارش شد (شکل ۲). همچنین از آنجا که سطح نانوذرات پوشیده شده با اسید هومیک منفی می‌باشد کاربرد اسید هومیک محلول، تأثیر اندکی در کاهش پتانسیل‌زتا نانوذرات با پوشش اسید هومیک دارد (شکل ۲). از آنجا که pH سوسپانسیون‌ها در تیمارهای اسید هومیک در محدوده ۷/۰۶ تا ۷/۷۳ می‌باشد (شکل ۳) بار نانو و میکروذرات و همچنین اسید هومیک در این محدوده pH منفی است و جذب سطحی اسید هومیک کمتر انجام می‌شود و مکانیسم پایداری اسید هومیک در این تیمارها مکانیسم فضایی است. پایداری کلوخه‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در اثر کاربرد اسید هومیک نیز در شکل (۳) گزارش شده است. به طوری که میانگین قطر کلوخه‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت صفر و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اسید هومیک به ترتیب از ۴۶۳/۳۵ به ۳۸۴/۹۴ کاهش پیدا کرده است. میانگین قطر کلوخه‌های میکروذرات در اثر کاربرد اسید هومیک زیاد تغییر پیدا نکرد (شکل ۲). در مطالعه‌ای (Liu *et al.*, 2013) مشاهده شد که با افزایش غلظت اسید هومیک از ۵ به ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر پتانسیل‌زتا میکروذرات دی‌اکسید تیتانیوم از ۳۰- میلی‌ولت به ۳۸- میلی‌ولت کاهش پیدا می‌کند و میانگین اندازه ذرات از ۴۰۰ نانومتر به ۲۰۰ نانومتر کاهش یافته است (Liu *et al.*, 2013). همچنین در این مطالعه گزارش شد که در حضور اسید هومیک مانع انرژی برای نانو و میکروذرات دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه از کلوخه‌ای شدن جلوگیری می‌شود (Liu *et al.*, 2013). به هر حال اگرچه اسید هومیک کلوخه‌ای شدن و اندازه کلوخه‌های ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را کاهش می‌دهد اما کاهش در اندازه پتانسیل‌زتا به ویژه در غلظت بالای کاربرد اسید هومیک (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) زیاد نبود (جزئی بود). این نشان می‌دهد که اسید هومیک بیشتر با مکانیسم استریکی باعث پایداری نانو و میکروذرات می‌شود و مکانیسم الکتروستاتیکی در پایداری نانو و میکروذرات دی‌اکسید تیتانیوم در این مطالعه نقش زیادی نداشته است (Liu *et al.*, 2013). این طور فرض می‌شود که در شرایط اثر متقابل خالص الکتروستاتیکی، سوسپانسیونی با پتانسیل‌زتا صفر تا ۱۵ \pm میلی‌ولت ناپایدار می‌باشد و کلوخه‌ای می‌شود، از پتانسیل‌زتا ۱۵ \pm میلی‌ولت تا ۳۰ \pm میلی‌ولت غالباً پایدار تلقی شده و سوسپانسیونی با پتانسیل‌زتا بیشتر از ۴۰ \pm میلی‌ولت پایدار در نظر گرفته می‌شود (Kammer *et al.*,)

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به علت داشتن سطوح با بار مثبت زیاد در سطح نانوذرات می باشد و اگرچه نانوذرات اکسیدروی بار منفی دارند اما از آنجا که این نانوذرات سطح آبدوست کمی دارند، اسیدهومیک می تواند در سطح نانوذرات اکسیدروی جذب شود (Yang et al., 2009). همان طور که در شکل (۴) مشاهده می شود کاربرد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بدون پوشش و باپوشش اسیدهومیک و میکروذرات دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با تیمار شاهد (بدون ذرات) در حضور آب مقطر و یا اسیدهومیک باعث کاهش pH محلول رویی سوسپانسیون ها شده است که در نتیجه به جذب سطحی اسیدهومیک (تیمار ۲۰ میلی گرم بر لیتر اسیدهومیک) و ماده آلی طبیعی (تیمار آب مقطر) کمک خواهد کرد. Sposito (1984) گزارش کرد که مکانیزم های عمده جذب ماده آلی در سطح کانی ها عبارتند از: (۱) تبادل یونی (اثرات متقابل الکتروستاتیکی) (۲) تبادل لیگاندی (۳) اثرات متقابل آگریزی (۴) اثر آنروپی (۵) پیوند هیدروژنی (۶) پل کاتیونی. از بین این مکانیزم ها، تبادل لیگاندی بین سطوح کانی و گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل ماده آلی مکانیزم غالب می باشد که طی سه مرحله انجام می شود: (۱) پروتونه شدن هیدروکسیل سطح کانی ها آن را بیشتر قابل تبادل می کند. (۲) تشکیل پیوند بیرونی (outer - sphere) گروه کربوکسیلات با گروه هیدروکسیل پروتونه شده (۳) تبادل لیگاندی که منجر به پیوند درونی (inner - sphere) می شود (Sposito, 1984). رهایی یون های هیدروکسیل در طی جذب مواد هومیکی در سطح هوماتیت در یک الکترولیت سدیم با pH برابر ۴/۵ شاهدهی است که مکانیسم تبادل لیگاندی را نشان می دهد (Murphy et al., 1992). بنابراین از آنجا که pH محلول رویی سوسپانسیون ها در تیمار نانوذرات و نانوذرات باپوشش اسیدهومیک در حضور اسیدهومیک در مقایسه با آب مقطر افزایش پیدا کرده است نشان می دهد که در طی جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات با مکانیسم تبادل لیگاندی یون هیدروکسیل سطح نانوذرات به محلول رها شده است و pH محلول رویی سوسپانسیون ها در این تیمارها افزایش پیدا کرده است (شکل ۳). افزایش pH در محلول رویی سوسپانسیون های نانوذرات و نانوذرات باپوشش اسیدهومیک در اثر جذب سطحی اسیدهومیک در تیمار ۲۰ میلی گرم بر لیتر اسیدهومیک در مقایسه با تیمار آب مقطر (شکل ۳) باعث کاهش (منفی تر شدن) پتانسیل زتا در این سوسپانسیون ها نشده است. هر چند قطر هیدرودینامیک نانوذرات در این سوسپانسیون ها کاهش پیدا کرده است (شکل ۲). در یک مطالعه (Liu et al., 2013) مشاهده شد که در تیمارهای نانوذرات، با افزایش pH، هیدروکسیل OH موجود در

در مطالعه حاضر نتایج شکل (۳) نشان می دهد که به طور کلی تغییرات پتانسیل زتا در تیمارهای اسیدهومیک در محدوده ۱۰/۲۷- تا ۲۳/۶۹- میلی ولت می باشد که نشان می دهد نانو و میکروذرات دی اکسید تیتانیوم در حضور اسیدهومیک از شرایط ناپایدار به نسبتاً پایدار تبدیل شده اند. در شکل (۲) مشاهده می شود که قطر هیدرودینامیک میکروذرات، نانوذرات باپوشش اسیدهومیک و تیمار شاهد (بدون نانوذرات) تحت تأثیر افزودن اسیدهومیک قرار نگرفت. این مشاهده در مورد تیمار نانوذرات باپوشش اسیدهومیک دور از انتظار نیست. چون سطح این نانوذرات از اسیدهومیک پوشیده شده است و جذب بیشتر اسیدهومیک موجود در سوسپانسیون برای تأثیر در اندازه کلوخه ها امکان پذیر نبوده است. به هر حال اسیدهومیک با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر باعث کاهش قطر هیدرودینامیک کلوخه های نانوذرات از ۴۶۳ نانومتر (در تیمار آب مقطر) به ۳۸۵ نانومتر (در تیمار اسیدهومیک) شده است (شکل ۲). در مطالعه ای مشاهده شد که غلظت ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر اسیدهومیک با خنثی کردن بارهای سطح نانوذرات دی اکسید تیتانیوم باعث کلوخه ای شدن نانوذرات می شود و غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر اسیدهومیک با ایجاد دافعه بار بین اسیدهومیک موجود در محلول و اسیدهومیک جذب شده در سطح نانوذرات باعث پایداری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می شود (Erhayem and Sohn, 2014b). همچنین (Erhayem and Sohn, 2014a) مشاهده کردند که اسیدهومیک در مقایسه با ماده آلی طبیعی بیشتر جذب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می شود. زیرا نسبت کربن آروماتیک به کربن آلیفاتیک در اسیدهومیک (۱/۷۶) بیشتر از ماده آلی طبیعی (۰/۸۵) است. همچنین مقدار فنول در اسیدهومیک (۴/۴۴ میلی مول بر گرم) بیشتر از ماده آلی طبیعی (۳/۹۴ میلی مول بر گرم) است (Erhayem and Sohn, 2014b). در مطالعه ای مشخص شد که سه فاکتور مؤثر در جذب اسیدهومیک در سطح نانو اکسیدها عبارتند از: (۱) سطح رویه زیاد نانو اکسیدها که مکانی برای جذب اسیدهومیک را فراهم می کند. (۲) آبدوستی پایین و بارهای منفی کم روی سطح نانو اکسیدها اجازه می دهد که مولکول اسیدهومیک به سطح نانوذرات نزدیک شود. (۳) اثرات متقابل قوی مثل جاذبه الکتروستاتیکی و تبادل لیگاندی بین اسیدهومیک و سطح نانو اکسیدها که باعث جذب سطحی اسیدهومیک می شود. بر این اساس اگرچه نانوذرات اکسیدسیلیسیم سطح رویه زیادی دارند، اما از آنجا که این نانوذرات آبدوست هستند و مقدار بار منفی زیادی در سطح شان دارند، مقدار کمی اسیدهومیک در سطح این نانوذرات جذب می شود. در مقابل جذب زیاد اسیدهومیک در سطح

محلول برای مکان‌های فعال‌تر رقابت می‌کنند و با H^+ موجود در سطح نانوذرات پیوند برقرار می‌کنند که منجر به کاهش پتانسیل‌زتا می‌شود. کاهش بار الکتریکی منجر به باریک‌تر شدن ضخامت لایه پخشیده شده و نیروهای دافعه الکتروستاتیکی کم‌شده، بنابراین کلوخه‌ای شدن افزایش می‌یابد. Virkutyte et al. (2014) گزارش کردند که با افزایش pH ضخامت لایه دوگانه الکتریکی کاهش می‌یابد و در نتیجه پتانسیل‌زتا منفی‌تر شده به طوری که با افزایش pH از ۲/۵ به ۹/۵ پتانسیل‌زتا به طور معنی‌داری به ۴۰- میلی‌ولت کاهش پیدا کرده است که در نتیجه در محیط‌های قلیایی بار ذرات منفی بوده و پایدار می‌باشند. در همین مطالعه (Virkutyte et al., 2014) گزارش شد که افزایش pH از ۷ به ۸ باعث کاهش پتانسیل‌زتا نانوذرات از ۱۵- به ۴۰- میلی‌ولت شده است.

همچنین اسیدهومیک پایداری میکروذرات را نیز افزایش می‌دهد. به طوری که در مطالعه‌ای (Liu et al., 2013) در حضور اسیدهومیک مانع انرژی (energy barrier) برای نانو و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم به مقدار قابل‌ملاحظه‌ای افزایش پیدا کرد و در نتیجه از کلوخه‌ای شدن جلوگیری شد (Liu et al., 2013). به هر حال در مطالعه دیگری مشاهده شد از آنجا که نانوذرات واکنش‌پذیری و سطح‌رویه بالاتری دارند جذب موادآلی در سطح نانو اکسیدها بیشتر از اکسیدها در مقیاس میکرو می‌باشد (Yang et al., 2009).

جزءبندی کادمیم تحت تأثیر نانو یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در تیمارهای مختلف اسیدهومیک

رفتار فلزات سنگین در خاک بیشتر از آنکه به وسیله مقدار کل آنها تعیین شود به وسیله شکل‌های شیمیایی آنها تعیین می‌شود. در سال‌های اخیر روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای (sequention extraction) یکی از راه‌های تخمین شکل‌های شیمیایی عناصر است که به عنوان کامل‌ترین روش توصیفی رفتار کلی فلزات در خاک نام برده می‌شود و می‌تواند تخمین خوبی از تحرک بالقوه عناصر در اختیار قرار دهد. نتایج شکل‌های (۳ و ۴) نشان می‌دهد که اسیدهومیک با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت کادمیم محللول‌رویی سوسپانسیون‌ها را افزایش داده است و به همین علت غلظت کادمیم در فرکشن‌های تبدالی، کربنات، اکسید، آلی و باقیمانده در حضور اسیدهومیک (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) کاهش پیدا کرده است. به طور کلی ماده آلی باعث افزایش فراهمی فلزات سنگین در خاک می‌شود. Huang et al. (1998) مشاهده کردند که با افزودن اسیدسیتریک به خاک تحرک و جذب فلزات توسط گیاه افزایش

می‌یابد. افزایش تحرک فلزات به خاطر تشکیل کمپلکس‌های محللول سیترات-فلز و کاهش pH خاک می‌باشد (Huang et al., 1998). گروه‌های عامل غالب در اسیدهومیک کربوکسیل، هیدروکسیل فنولی و هیدروکسیل الکلی است. اسیدهومیک یون‌های سرب سطح خاک را کمپلکس کرده و حلالیت و تحرک آن را افزایش می‌دهد (Sharma, 2009). Chen et al. (2012) مشاهده کردند که اسیدهومیک با افزایش ظرفیت جذب سطحی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم باعث افزایش جذب کادمیم در سطح نانوذرات می‌شود و نتیجه گرفتند که جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم ویژگی‌های سطحی نانوذرات را تغییر می‌دهد و بر فراهمی زیستی فلزات سنگین تأثیر می‌گذارد (Chen et al., 2012). Wang et al. (2016) مشاهده کردند که جذب کادمیم در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در حضور اسیدهومیک افزایش پیدا می‌کند. Wang et al. (2015) و Wang et al. (2016) بیان کردند که جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات از دو طریق می‌تواند در جذب فلز سنگین نقش داشته باشد: (۱) از یک طرف جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات با معرفی گروه‌های عامل آنیونی به سطح نانوذرات، مکان‌های قابل دسترس برای جذب فلز سنگین در سطح نانوذرات را افزایش می‌دهد. گروه‌های عامل آنیونی که توسط اسیدهومیک در سطح نانوذرات قرار می‌گیرند نه تنها می‌توانند مستقیماً با یون فلزی آبی پیوندشیمیایی برقرار کنند بلکه همچنین با افزایش بار منفی سطح نانوذرات از طریق جاذبه الکتروستاتیکی جذب سطحی فلز را افزایش می‌دهند. علاوه بر این اسیدهومیک پیوندشده در سطح نانوذرات پراکنده شدن (dispersion) نانوذرات را از طریق دافعه فضایی و الکتروستاتیکی افزایش می‌دهد که می‌تواند در به معرض گذاشتن مکان‌های جذب قابل دسترس بیشتر، نقش داشته باشد که به افزایش جذب سطحی فلز سنگین در سطح نانوذرات کمک می‌کند. (۲) از طرف دیگر جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات مکان‌های جذب قابل دسترس برای آلاینده‌ها (فلزات سنگین) را کاهش می‌دهد. زیرا رقابت در جذب و یا مسدود شدن مکان‌های جذب (مسدود شدن نانوذرات در وسط یک مولکول اسیدهومیک) به وسیله اسیدهومیک جذب شده وجود دارد که پراکنده شدن نانوذرات سطح‌ویژه را کاهش می‌دهد (Wang et al., 2015; Wang et al., 2016). هر چند کاهش فراهمی فلزات سنگین در حضور اسیدهومیک در مطالعات دیگری گزارش شده است (Wang et al., 2015; Erhayem and Sohn, 2014a). در مطالعه‌ای (Erhayem and Sohn, 2014b) مشاهده شد که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم در آب مقطر معلق ولی در حضور

می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با اسیدهومیک باعث افزایش جذب کادمیم در سطح نانوذرات شده است. افزایش جذب یون‌های فلزی در سطح نانوذرات اکسیدفلزی با اصلاح سطح نانوذرات در مطالعه *Abbasizade et al.* (2014) گزارش شده است.

همچنین از نتایج شکل (۴) مشاهده می‌شود که تأثیر نانوذرات در جذب سطحی کادمیم بیشتر از تأثیر اسیدهومیک در جذب سطحی کادمیم می‌باشد. زیرا همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود غلظت کادمیم در فرکشن تبدالی در تیمار آب‌مقطر - نانوذرات و تیمار اسیدهومیک - بدون ذرات به ترتیب برابر ۷/۴۲ و ۵/۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در مطالعه‌ای مشاهده شد که جذب کادمیم در تیمار فقط اسیدهومیک بیشتر از تیمار فقط نانوذرات بوده است (*Wang et al.*, 2016).

نتایج جزءبندی خاک سوسپانسیون‌های دارای آب‌مقطر نشان می‌دهد که در اثر کاربرد نانوذرات باپوشش اسیدهومیک (فقط در حضور آب‌مقطر) و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم (در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک)، فرم محلول و تبدالی کادمیم در خاک کاهش پیدا کرده است. به‌طوریکه غلظت کادمیم در فرکشن محلول و تبدالی در حضور آب‌مقطر از ۷/۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار بدون ذرات به ۶/۶۹ و ۵/۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمارهای به ترتیب نانوذرات باپوشش اسیدهومیک و میکروذرات کاهش یافته است (شکل ۴). کاهش فرم محلول آرسنیک و کرم در خاک در اثر کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در مطالعه دیگری نشان داده شده است (*Kumpiene, 2006*). همچنین در مطالعه دیگری کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی باعث کاهش غلظت سرب قابل‌استخراج با عصاره‌گیر DTPA شده است (*Emadi et al.*, 2016). همچنین نتایج فرکشنیشن سرب در خاک آهکی نشان داد که با افزودن نانوذرات آهن صفر ظرفیتی غلظت سرب در فرکشن‌های تبدالی و کربنات در مقایسه با خاک تیمار نشده به ترتیب ۴۰ و ۶۰ درصد کاهش پیدا کرد در حالیکه سرب در فرکشن‌های آلی و باقیمانده حدود ۱/۲، ۱/۲ و ۴/۵ برابر افزایش نشان داد (*Emadi et al.*, 2016). در یک مطالعه مشاهده شد که فراهمی زیستی و سمیت کادمیم برای جلبک سبز کلامیدوموناس (*Chlamydomonas reinhardtii*) در حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم کاهش پیدا می‌کند که به علت کاهش غلظت کادمیم محلول می‌باشد (*Yang et al.*, 2012). تیمارهای اسیدهومیک غلظت کادمیم در محلول رویی سوسپانسیون‌ها در حضور نانو و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در

ماده‌آلی رسوب پیدا می‌کنند. علت آن خنثی‌شدن بار سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با افزایش جذب سطحی ماده‌آلی که منجر به کاهش نیروهای دافعه الکتروستاتیکی بین نانوذرات شده و نانوذرات رسوب پیدا می‌کنند. نتایج شکل (۴) نیز کاهش جزء محلول و تبدالی کادمیم در حضور اسیدهومیک در مقایسه با آب‌مقطر را نشان می‌دهد که ممکن است به این علت باشد که در حضور اسیدهومیک نانوذرات از حالت تعلیق خارج شده و رسوب می‌کنند و بخش محلول کادمیم کاهش می‌یابد. به‌هر حال چون غلظت کادمیم در محلول رویی سوسپانسیون‌ها در تیمارهای اسیدهومیک بیشتر از آب‌مقطر می‌باشد (شکل ۳)، احتمال رسوب نانوذرات در حضور اسیدهومیک وجود نخواهد داشت. در مطالعه‌ای (*Wang et al.*, 2015) مشاهده شد که جذب مس در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم و دی‌اکسیدسریوم (CeO_2) غلظت مس محلول فراهم را کاهش می‌دهد و در نتیجه سمیت مس در نشاء برنج کاهش پیدا می‌کند. حضور اسیدهومیک و نانوذرات بیشترین کاهش مس محلول را نشان داده است. زیرا هم اثر نانوذرات در کاهش مس محلول و هم اثر اسیدهومیک جذب‌شده در سطح نانوذرات و اسیدهومیک محلول وجود داشته است (*Wang et al.*, 2015).

همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، غلظت کادمیم در محلول رویی سوسپانسیون‌ها در تیمار اسیدهومیک در مورد نانوذرات باپوشش اسیدهومیک بیشتر از نانوذرات بدون پوشش است. در تیمار اسیدهومیک (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در مورد نانوذرات باپوشش اسیدهومیک، هم اسیدهومیک جذب‌شده در سطح نانوذرات و هم اسیدهومیک محلول وجود دارد. بنابراین اثر اسیدهومیک در جذب سطحی کادمیم در سطح نانوذرات افزایش می‌یابد. همچنین غلظت کادمیم محلول رویی سوسپانسیون در مورد نانوذرات باپوشش اسیدهومیک در تیمار اسیدهومیک ۲/۸۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. در حالیکه در مورد نانوذرات باپوشش اسیدهومیک در تیمار آب‌مقطر ۰/۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم دست آمد (شکل ۳) که نشان‌دهنده تأثیر بیشتر وجود اسیدهومیک جذب‌شده در سطح نانوذرات و اسیدهومیک محلول می‌باشد. در مطالعه‌ای جذب مس در سطح نانوذرات همراه با اسیدهومیک بیشتر از نانوذرات باپوشش اسیدهومیک است. چون در تیمار نانوذرات همراه با اسیدهومیک، اسیدهومیک هم در محلول موجود است و هم می‌تواند در سطح نانوذرات جذب شود (*Wang et al.*, 2015). از آنجا که غلظت کادمیم محلول رویی سوسپانسیون‌ها در حضور و عدم حضور اسیدهومیک در تیمار نانوذرات باپوشش اسیدهومیک بیشتر از نانوذرات بدون پوشش می‌باشد (شکل ۳)

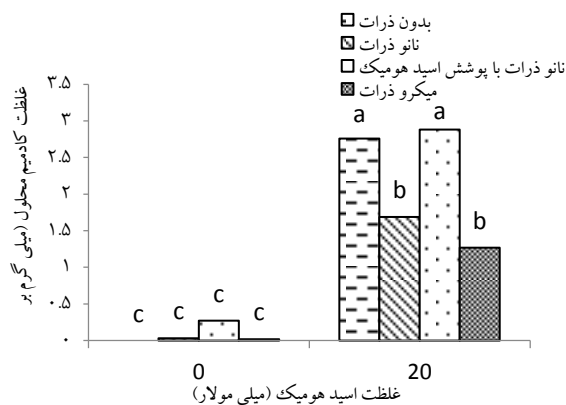
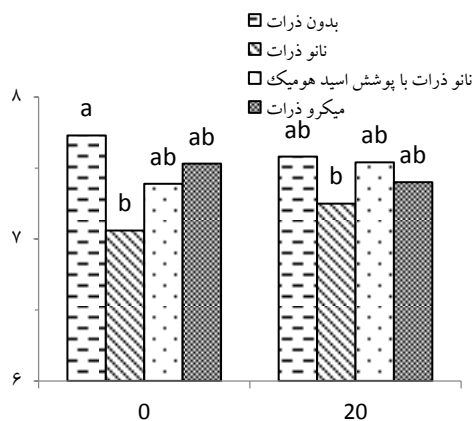
مقایسه با تیمار شاهد (بدون ذرات) کاهش پیدا کرده است. فقط در تیمار نانوذرات باپوشش اسیدهومیک تفاوت معنی‌داری در غلظت کادمیم محلول در مقایسه با تیمار شاهد (بدون ذرات) مشاهده نشد (شکل ۳). (Mazaherinia *et al.* 2010) مشاهده کردند که اکسید آهن نانو و میکرو، غلظت آهن، روی و مس را در گیاه افزایش می‌دهد ولی غلظت منگنز گیاه کاهش پیدا می‌کند و اثر اکسید آهن نانو بیشتر از اکسید آهن معمولی یا میکرو می‌باشد.

در شکل (۴) مشخص است که افزودن نانو (بدون پوشش و باپوشش اسیدهومیک) و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم به سوسپانسیون‌های خاک در تیمار آب‌مقطر و اسیدهومیک باعث افزایش کادمیم در همه فرکشن‌های خاک شد. به استثناء میکروذرات (در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک) و نانوذرات باپوشش اسیدهومیک (در حضور آب‌مقطر) در فرکشن تبادل که افزایش در غلظت کادمیم نسبت به تیمار بدون ذرات در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک مشاهده نشد. این نشان می‌دهد که پیوند کادمیم با میکروذرات پیوندی قوی نیست. همچنین از نتایج شکل (۳) مشاهده می‌شود که غلظت کادمیم در محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها در تیمار بدون ذرات بیشتر از تیمار نانو و میکروذرات است. در نتیجه مشخص می‌شود که نانو و میکروذرات، کادمیم محلول را به اشکال کمتر محلول تبدیل کرده‌اند. از آنجاکه میکروذرات باعث کاهش غلظت کادمیم محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها و غلظت کادمیم تبادل به مقدار بیشتری از نانوذرات شده‌اند در نتیجه می‌توان گفت که اثر میکروذرات در کاهش فراهمی کادمیم در خاک بیشتر از نانوذرات است. اگرچه واکنش‌پذیری میکروذرات کمتر از نانوذرات می‌باشد (Sharma, 2009) ولی ممکن است کلوخه‌ای شدن نانوذرات در خاک و تشکیل ذرات بزرگتر (Ben-Moshe *et al.*, 2013) باعث شده است که جذب کادمیم در سطح نانوذرات کمتر از میکروذرات باشد. در یک مطالعه مشخص شد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی (q_m) نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم (۲/۷۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) برای کادمیم بیشتر از میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم (۱/۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد. کاهش حداکثر ظرفیت جذب سطحی کادمیم با تغییر اندازه ذرات دی‌اکسیدتیتانیم از مقیاس نانو به میکرو نشان می‌دهد که تراکم و نوع مکان‌های پیوند فلز روی سطح ذره با اندازه ذره تغییر می‌کند. اما مقادیر جذب تعادلی (q_e) و ثابت سرعت تعادل (K) در ایزوترم جذب لانگمویر در مورد نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم کمتر از میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم بدست آمد. جذب تعادلی کمتر نانوذرات در

مقایسه با میکروذرات نشان می‌دهد که سطح ویژه تنها عامل مؤثر در جذب کادمیم در سطح نانو یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم نیست. سریعتر به تعادل رسیدن میکروذرات نسبت به نانوذرات هم نشان می‌دهد که کادمیمی که در ابتدا در سطح نانوذرات جذب شده است از ادامه روند جذب در سطح نانوذرات بیشتر از میکروذرات جلوگیری می‌کند (Yang *et al.*, 2012). Liu and Zhao (2007) غیرمتحرک کردن مس (Cu (II) را در خاک با استفاده از نانوذرات فسفات آهن مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که نانوذرات اثر بیشتری نسبت به میکروذرات در غیرمتحرک کردن کادمیم دارند. Zhang *et al.* (2010) نیز مشاهده کردند که نانوهیدروکسی‌آپاتیت می‌تواند کادمیم را غیرمتحرک کند و مکانیسم غیرمتحرک‌سازی تشکیل پیوند کادمیم با نانوهیدروکسی‌آپاتیت و انتشار کادمیم به درون ساختار نانوهیدروکسی‌آپاتیت گزارش شد. در این مطالعه نیز ظرفیت غیرمتحرک‌سازی بیشتر کادمیم توسط نانوهیدروکسی‌آپاتیت در مقایسه با هیدروکسی‌آپاتیت معمولی مشاهده نشد (Zhang *et al.*, 2010).

pH محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها در تیمار اسیدهومیک در حضور میکروذرات (۷/۴۰) اندکی بیشتر از نانوذرات (۷/۲۵) می‌باشد (شکل ۳). بنابراین جذب اسیدهومیک در سطح میکروذرات کمتر و غلظت کادمیم محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها (شکل ۳) و کادمیم در فرکشن تبادل و کربنات (شکل ۴) نیز در حضور میکروذرات کمتر از نانوذرات می‌باشد. Wang *et al.* (2016) مشاهده کردند که جذب اسیدفولویک در سطح نانوذرات با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند. در شرایط قلیایی گروه‌های عامل اسیدی روی سطح اسیدهومیک دپروتونه می‌شوند و بار منفی پیدا می‌کنند. بنابراین از جذب سطحی اسیدهومیک به علت دافعه الکتروستاتیکی به شدت جلوگیری می‌شود (Wang *et al.*, 2016). از طرفی (Tang *et al.* 2014) گزارش کردند که در بسیاری از موارد اسیدهومیک جذب فلزات سنگین را در pH پایین افزایش می‌دهد اما باعث کاهش جذب فلزات سنگین در pH بالا می‌شود. بنابراین کاهش غلظت کادمیم در فرکشن تبادل و کربنات میکروذرات در مقایسه با نانوذرات به علت افزایش pH محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها در (شکل‌های ۳ و ۴). علاوه بر این pH محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک در تیمار نانوذرات باپوشش اسیدهومیک بیشتر از تیمار نانوذرات می‌باشد (شکل ۳) و غلظت کادمیم در محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها در تیمار نانوذرات باپوشش اسیدهومیک بیشتر از تیمار نانوذرات است (شکل ۳).

۲ تا ۸)، پتانسیل‌زتای نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 بدون پوشش کمتر (منفی‌تر) از نانوذرات مگنتیت با پوشش EDTA می‌باشد. به‌طورمثال در pH برابر ۷/۵ پتانسیل‌زتای نانوذرات مگنتیت با پوشش EDTA برابر ۵- میلی‌ولت و پتانسیل‌زتای نانوذرات مگنتیت بدون پوشش برابر ۲۰- میلی‌ولت می‌باشد (برخلاف اسیدهومیک که بار ذرات را منفی‌تر می‌کند، EDTA باعث مثبت‌تر شدن بارذرات می‌شود). به‌همین دلیل است که در pHهای پایین چون H^+ با Cu^{2+} در جذب رقابت می‌کند ظرفیت جذب سطحی نانوذرات مگنتیت با پوشش EDTA پایین است ولی با افزایش pH به علت خنثی کردن بار مثبت سطح نانوذرات پوشیده‌شده با EDTA، رقابت در جذب کم شده و ظرفیت جذب سطحی مس افزایش می‌یابد. با افزایش pH، گروه $-COOH$ تبدیل به $-COO^-$ شده که اثرات متقابل الکتروستاتیکی ایجاد کرده و باعث جذب سطحی شدن مس در سطح نانوذرات می‌شود. این نتایج با نتایج پتانسیل‌زتای نانوذرات هماتیت با پوشش EDTA هم‌خوانی دارد. نقطه صفر بارالکتریکی در مورد نانوذرات مگنتیت و نانوذرات مگنتیت با پوشش EDTA به ترتیب ۵/۳۲ و ۷/۰۵ می‌باشد. بارهای مثبت روی سطح جذب با افزایش pH کاهش می‌یابد. بنابراین در pHهای بالاتر، مس آسانتر جذب می‌شود.



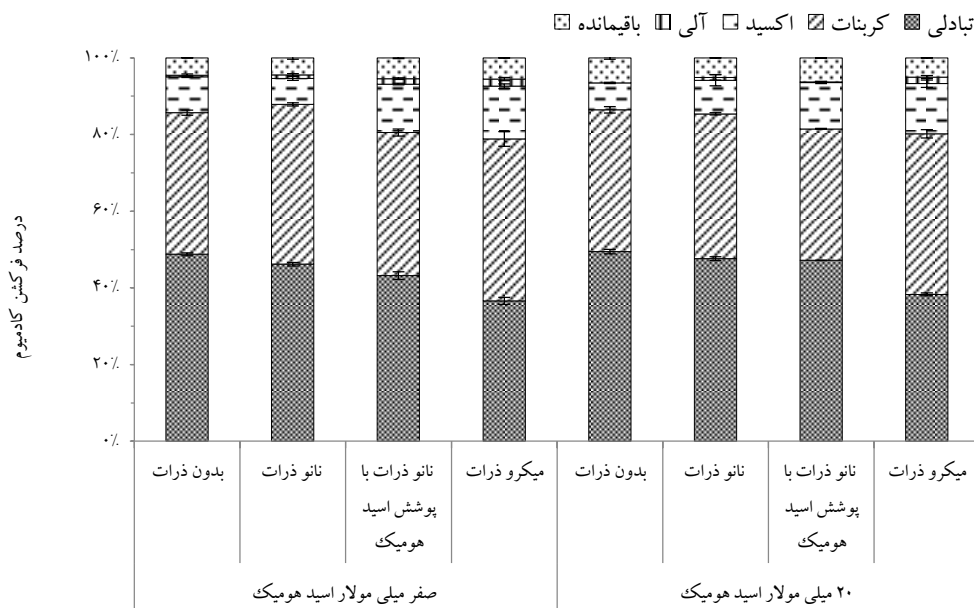
شکل ۳- pH و غلظت کادمیم محلول رویی سوسپانسیون‌ها در تیمارهای اسیدهومیک

pH محلول نقش مهمی در فرایند جذب فلزات سنگین در سطح نانوذرات دارد. زیرا pH در شیمی محلول آلاینده‌ها و وضعیت گروه‌های عامل در سطح جذب تأثیر دارد. Gao *et al.* (2004) گزارش کردند که در pHهای بالاتر از ZPC نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، افزایش ۲ واحد pH محیط، باعث می‌شود که جذب Cd^{+2} در سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، ۶۶۷ برابر شود. Lio *et al.* (2013) گزارش کردند که مقدار جذب مس در سطح نانوذرات هماتیت بدون پوشش و با پوشش EDTA با افزایش pH از ۲ تا ۶ افزایش پیدا می‌کند که به علت وجود بار مثبت کمتر در pHهای بالاتر و دافعه کمتر بین H^+ و Cu^{2+} در محلول می‌باشد.

در شکل (۴) مشاهده می‌شود که غلظت کادمیم در فرکشن آلی در حضور آب مقطر و اسیدهومیک (غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در تیمارهای نانو و میکروذرات در مقایسه با تیمار بدون ذرات افزایش پیدا کرده است. به‌طوریکه در تیمار آب مقطر غلظت کادمیم در فرکشن آلی در عدم حضور ذرات ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در حضور نانوذرات، نانوذرات با پوشش اسیدهومیک و میکروذرات به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۲۲ و ۰/۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد و در تیمار اسیدهومیک غلظت کادمیم در فرکشن آلی در عدم حضور ذرات صفر و در حضور نانوذرات، نانوذرات با پوشش اسیدهومیک و میکروذرات به ترتیب ۰/۱۲، ۰/۰۳ و ۰/۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. این نشان می‌دهد که در تیمار آب مقطر ماده آلی طبیعی و در تیمار اسیدهومیک، اسیدهومیک باعث افزایش جذب کادمیم در فرکشن آلی خاک شده‌اند. در مطالعاتی مشخص شد که H^+ حذف عناصر سمی جیوه، سرب و مس توسط نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و مگنتیت Fe_3O_4 در آب با افزودن اسیدهومیک افزایش پیدا می‌کند (Liu *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2008).

غلظت اسید هومیک (میلی)

همانطور که در شکل ۳ و ۴ مشخص است افزایش پتانسیل‌زتای نانوذرات با پوشش اسیدهومیک در مقایسه با نانوذرات بدون پوشش، باعث افزایش پایداری نانوذرات و افزایش جذب کادمیم در سطح نانوذرات در فرکشن آلی شده است. هر چند افزایش پایداری نانوذرات با پوشش اسیدهومیک در مقایسه با نانوذرات، با در نظر گرفتن قطر هیدرودینامیک محسوس نبود. ولی از آنجا که غلظت کادمیم در فرکشن آلی در نانوذرات با پوشش اسیدهومیک افزایش پیدا کرده است، نشان می‌دهد که نانوذرات با پوشش اسیدهومیک پایدارتر از نانوذرات بوده‌اند که توانسته‌اند کادمیم بیشتری جذب کنند. در یک مطالعه (Yang *et al.*, 2009) مشاهده شد که در یک pH مشخص (در محدوده



شکل ۴- جزءبندی کادمیم تحت تأثیر نانو یا میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم در حضور اسیدهومیک

نتیجه‌گیری

آلودگی خاک به کادمیم یکی از مشکلات مهم محیطی است. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم می‌تواند کادمیم را در خاک‌آلوده جذب کند، اما کارایی آن به محلول خاک بستگی دارد. این مطالعه اثر اسیدهومیک را در دسترسی زیستی کادمیم در یک خاک‌آلوده در سوسپانسیون‌های خاک و نانوذرات و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم بررسی کرده است که یافته‌ها و نتایج مهم در زیر آورده شده است:

- اسیدهومیک باعث افزایش فراهمی کادمیم در خاک از طریق افزایش غلظت کادمیم در محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها شده است.

- اصلاح سطح نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم با اسیدهومیک باعث افزایش جذب کادمیم در سطح نانوذرات می‌شود.

- جذب کادمیم (غلظت کادمیم در فرکشن محلول و تبدالی خاک) در تیمار فقط اسیدهومیک بیشتر از تیمار فقط نانوذرات می‌باشد. بنابراین تأثیر نانوذرات در جذب سطحی کادمیم بیشتر از تأثیر اسیدهومیک می‌باشد.

- با افزودن میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم به سوسپانسیون‌های خاک فرکشن تبدالی کادمیم در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک افزایش پیدا نکرد. بنابراین پیوند کادمیم با میکروذرات پیوند قوی نیست.

- از آنجا که میکروذرات باعث کاهش غلظت کادمیم

محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها و غلظت کادمیم تبدالی به مقدار بیشتری از نانوذرات شده‌اند در نتیجه می‌توان گفت که اثر میکروذرات در کاهش فراهمی کادمیم در خاک بیشتر از نانوذرات بوده است.

- از آنجا که غلظت کادمیم در فرکشن آلی در حضور آب‌مقطر و اسیدهومیک در تیمارهای نانو و میکروذرات در مقایسه با تیمار بدون ذرات افزایش پیدا کرده است، می‌توان نتیجه گرفت که در تیمار آب‌مقطر ماده آلی طبیعی و در تیمار اسیدهومیک، اسیدهومیک باعث افزایش جذب کادمیم در فرکشن آلی خاک شده است.

- در اثر جذب اسیدهومیک در سطح نانوذرات پتانسیل‌زتا کاهش پیدا می‌کند (منفی‌تر می‌شود) و پایداری ذرات افزایش می‌یابد. هرچند افزایش پایداری با در نظر گرفتن قطر هیدرودینامیکی ذرات در این مطالعه زیاد محسوس نیست.

- از آنجا که pH محلول‌رویی سوسپانسیون‌ها بالاتر از pH_{ZPC} نانو و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم و نیز اسیدهومیک می‌باشد، پتانسیل‌زتا نانو و میکروذرات و اسیدهومیک در سوسپانسیون‌ها منفی است و جذب سطحی اسیدهومیک کمتر انجام می‌شود و مکانیسم پایداری اسیدهومیک در این مطالعه مکانیسم فضایی است. اسیدهومیک بیشتر با مکانیسم استریکی باعث پایداری نانو و میکروذرات می‌شود و مکانیسم الکتروستاتیکی در پایداری نانو و میکروذرات دی‌اکسیدتیتانیم

دستگاه Particle Size Analyzer آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد که با دقت و حساسیت زیاد ما را در رسیدن به نتایج معتبرتر و دقیق‌تر یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌شود.

در این مطالعه نقش زیادی نداشته است.

سپاسگزاری

بدینوسیله از زحمات گرانبقدر خانم مهندس فاطمه خاکراه مسؤل

REFERENCES

- Abbasizadeh, S., Keshtkar, A.R., and Mousavian, M.A. (2014). Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO₂ nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1656-1664.
- Bell, P.F., James, B.R., and Chaney, R.L. (1991). Heavy metals extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 20, 481-486.
- Ben-Moshe, T., Frenk, S., Dror, I., Minz, D., and Berkowitz, B. (2013). Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties. *Chemosphere*, 90, 640-646.
- Bernhardt, E.S., Colman, B.P., Hochella, M.F., Cardinale, B.J., Nisbet, R.M., Richardson, C.J. and Yin, L. (2010). An ecological perspective on nanomaterial impacts in the environment. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1954-1965.
- Bian, S-W., Mudunkotuwa, I.A., Rupasingha, T., and Grassian, V.H. (2011). Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size and adsorption of humic acid. *Langmuir*, 27, 6059-6068.
- Chen, Q., Yin, D., Zhu, S. and Hu, X. (2012). Adsorption of cadmium (II) on humic acid coated titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 241-248.
- Chowdhury, I. Cwierntny, D.M. and Walker S.L. (2012). Combined factors influencing the aggregation and deposition of nano-TiO₂ in the presence of humic acid and bacteria. *Environmental Science & Technology*, 46, 6968-6976.
- Dehghani, A. (2005). Study of chemical behavior of zinc element in the presence of organic matter in soils under salinity conditions. Master's thesis. Ferdowsi University of Mashhad. (In Farsi).
- Emadi, M., Savasari, M., Bahmanyar, M.A. and Biparva, P. (2016). Application of stabilized zero valent iron nanoparticles for immobilization of lead in three contrasting spiked soils. *Research of Chemical Intermediates, published online, 05 April 2016*.
- Erhayem, M., and Sohn, M. (2014a). Effect of humic acid source on humic acid adsorption on titanium dioxide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 470-471, 92-98.
- Erhayem, M., and Sohn, M. (2014b). Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of suwannee river humic and fulvic acids and natural organic matter. *Science of the Total Environment*, 468-469, 249-257.
- Fang, J., Shan, X-Q., Wen, B., Lin, J-M. and Owens, G. (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*, 157, 1101-1109.
- Farre, M., Sanchis, J., and Barcelo, D. (2011). Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nonomaterials in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 517-527.
- Fotovat, A. (1997). Chemistry of indigenous Zn and Cu in the soil-water system: Alkaline, sodic and acidic soils. PhD Thesis, The University of Adelaide.
- French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L., and Baveye, P.C. (2009). Influence of ionic strength, pH, and cation valance on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 43, 1354-1359.
- Gao, Y., Wahi, R., Kan, A.T., Falkner, J.C., Colvin, V.L., and Tomson, M.B. (2004). Adsorption of Cadmium on anatase nanoparticles-effect of crystal size and pH. *Langmuir*, 20, 9585-9593.
- Ghallab, A., and Usman, A.R.A. (2007). Effect of Sodium Chloride-induced Salinity on Phyto-availability and Speciation of Cd in Soil Solution. *Water Air Soil Pollution*, 185, 43-51.
- Hayden, S.C. Zhao, G. Saha, K. Phillips, R.L. Li, X. Miranda, O.R. Rotello, V.M. El-Sayed, M.A. Schmidt-Krey, I. and Bunz, U.H.F. (2012). Aggregation and interaction of cationic nanoparticles on bacterial surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 6920-6923.
- He, Y.T., Wan, J., and Tokunaga, T. (2008). Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 321-332.
- Hu, J-D., Zevi, Y., Kou, X-M., Xiao, J., Wang, X-J., and Jin, Y. (2010). Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, 408, 3477-3489.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., and Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317-331.
- Huang, J.W., Blaylock, M.J., Kapulnik, Y., and Ensley, B.D. (1998). Phytoremediation of Uranium - hyper - accumulation in plants. *Environmental Science & Technology*, 32, 2004-2008.
- Joo, S., Toth, J., and Foldenyi, R. (2015). Characterization of salt - and surfactant -

- containing sandy soil extracts by laser light methods. *International Agrophysics*, 29, 291-298.
- Kammer, F.V.D., Ottofuelling, S., and Hofmann, T. (2010). Assessment of the physicochemical behavior of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments using multi – dimensional parameter testing. *Environmental Pollution*, 158, 3472–3481.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., and Maurice, C. (2006). Assessment of zero valent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil. *Environmental Pollution*, 144: 62-69.
- Kuo, S. Jellum, E.J., and Baker, A.S. (1985). Effect of soil type and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard. *Soil Science*, 139, 122–130.
- Lesmana, S.O., Febriana, N., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., and Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemistry Engineering Journal*, 44, 19–41.
- Li, S., and Sun, W. (2011). A comparative study on aggregation / sedimentation of TiO₂ nanoparticles in mono – and binary systems of fulvic acids and Fe (II). *Journal of Hazardous Materials*, 197: 70-79.
- Lin, D., Tian, X., Wu, F. and Xing, B. (2010). Fate and transport of engineered nonomaterials in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 39, 1896-1908.
- Liu, Y., Chen, M., and Hao, Y. (2013). Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal*, 218: 46-54.
- Liu, W., Sun, W., Borthwick, A.G.L., and Ni, J. (2013). Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 434, 319-328.
- Mazaherinia, S., Astaraei, A., Fotovat. A., Monshi, A. (2010). Effect of iron oxide (nano and micro) consumption with sulfure granulate compost on iron concentration in plant growth on Attila cultivar. *Iranian Journal of Field Crops Research*. 8 (5), 855-861. (In Farsi)
- Maleki, A., and Zarasvand, M.A. (2008). Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. *Southeast Asian. Journal of Tropical Medicine and Public Health*, 39,335-340.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., and Phillips, J.L. (1992). The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Science of the Total Environment*, 177, 413-423.
- Mylon, S.E., Chen, K.L., and Elimelech, M. (2004). Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: implications to iron depletion in estuaries. *Langmuir*, 20, 9000-9006.
- Sharma, V.K. (2009). Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environmental–A Review. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44, 1485-1495.
- Sposito, G. (1984). *The surface Chemistry of soils*, Oxford University Press: New York.
- Tang, W-W., Zeng, G-M., Gong, J-L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., and Huang, B-B. (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanoparticles: a Review. *Science of the Total Environment*, 468-469, 1014-1027.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Vane, L.M., and Zang, G.M. (1997). Effect of aqueous phase properties on clay particle Zeta potential and electro – osmotic permeability: Implications of electro – kinetic soil remediation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 55, 1-22.
- Virkutyte, J., Al-Abed, S.R., Choi, H., Bennett-Stamper, C. (2014). Distinct structural behavior and transport of TiO₂ nano – and nanostructured particles in sand. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 443: 188-194.
- Wang, P., Qi, N., Ao, Y., Wang, C., and Wang, Z. (2016). Effect of light–active nanomaterials on the behavior of cadmium (II) in the presence of humic acid: the case of titanium dioxide. *Desalination and water treatment*, 57, 23975–23986.
- Wang, Y., Peng, C., Fang, H., Sun, L., Zhang, H., Feng, J., Duan, D., and Liu, T. (2015). Mitigation of Cu (II) phytotoxicity of rice (*Oriza sativa*) in the presence of TiO₂ and CeO₂ nanoparticles combined with humic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34, 1588–1596.
- Wilson, M.A., Tran, N.H., Milev, A.S., Kamali Kannangara, G.S, Volk, H. and Lu, M. (2008). Nonomaterials in Soils. *Geoderma*. 146, 291–302.
- Yang, K., Lin, D., and Xing, B. (2009). Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides. *Langmuir*, 25, 3571-3576.
- Yang, W.W., Miao, A.-J., and Yang, L.Y. (2012). Cd²⁺ toxicity to green alga *Chlamydomonas reinhardtii* as influenced by its adsorption on TiO₂ engineered nano- particles. *PLoS One*, 7, e32300.
- Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y., and Xu, X. (2010). Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 439-445.