

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 4, pp: 82-94

Investigation of the Effect of Engineered Nano-Titanium Dioxide on Heavy Metals Contamination in Aquatic Environments

A. Marefat¹, A. R. Karbassi², B. Aghabarari³, E. Rodríguez Castellón⁴

1. PhD. Student, School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
(Corresponding Author) ali.marefat@ut.ac.ir
2. Prof., School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Assoc. Prof., Dept. of Nanotechnology and Advanced Materials, Material and Energy Research Center, Karaj, Iran
4. Prof., Dept. of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy, Malaga, Spain

(Received Feb. 23, 2022 Accepted June 21, 2022)

To cite this article:

Marefat, A., Karbassi, A. R., Aghabarari, B., Rodríguez Castellón, E. 2022. "Investigation of the effect of engineered nano-titanium dioxide on heavy metals contamination in aquatic environments" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 82-94. Doi:10.22093/wwj.2022.331094.3241. (In Persian)

Abstract

Due to strong oxidizing properties, titanium dioxide or titania nanoparticles are widely used in the water and wastewater treatment industry to remove or reduce various contaminants. The extraordinary properties of titania have led to the neglect of its side effects on the environment, especially on the aquatic ecosystems. In this study, different concentrations of titania nanoparticles were used over a period of 96 hours in lab scale to evaluate their impact on the heavy metals distribution in an aqueous media. The sediment samples of Anzali wetland contaminated with heavy metals were applied in all experiments. The results revealed that arsenic (As) was strongly affected by titania nanoparticles and its exchangeable bonds were desorbed from the sediment. Subsequently, 50 ppb titania led to concentration of As in the water column, which increased from 0 to 9 ppb. In addition to As, nickel (Ni) was desorbed from sediment through the separation of its organic bonds. On the other hand, 50 ppb titania reduced the concentrations of manganese (Mn), copper (Cu) and zinc (Zn) in the water column from 42, 32 and 29 ppb to 17.7, 2.87 and 20.9 ppb, respectively. According to the chemical extraction analysis, heavy metals adsorption in the sediment was mainly in the form of exchangeable and sulfide bonds. However, lead (Pb) and cobalt (Co) were not affected by titania and exhibited a conservative behavior.

Keywords: Titanium Dioxide, Heavy Metal, Chemical Extraction, Sediment, Interaction.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۸۲-۹۴

بررسی اثر نانوذرات مهندسی شده دی اکسید تیتانیوم بر آلودگی محیط‌های آبی به فلزات سنگین

علی معرفت^۱، عبدالرضا کرباسی^۲، بهزاد آقابرابی^۳، انریکه رودریگز کاستیون^۴

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده محیط‌زیست، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه تهران، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) ali.marefat@ut.ac.ir

۲- استاد، دانشکده محیط‌زیست، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- دانشیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه

مواد و انرژی، کرج، ایران

۴- استاد، گروه شیمی معدنی، کریستالوگرافی و کانی‌شناسی، مالاکا، اسپانیا

(دریافت ۱۴۰۰/۱۲/۴ پذیرش ۱۴۰۱/۳/۲۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

معرفت، ع، کرباسی، ع. ر.، آقابرابی، ب.، رودریگز کاستیون، ا.، ۱۴۰۱، "بررسی اثر نانوذرات مهندسی شده دی‌اکسید تیتانیوم بر آلودگی محیط‌های آبی به فلزات سنگین" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۸۲-۹۴. Doi:10.22093/wwj.2022.331094.3241

چکیده

به دلیل خواص اکسیدکنندگی بسیار قوی، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم یا تیتانیا به‌طور گسترده‌ای در صنعت تصفیه آب و فاضلاب، برای حذف یا کاهش آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود. خاصیت ویژه این ماده موجب شده تا اثرات جانبی آن بر محیط‌زیست و به‌خصوص اکوسیستم‌های آبی نادیده گرفته شود. در این پژوهش، از غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیا در یک دوره زمانی ۹۶ ساعته و در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد تا اثر آنها بر اندرکنش فلزات سنگین در محیط‌های آبی ارزیابی شود. همچنین در تمامی آزمایش‌ها، از رسوبات تالاب انزلی که آلوده به فلزات سنگین بودند استفاده شد. نتایج نشان داد که آرسنیک تحت تأثیر شدید خواص نانوذرات تیتانیا قرار می‌گیرد، به‌طوری که در غلظت ۵۰ ppb تیتانیا، غلظت آرسنیک در ستون آب از صفر به ۹ ppb رسید و هم‌زمان تمام پیوندهای قابل‌تبادل آن از رسوب جدا شدند. علاوه بر آرسنیک، نیکل هم تحت تأثیر عملکرد نانوذرات تیتانیا از رسوب جدا و وارد ستون آب شد و این فرایند به‌طور معمول از طریق دفع پیوندهای آلی انجام شد. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که ۵۰ ppb تیتانیا باعث می‌شود که غلظت‌های منگنز، مس و روی در ستون آب به ترتیب از ۴۲، ۳۲ و ۲۹ ppb به ۱۷/۷، ۲/۸۷ و ۲۰/۹ ppb کاهش یابند و در نتیجه جذب رسوب شوند. بنابر نتایج تفکیک شیمیایی رسوب، جذب فلزات سنگین به‌طور معمول به‌صورت پیوندهای قابل‌تبادل و سولفیدی انجام می‌شود. این درحالی است که دو فلز سرب و کبالت تحت تأثیر خواص نانوذرات تیتانیا قرار نگرفته و رفتار خوددار از خود به نمایش می‌گذارند.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیوم، فلز سنگین، تفکیک شیمیایی، رسوب، اندرکنش



۱- مقدمه

بنابراین از لحاظ محیط‌زیستی مهمترین پیوند محسوب می‌شود، زیرا دسترسی زیستی فلزات سنگین در این نوع پیوندها بسیار زیاد است (Nasrabadi et al., 2010).

پیوندهای سولفیدی به‌مراتب از پیوندهای سست قوی‌تر هستند و تشکیل آنها در رسوب، نشان‌دهنده کاهش اکسیژن محلول در ستون آب است. پیوندهای آلی بسیار قوی هستند و با تغییرات شرایط محیطی به‌ندرت شکسته می‌شوند. از مهم‌ترین عواملی که می‌تواند باعث تغییر در فازهای مختلف فلزات سنگین و رهاسازی آنها از سطح رسوب شود عبارت‌اند از: فعالیت باکتریایی، تغییرات شوری، تغییرات پتانسیل رداکس، تغییرات اکسیژن محلول (Du Laing et al., 2008).

فعالیت فوتوکاتالیستی در محیط آبی از ویژگی‌های برجسته نانوذرات تیتانیا است که در اثر آن مقدار پتانسیل رداکس یا Eh تغییر می‌کند. در واقع، نانوذرات تیتانیا می‌توانند یک سری واکنش‌های رداکس را در ستون آب و سطح رسوب ایجاد کنند و از این تغییر بر ژئوشیمی فلزات سنگین تأثیر بگذارند (Liu et al., 2017).

پژوهشگران زیادی تأثیر پتانسیل رداکس را بر تحرک فلزات سنگین در رسوب بررسی کرده‌اند. کاربنل و همکاران در پژوهشی بر روی لجن‌های فاضلاب شهری نشان دادند که در اثر کاهش پتانسیل رداکس به دلیل ایجاد شرایط بی‌هوازی، پیوندهای سولفیدی آرسنیک در رسوب ظاهر می‌شود (Carbonell-Barrachina et al., 1999).

زومیس و همکاران گزارش دادند که در اثر کاهش Eh، مس، روی، سرب و کادمیم از پیوندهای آلی و سولفیدی خود جدا و وارد فاز سست می‌شوند (Zoumis et al., 2001).

در پژوهشی که میائو و همکاران در رودخانه می‌سی‌سی‌پی^۱ انجام دادند مشخص شد که افزایش پتانسیل رداکس باعث کاهش pH می‌شود. در اثر اسیدیته شدن محیط، روی، کلسیم و منگنز از رسوب جدا و وارد ستون آب شدند (Miao et al., 2006).

نانوذرات تیتانیا همچنین ممکن است هیدروکسیل آزاد تولید کنند و ترکیبات آلی را در رسوبات تجزیه کنند (Kalyanasundaram, 2013).

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (تیتانیا) کاربرد گسترده‌ای در صنایع نساجی، پزشکی، غذایی، لوازم آرایشی و بهداشتی و محصولات الکترونیکی دارند (Saratale et al., 2018). قابلیت فوتوکاتالیستی فوق‌العاده آنها سبب شده تا به‌طور گسترده در صنعت آب و فاضلاب و برای حذف یا تجزیه انواع ترکیبات آلی استفاده شوند. گزارش‌های فراوانی مبنی بر تخریب ترکیبات آلی و غیرآلی توسط نانوذرات تیتانیا وجود دارد (Kang et al., 2019). این استفاده وسیع در نهایت باعث ورود حجم زیادی از آنها به اکوسیستم‌های آبی از طریق تخلیه فاضلاب شده است.

بر اساس پژوهش‌های انجام شده، فراوان‌ترین نانو مواد مهندسی شده در محیط‌های آبی، نانوذرات تیتانیا هستند (Maurer-Jones et al., 2013). این نانوذرات می‌توانند تأثیر جدی و وضعیت کیفی محیط‌های آبی و همچنین رسوبات سطحی داشته باشند (Gottschalk and Nowack, 2011).

فن و همکاران گزارش دادند که سطح نانوذرات تیتانیا در رسوبات به‌طور قابل توجهی بیش از ستون آب است. این پدیده نشان‌دهنده آن است که ذرات تیتانیا پس از ورود به محیط آبی در نهایت در رسوبات سطحی ته‌نشین می‌شوند (Fan et al., 2018). فن و همکاران ثابت کردند که ورود نانوذرات تیتانیا به محیط آبی باعث تحرک فلزات سنگین می‌شود (Fan et al., 2017).

اندازه کوچک، مساحت سطحی بزرگ و جاذبه الکترواستاتیکی قوی آنها باعث تغییر در گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین در رسوب می‌شود (Domingos et al., 2009, Luo et al., 2011). در نتیجه، پژوهش بر روی تأثیر نانوذرات تیتانیا بر ژئوشیمی فلزات سنگین، اهمیت دارد.

فلزات سنگین به‌صورت گونه‌های طبیعی و همچنین گونه‌های با منشأ انسانی در رسوبات حضور دارند. پیوندها یا گونه‌های شیمیایی با منشأ انسانی می‌توانند برای اکوسیستم‌های آبی خطر آفرین باشند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که پیوندها با منشأ انسانی به‌طور کلی به ۳ دسته تقسیم می‌شوند: پیوندهای قابل تبادل یا پیوندهای سست، پیوندهای سولفیدی و پیوندهای آلی. در پیوندهای سست، ارتباط فلزات سنگین با رسوب بسیار ضعیف است، به‌طوری که با کوچکترین تغییر در ستون آب (مانند تغییر pH)، احتمال جدا شدن این پیوند از سطح رسوب وجود دارد.

¹ Mississippi River



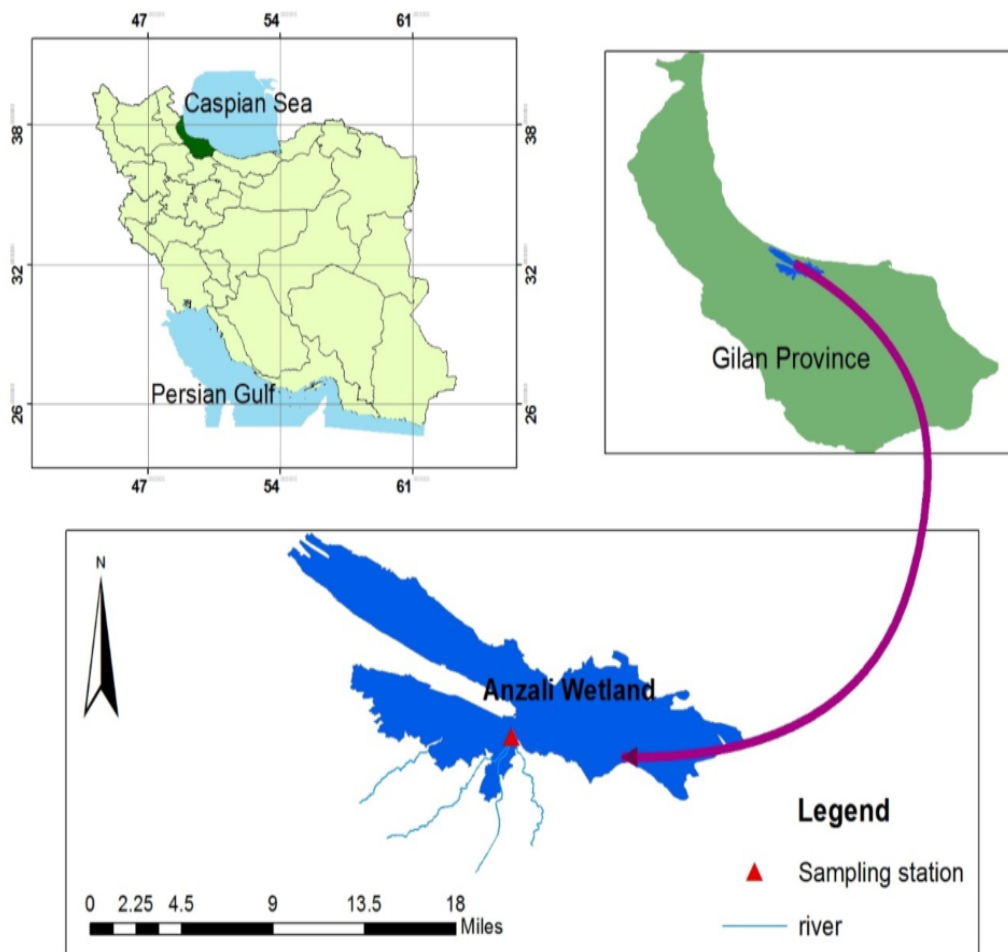


Fig. 1. Location of study area and sampling zone
 شکل ۱- نقشه منطقه مورد مطالعه و موقعیت مکان نمونه برداری

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

در این پژوهش، برای ارزیابی فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین در رسوبات، از رسوبات آلوده تالاب انزلی به‌جای اسپایک کردن^۱ یون‌های فلزات سنگین در رسوبات (که روشی رایج برای شبیه‌سازی رسوبات آلوده به فلزات سنگین است) استفاده شد. به این منظور، محل نمونه‌برداری در ناحیه‌ای انتخاب شد که تحت تأثیر آلودگی رودخانه‌های منتهی به تالاب بود. مکان حدودی نمونه‌برداری در شکل ۱ مشخص شده است.

۲-۲- روش نمونه‌برداری

نمونه‌بردار پتerson به منظور جمع‌آوری نمونه‌های رسوب، به‌کار

لازم به ذکر است که فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا در محیط آبی محدود است، زیرا ذرات تیتانیا تنها قادر به انجام واکنش‌های رد اکس در حضور نور فرابنفش هستند و از سوی دیگر، تنها حدود ۴ درصد از طیف نور خورشید حاوی اشعه ماورای بنفش است (Chakhari et al., 2017).

در این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی، تأثیر نانوذرات تیتانیا بر دسترسی زیستی و سمیت فلزات سنگین در رسوبات سطحی بررسی شد. از آنجا که تاکنون پژوهش‌های کافی در زمینه تأثیر نانوذرات تیتانیا بر آلودگی محیط‌های آبی به فلزات سنگین بررسی نشده است و همچنین از آنجا که نانوذرات تیتانیا فراوان‌ترین نانوذرات مهندسی شده در آب‌های سطحی هستند، اهمیت پژوهش دوچندان می‌شود.

¹ Spiking



جمله پیوندهای سست، سولفیدی، آلی و مقاوم (منشا زمین شناسی). برای اندازه‌گیری عناصر در پیوندهای مختلف از آنالیز تفکیک شیمیایی سه مرحله‌ای استفاده می‌شود (Tessier et al., 1979):

F1-۲g از رسوباتی که قبلاً خشک شده و با الکترون میکرون الکترون شده وزن کرده و با ۵ mL محلول اسید استیک ۱۵ درصد حجمی داخل ارلن مایر ریخته به مدت ۲۵ دقیقه با شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه مخلوط شدند. نمونه‌ها را با واتمن ۱ فیلتر کرده و توسط اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ mL رسانده شدند. در این مرحله فلزات موجود در پیوندهای سست جدا شدند.

F2- برای آماده‌سازی نمونه‌های رسوبی برای اندازه‌گیری غلظت عناصر در پیوند سولفیدی، ابتدا محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در اسید استیک ۱۵ درصد تهیه شد، ۲g از رسوباتی که قبلاً خشک شده و با الکترون میکرون الکترون شده با ۱۰ mL محلول فوق، داخل ارلن مایر ریخته به مدت ۳۰ دقیقه با شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه مخلوط شدند. نمونه‌ها را با واتمن ۱ فیلتر کرده و توسط اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ mL رسانده شدند.

F3- در این مرحله ابتدا ۲g از رسوباتی که قبلاً خشک شده و با الکترون میکرون الکترون شده وزن شده، داخل ارلن مایر ریخته و روی آن ۱۰ mL پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد اضافه شد. در رسوبات انزلی به دلیل وجود پیوندهای کربناته در این مرحله جوش و خروش زیادی وجود دارد. بعد از جوش و خروش، نمونه‌ها در حمام آبی ۷۰°C قرار داده شد تا حجم محلول به حدود ۱ mL رسید. سپس به محلول ۵ mL پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد افزوده هم زده و نمونه‌ها با واتمن ۱ فیلتر کرده و توسط اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ mL رسانده شدند.

۲-۷- اندازه‌گیری غلظت فلزات

برای آنالیز و اندازه‌گیری غلظت عناصر موجود در نمونه‌های هضم شده و بیان شده، از دستگاه ICP-MS مدل PerkinElmer استفاده شد. لازم به ذکر است که کلیه اسیدها و سایر مواد شیمیایی استفاده شده از نوع Analytical Reagent Grade بود، بنابراین حداقل ناخالصی فلزی به نمونه‌ها اضافه شد. همچنین نمونه‌های استاندارد رسوب MESS-3 مطابق با روش سایر نمونه‌ها هضم و آنالیز شد و

برده شد (عمق ۱۰ cm). پس از نمونه‌برداری، نمونه‌ها در هوای آزاد خشک و از الکترون میکرونی عبور داده شدند (معادل مش ۲۳۰).

۲-۳- مواد شیمیایی

در این پژوهش از پودر دی‌اکسید تیتانیوم Degussa-P25 استفاده شد. بر اساس داده‌های تولیدکننده، محصول P25 حاوی ۸۵ درصد آناتاز و ۱۵ درصد روتیل با اندازه ذرات ۲۰ nm و سطح ۵۰ m²/g بود.

۲-۴- روش آزمایش

به منظور آگاهی از اثرات اضافه کردن دی‌اکسید تیتانیوم بر محیط آبی، تأثیر اضافه کردن این ماده بر میزان غلظت فلزات سنگین بررسی شد. به این منظور، نمونه‌های آب و رسوب از تالاب انزلی با رعایت شرایط نگهداری نمونه‌ها مطابق با استانداردها به پایلوت‌های موجود در آزمایشگاه انتقال یافت. تمامی پایلوت‌ها (آکواریوم‌ها) به‌طور میانگین، ۳۰ cm رسوب و ۴۰ cm آب دارند. در این پژوهش، از ۱۱ آکواریوم با سه تکرار (مجموعاً ۳۳ آکواریوم) برای آنالیزها استفاده شد. همچنین دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ ppb به مدت ۹۶ ساعت در آکواریوم‌ها استفاده شد.

۲-۵- تجزیه کامل

برای اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در رسوب، حدود ۵ mL اسید فلوریدریک به تفلون‌های چگالی درجه زیاد (اصطلاحاً HDPE) اضافه شد تا پیوندهای سیلیکات در دمای ۱۲۵°C در مدت ۵ ساعت تخریب شوند. متعاقباً ۷ mL تیزاب سلطانی اضافه شد و نمونه‌ها مجدداً حدود ۲ ساعت حرارت داده شدند. در ادامه، حدود ۳ mL پرکلریدریک برای تخریب مواد آلی در دمای ۱۲۵°C به مدت حدود ۴۵ دقیقه اضافه شد (Karbassi et al., 2008). در نهایت نمونه به داخل بالن ژوژه انتقال و با استفاده از پیتت افشانک‌دار حجم بالن ژوژه تا خط آن تطبیق داده شد.

۲-۶- تفکیک شیمیایی

فلزات سنگین پیوندهای متفاوتی با رسوبات تشکیل می‌دهند، از



نتایج اندازه‌گیری با مقدار استاندارد منتشر شده برای این نمونه تطابق داده شد. میزان خطا در اندازه‌گیری حدود ۶ درصد بود.

شد.

۳- نتایج و بحث

با توجه به نتایج به‌دست آمده در جداول ۱ و ۲، افزودن نانوذرات تیتانیا به محیط آبی باعث تغییر در غلظت فلزات سنگین هم در ستون آب و هم در رسوبات سطحی می‌شود. جزئیات کامل در ادامه ارائه می‌شود. طبق جدول ۱، تغییر در غلظت فلزات سنگین در ستون آب، ۹۶ ساعت پس از افزودن نانوذرات تیتانیا، مشهود است. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که غلظت منگنز در ستون آب از ۴۲ به ۱۷ ppb رسید (در حالتی که غلظت نانوذرات تیتانیا افزوده شده ۵۰ ppb بود). همچنین کاهش در غلظت روی و کبالت در ستون آب مشاهده شد. از طرف دیگر، در اثر افزوده شدن نانوذرات تیتانیا

۲-۸- اندازه‌گیری غلظت فلزات در آب

برای نمونه‌برداری، از ظروف پلی‌اتیلن استفاده شد. پس از گذراندن نمونه‌های آب برداشتی از فیلتر ۰/۴۵ میکرون به‌ازای هر ۱۰۰ mL نمونه، ۵۰ mL نیتریک غلیظ به نمونه افزوده شده و نمونه‌ها در جعبه یخ به آزمایشگاه منتقل و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۴°C نگهداری شدند. برای تعیین غلظت عناصر در آب برداشتی از دستگاه پلاسما جفت‌شونده القایی ICP-OES استفاده شد. گفتنی است نمونه‌های آب موردنیاز برای آنالیز پارامترها در پایلوت‌های آزمایشگاهی بدون مواد افزودنی برداشت و به آزمایشگاه منتقل

جدول ۱- میزان فلزات سنگین در ستون آب در غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیا

Table 1. Heavy metals level in water column along with various concentrations of titania nanoparticles

As	Cu	Co	Pb	Ni	Mn	Zn	TiO ₂ NPs ppb
mg/kg							
0	32	2	1.5	1.5	42	29	0
7.8	2.2	1.2	1.5	1.4	18.4	22.1	5
8	3	1.3	1.5	1.5	18	22	10
8.3	2.9	1.2	1.4	1.4	17.4	21.3	15
8.3	3.1	1.3	1.5	1.5	18.6	22.7	20
8.4	3.1	1.3	1.5	1.5	18.8	22.9	25
8.7	3	1.3	1.5	1.5	18.3	22.4	30
8.7	2.9	1.2	1.4	1.4	17.4	21.3	35
8.9	2.9	1.2	1.4	1.4	17.5	21.4	40
9	3.1	1.3	1.5	1.5	18.9	23.1	45
9	2.8	1.2	1.4	1.4	17.1	20.9	50

جدول ۲- میزان فلزات سنگین در رسوب سطحی در غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیا

Table 2. Heavy metals level in sediment along with various concentrations of titania nanoparticles

As	Cu	Co	Pb	Ni	Mn	Zn	TiO ₂ NPs ppb
mg/kg							
3.4	5.6	3.6	7.1	6.4	384	58	0
3.2	8.2	3.7	7.1	6.3	384.6	58.1	5
3.1	8.6	3.6	7.1	6.4	385.5	58.2	10
3	8.3	3.7	7.15	6.3	388	58.4	15
2.9	8.4	3.6	7.1	6.3	389	58.4	20
2.8	8.1	3.6	7.12	6.1	391	58.5	25
2.8	8	3.6	7.2	6.1	396	58.6	30
2.8	8.4	3.7	7.21	5.9	398	58.8	35
2.7	8.2	3.7	7.12	5.8	400	58.8	40
2.6	8.1	3.7	7.1	5.8	400.8	59	45
2.4	8.4	3.7	7.15	5.7	401.6	59.1	50



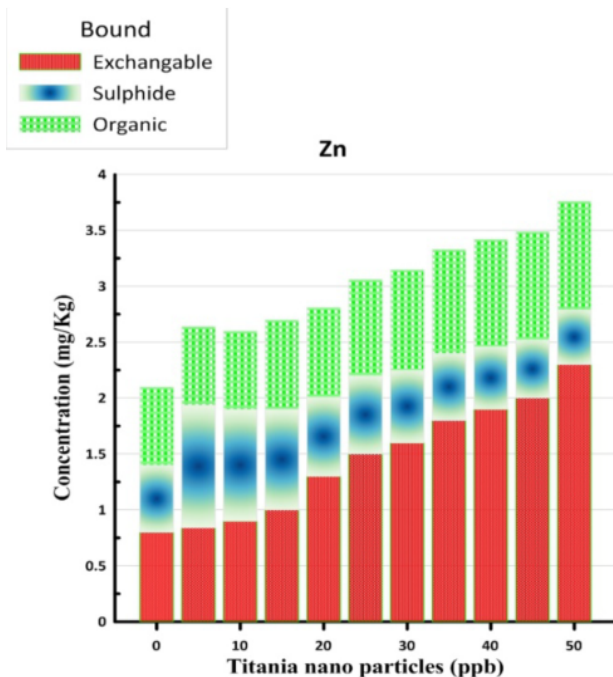


Fig. 2. Change of zinc bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۲- تغییر پیوندهای مختلف روی در غلظت‌های مختلف نانو ذرات تیتانیا

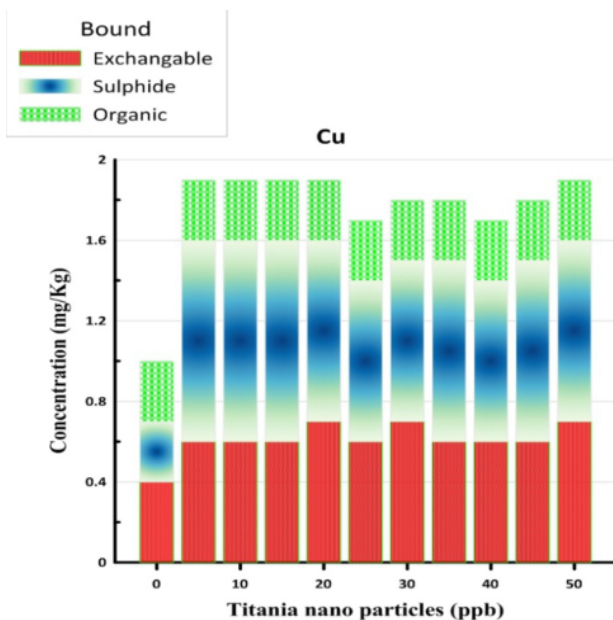


Fig. 3. Change of copper bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۳- تغییر پیوندهای مختلف مس در غلظت‌های مختلف نانو ذرات تیتانیا

به ستون آب، غلظت‌های آرسنیک و نیکل در ستون آب زیاد شد. این در حالی است که نمونه اولیه آب حاوی آرسنیک نبود. در نتیجه، به جز سرب که غلظت آن پس از افزودن نانو ذرات ثابت می‌ماند، سایر فلزات سنگین دچار تغییر غلظت شدند. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که به جز سرب، نانو ذرات تیتانیا بر غلظت دیگر فلزات سنگین در رسوب تأثیر می‌گذارد. با توجه به نتایج به دست آمده از هضم کامل رسوبات، وجود نانو ذرات تیتانیا منجر به دفع آرسنیک و همچنین به میزان کمتر نیکل از رسوبات می‌شود. از سوی دیگر، نانو ذرات تیتانیا باعث جذب منگنز، روی، مس در رسوب می‌شوند. با این حال، غلظت سرب و تا حدودی کبالت بدون تغییر باقی می‌ماند (جدول ۲).

تجزیه چند مرحله‌ای رسوب به فهم بیشتر از مکانیسم رفتاری فلزات سنگین در محیط آبی تحت تأثیر نانو ذرات تیتانیا کمک می‌کند. نتایج تجزیه چند مرحله‌ای رسوب استفاده شده در آزمایش در جداول ۳ تا ۵ نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود پیوندهای مختلف فلزات تحت تأثیر عملکرد نانو ذرات تیتانیا دچار تغییر می‌شوند. در ادامه به صورت جزئی این تغییرات همراه با نمودار بررسی شدند.

نتایج استخراج شیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات تیتانیا، تشکیل پیوندهای تبادل پذیر روی در رسوب افزایش می‌یابد. همچنین روی به شکل پیوندهای سولفیدی توسط رسوب جذب می‌شود، اما برخلاف گونه‌های تبدیلی، فرایند تشکیل آن با افزایش غلظت نانو ذرات تیتانیا کاهش می‌یابد. بررسی روند تغییر پیوندهای آلی روی نشان داد که میزان آنها با افزایش غلظت نانو ذرات تا حدی افزایش می‌یابد (شکل ۲).

با توجه به نتایج استخراج شیمیایی، رسوبات سطحی به طور معمول مس را به صورت پیوندهای سولفیدی و سپس به صورت پیوندهای قابل تبادل جذب می‌کنند. در مقابل، پیوندهای آلی نقشی در فرایند جذب مس ندارند. نکته قابل توجه این است که هر چه نانو ذرات تیتانیا در محیط آبی بیشتر باشد، جذب مس به صورت پیوندهای سولفیدی کمتر می‌شود (شکل ۳).

نتایج استخراج شیمیایی ثابت کرد که جذب منگنز به صورت پیوندهای سولفیدی، دلیل اصلی کاهش غلظت منگنز در ستون



جدول ۳- تغییرات غلظت فلزات سنگین در پیوندهای سست و قابل تبادل رسوب

Table 3. Heavy metals level in loosely and exchangeable bounds

As	Cu	Co	Pb	Ni	Mn	Zn	TiO ₂ NPs
mg/Kg							ppb
3	0.4	0.05	0.52	0.09	7.9	0.8	0
2.2	0.6	0.05	0.52	0.09	7.97	0.84	5
1.7	0.7	0.05	0.51	0.08	8.1	0.91	10
1.1	0.7	0.05	0.51	0.08	8.2	1.2	15
0.7	0.7	0.05	0.51	0.08	8.5	1.3	20
0.6	0.6	0.05	0.51	0.08	8.8	1.5	25
0.4	0.7	0.06	0.5	0.08	9.1	1.6	30
0.3	0.6	0.06	0.5	0.07	9.5	1.8	35
0.2	0.6	0.06	0.5	0.07	9.9	1.9	40
0.1	0.6	0.06	0.5	0.07	10.1	2	45
0	0.7	0.06	0.5	0.07	10.4	2.3	50

جدول ۴- تغییرات غلظت فلزات سنگین در پیوندهای سولفیدی رسوب

Table 4. Heavy metals level in sulphide bounds

As	Cu	Co	Pb	Ni	Mn	Zn	TiO ₂ NPs
mg/Kg							ppb
0.06	0.3	0.04	0.3	0.1	6.5	0.6	0
0.03	1	0.04	0.3	0.1	8.6	1.1	5
0.03	1	0.04	0.3	0.1	8.7	1.1	10
0.03	0.9	0.04	0.3	0.1	8.9	0.92	15
0.03	0.9	0.04	0.3	0.1	9.2	0.71	20
0.03	0.8	0.04	0.3	0.1	9.4	0.7	25
0.03	0.8	0.04	0.3	0.1	9.8	0.65	30
0.02	0.9	0.03	0.3	0.1	10	0.6	35
0.02	0.8	0.03	0.3	0.1	10.4	0.56	40
0.02	0.9	0.03	0.3	0.1	10.6	0.52	45
0.01	0.9	0.03	0.3	0.1	10.9	0.49	50

جدول ۵- تغییرات غلظت فلزات سنگین در پیوندهای آلی رسوب

Table 5. Heavy metals level in organic bounds

As	Cu	Co	Pb	Ni	Mn	Zn	TiO ₂ NPs
mg/Kg							ppb
0.12	0.3	0.1	0.25	0.2	7.4	0.7	0
0.1	0.3	0.1	0.28	0.14	7.3	0.7	5
0.1	0.3	0.1	0.27	0.09	7.1	0.8	10
0.09	0.3	0.1	0.27	0.09	6.9	0.8	15
0.09	0.3	0.1	0.27	0.09	6.8	0.8	20
0.07	0.3	0.1	0.26	0.06	6.7	0.84	25
0.05	0.3	0.1	0.25	0.05	6.2	0.9	30
0.05	0.3	0.1	0.25	0.04	5.8	0.95	35
0.04	0.3	0.1	0.25	0.04	5.5	0.96	40
0.04	0.3	0.1	0.25	0.03	5.4	0.97	45
0.03	0.3	0.1	0.25	0.02	5.1	0.97	50



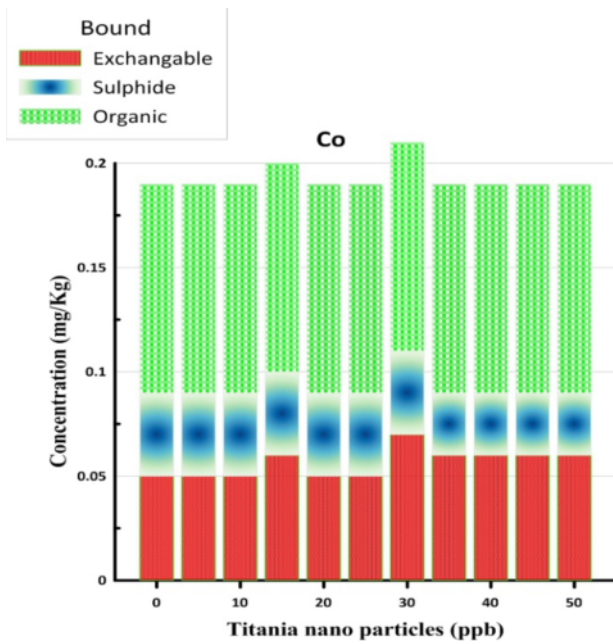


Fig. 5. Change of cobalt bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۵- تغییر پیوندهای مختلف کبالت در غلظت‌های مختلف نانو ذرات تیتانیا

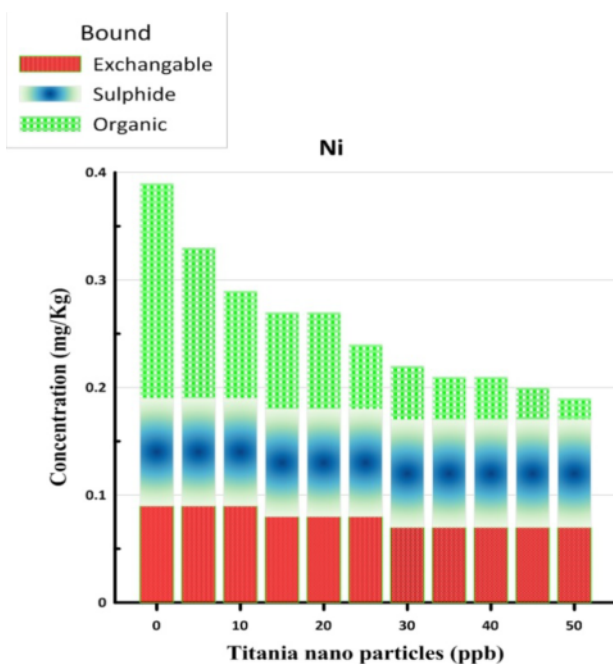


Fig. 6. Change of nickel bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۶- تغییر پیوندهای مختلف نیکل در غلظت‌های مختلف نانو ذرات تیتانیا

آب است. هر چند منگنز به صورت پیوندهای قابل تبادل هم جذب رسوب می‌شود، اما این میزان در مقایسه با جذب پیوندهای سولفیدی جزئی است. در مقابل، کاهش نسبتاً جزئی در پیوندهای آلی منگنز مشاهده می‌شود (شکل ۴).

به جز تغییر جزئی در پیوندهای قابل تبادل، هیچ تغییری در پیوندهای سولفیدی و آلی کبالت در رسوب مشاهده نمی‌شود (شکل ۵).

تفکیک شیمیایی نشان داد که پیوندهای آلی نیکل در رسوب با ورود نانو ذرات تیتانیا به محیط آبی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابند. این کاهش با افزایش غلظت نانو ذرات تیتانیا تشدید می‌شود. همچنین کاهش پیوندهای قابل تبادل نیکل به دلیل افزایش غلظت نانو ذرات تیتانیا تا حدی مشاهده می‌شود. در مقابل، پیوندهای سولفیدی نیکل رفتار کاملاً خوددار در حضور نانو ذرات تیتانیا نشان می‌دهند (شکل ۶).

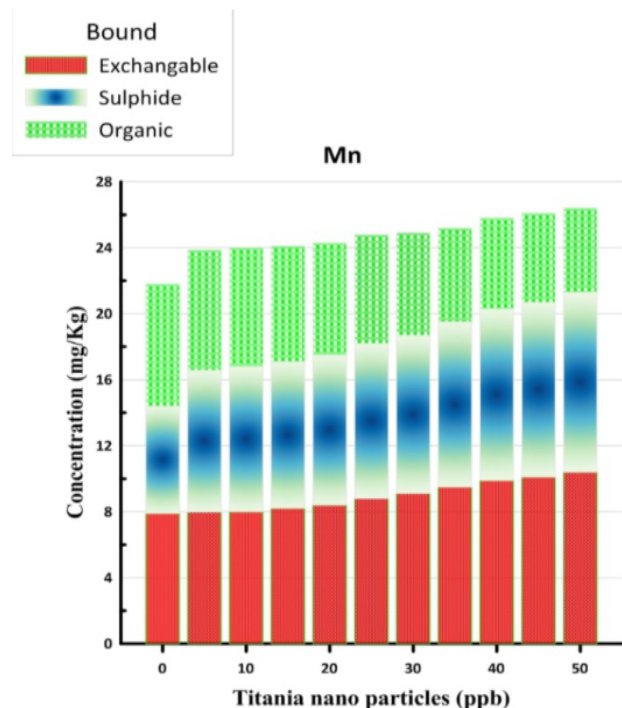


Fig. 4. Change of manganese bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۴- تغییر پیوندهای مختلف منگنز در غلظت‌های مختلف نانو ذرات تیتانیا



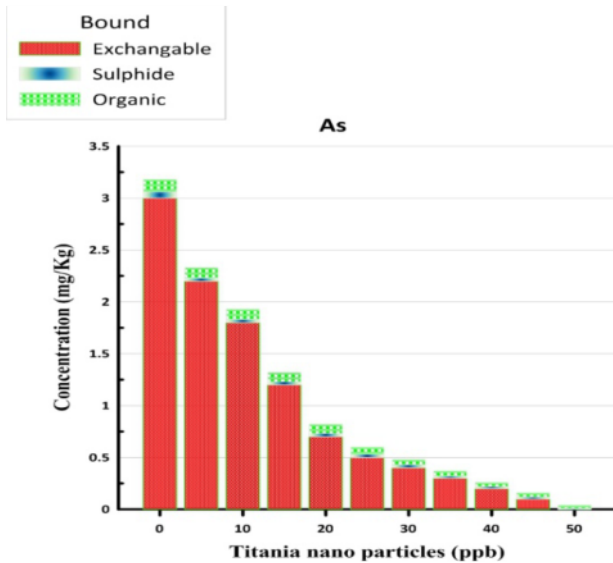


Fig. 8. Change of arsenic bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۸- تغییر پیوندهای مختلف آرسنیک در غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیا

(Zhang et al., 2014). تعدادی از پژوهشگران گزارش داده‌اند که نانوذرات تیتانیا پس از تجمع در رسوب، به دلیل ظرفیت جذب زیاد، منجر به جذب بعضی از فلزات سنگین می‌شوند (Sun et al., 2009, Zhang et al., 2007)

یافته‌های این پژوهش از برخی نظرات با نتایج پژوهش انجام شده توسط فن و همکاران ناسازگار است (Fan et al., 2017). آنها ادعا کردند که کاهش غلظت برخی از فلزات سنگین در پیوندهای تبادل پذیر و سولفیدی به این دلیل است که زمانی که فلزات سنگین از این پیوندهای رسوب جدا می‌شوند، توسط نانوذرات تیتانیا تجمع یافته در رسوب دوباره جذب می‌شوند. این در حالی است که این پژوهش نشان داد که فلزات سنگین توسط نانوذرات تیتانیا در رسوب جذب نمی‌شوند، بلکه توسط خود رسوب جذب می‌شوند. دلیل اصلی این نتایج متناقض این است که نانوذرات تیتانیا لزوماً فلزات سنگین را روی سطح خود جذب نمی‌کنند و می‌توانند باعث جذب فلزات سنگین روی سطح رسوب شوند.

بنابراین می‌توان رفتار فلزات سنگین در یک محیط آبی آلوده به نانوذرات تیتانیا را به ۳ گروه تقسیم کرد: گروه اول: فلزاتی که در اثر آلودگی محیط به نانوذرات تیتانیا جذب رسوب می‌شوند. مانند روی و مس که به صورت پیوندهای قابل تبادل و سولفیدی جذب رسوب شدند. گروه دوم: فلزاتی که در اثر آلودگی محیط به

پس از ۹۶ ساعت از افزوده شدن نانوذرات تیتانیا به محیط آزمایش، تغییر جزئی در غلظت پیوندهای آلی و قابل تبادل سرب در رسوب مشاهده شد. بنابراین، افزودن نانوذرات تیتانیا به محیط آبی، تغییر محسوسی در پیوندهای مختلف سرب در رسوب حاصل نمی‌کند (شکل ۷).

نتایج نشان داد که قبل از افزودن نانوذرات تیتانیا، میزان پیوندهای قابل تبادل آرسنیک بسیار زیاد بوده و آرسنیک منشأ انسانی در رسوب دارد. نتایج حاصل از تجزیه کامل و استخراج شیمیایی نشان داد که نانوذرات تیتانیا تأثیر قابل توجهی بر پیوندهای قابل تبادل آرسنیک دارند، به طوری که افزودن نانوذرات تیتانیا منجر به کاهش شدید پیوندهای قابل تبادل آرسنیک در رسوب می‌شود. کاهش جزئی در پیوندهای آلی و سولفیدی آرسنیک همچنین مشاهده می‌شود (شکل ۸).

نتایج این پژوهش ثابت کرد که نانوذرات تیتانیا بر توزیع فلزات سنگین در رسوب اثر می‌گذارند. از یک طرف، ظرفیت جذب زیاد نانوذرات تیتانیا باعث تغییر گونه‌های فلزات سنگین در رسوب می‌شود (Fan et al., 2017). از سوی دیگر، به دلیل خواص فوتوکاتالیستی و ایجاد سری واکنش‌های رد اکس در محیط، نانوذرات تیتانیا بر توزیع فلزات سنگین در رسوب تأثیر می‌گذارند

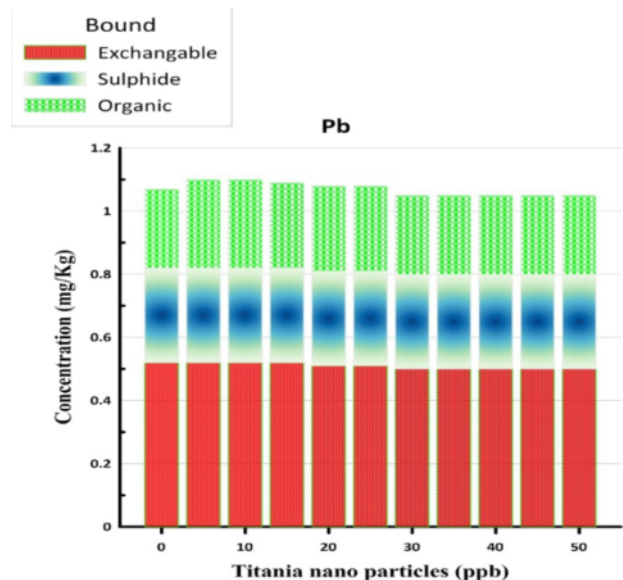


Fig. 7. Change of lead bounds in different titania nanoparticles concentration

شکل ۷- تغییر پیوندهای مختلف سرب در غلظت‌های مختلف نانوذرات تیتانیا



در اثر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا رخ می‌دهد و به دنبال آن آرسنیک و نیکل وارد فاز آبی می‌شوند. این فرضیه را می‌توان با کاهش پیوندهای آلی آرسنیک و نیکل در رسوب تأیید کرد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا بر توزیع ژئوشیمیایی برخی فلزات سنگین تأثیر می‌گذارد و این مکانیسم در پژوهش‌های آینده نباید نادیده گرفته شود.

افزودن نانوذرات تیتانیا تغییری در پیوندهای سرب و کبالت در رسوب ایجاد نمی‌کند. این در حالی است که جذب سرب توسط نانوذرات تیتانیا توسط فن و همکاران گزارش شده است (Fan et al., 2018). باید اشاره کرد که برخلاف این پژوهش که در آن نانوذرات تیتانیا به ستون آب تزریق شدند، در پژوهش فن و همکاران، هم نانوذرات تیتانیا و هم سرب در رسوب تزریق شده بودند. نتایج پژوهش به خوبی نشان داد که نانوذرات تیتانیا تأثیر عمده‌ای بر توزیع فلزات سنگین در رسوب دارند. با این حال لازم است که در پژوهش‌های تأثیر عوامل دیگر مانند اندازه و سطح ویژه نانوذرات تیتانیا، غلظت اولیه فلزات سنگین و پارامترهای کیفی ستون آب، بر توزیع فلزات سنگین ارزیابی شود.

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات تیتانیا به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی و ظرفیت جذب مناسب خود، قادرند تا بر توزیع فلزات سنگین در رسوب تأثیر بگذارند. در این پژوهش، تأثیر نانوذرات تیتانیا بر توزیع فلزات سنگین نمونه‌های آب و رسوب تالاب انزلی بررسی شد. به این منظور، از غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ تا ۵۰ ppb این ماده در پایلوت آزمایش در بازه زمانی ۹۶ ساعته استفاده شد. نتایج نشان داد حتی غلظت‌های بسیار کم از نانوذرات تیتانیا پیامدهای جدی بر میزان آلودگی فلزات سنگین در یک محیط آبی دارد.

نانوذرات تیتانیا منجر به آلودگی شدید محیط آبی به آرسنیک و تا حدی نیکل شد، به طوری که افزایش سطح نانوذرات تیتانیا از صفر تا ۵۰ ppb منجر به افزایش غلظت آرسنیک در ستون آب از صفر به ۹ ppb شد.

در مقابل، نتایج هضم کامل و تفکیک شیمیایی نمونه‌های رسوب ثابت کرد نانوذرات تیتانیا قادر به پاک‌سازی محیط آبی از فلزات روی، منگنز و مس هستند و این فرایند از طریق تشکیل پیوندهای قابل‌تبادل و سولفیدی این فلزات در رسوب انجام

نانوذرات تیتانیا از رسوب جدا می‌شوند. مانند نیکل و آرسنیک که به طور معمول از پیوندهای آلی و به صورت جزئی‌تر از پیوندهای قابل‌تبادل رسوب جدا می‌شوند. گروه سوم: شامل فلزاتی است که تحت تأثیر آلودگی محیط به نانوذرات تیتانیا قرار نمی‌گیرند و رفتاری خوددار از خود نشان می‌دهند، مانند کبالت و سرب. البته گروه چهارمی هم وجود دارد که در آن فلزات سنگین تحت تأثیر نانوذرات تیتانیا هم‌زمان که از رسوب جدا می‌شوند جذب هم می‌شوند. مانند منگنز که از پیوندهای آلی خود جدا می‌شود و هم‌زمان جذب رسوب به صورت پیوندهای قابل‌تبادل و سولفیدی می‌شود.

در رابطه با تفاوت رفتاری فلزات سنگین باید اشاره کرد که پژوهش‌های زیادی وجود دارد که نشان می‌دهند رفتار فلزات سنگین در محیط‌های آبی به پارامترهای متعددی از جمله pH، اسیدهای هیومیک، پایداری کلوییدی، میزان هیپوکلریت سدیم، غلظت اولیه فلزات سنگین و میزان ذرات معلق بستگی دارد. بنابراین نمی‌توان به سادگی دلیل تفاوت رفتاری فلزات سنگین در محیط آزمایش را مشخص کرد. اما بنابر اندازه‌گیری‌های انجام شده به نظر می‌رسد که غلظت اولیه کم آرسنیک و نیکل نسبت به فلزات دیگر در ستون آب منجر به حرکت این دو فلز از رسوب به سمت ستون آب شده باشد (Karbassi and Marefat, 2017).

در بین فلزات سنگین جذب شده به رسوب، مس رفتار متفاوتی از خود نشان داد. برخلاف روی و منگنز هیچ رابطه‌ای بین میزان جذب مس و تغییر سطح نانوذرات تیتانیا وجود ندارد. ین و همکاران در سال ۲۰۲۰ نشان دادند که نانوذرات تیتانیا در رسوب نقش مهمی در جذب مس از ستون آب دارند. با این حال، برخلاف این پژوهش که در آن مس به صورت پیوندهای قابل‌تبادل و سولفیدی جذب می‌شود، در پژوهش ین و همکاران، جذب مس به طور معمول به صورت پیوندهای دیگر بود. سنتز نانوذرات تیتانیا در گرانول‌های کربن فعال توسط ین و همکاران ممکن است دلیلی برای این نتایج متناقض باشد (Yin et al., 2020).

نتایج تفکیک شیمیایی نشان داد که بین غلظت آرسنیک و نیکل با محتوای آلی رسوب رابطه وجود دارد. این رابطه به طور معمول به خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا برمی‌گردد که آنها را قادر می‌سازد تا یک سری واکنش‌های ردکس را در محیط آبی ایجاد کنند (Kang et al., 2019). از این رو، تجزیه ترکیبات آلی رسوب



۵- قدردانی

می‌شود. باید اشاره کرد که برخلاف فلزات فوق، هیچ اندرکنشی از سرب و کبالت بین آب و رسوب سطحی تحت تأثیر عملکرد نانوذرات تیتانیا مشاهده نشد. نویسندگان پژوهش، از دانشگاه مالاگا به دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی، کمال تشکر را دارند.

References

- Carbonell-Barrachina, A., Jugsujinda, A., Delaune, R., Patrick Jr, W., Burló, F., Sirisukhodom, S., et al. 1999. The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge-amended soil. *Environment International*, 25, 613-618.
- Chakhari, W., Naceur, J. B., Taieb, S. B., Assaker, I. B. & Chtourou, R. 2017. Fe-doped TiO₂ nanorods with enhanced electrochemical properties as efficient photoanode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 862-870.
- Domingos, R. F., Tufenkji, N. & Wilkinson, K. J. 2009. Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environmental Science and Technology*, 43, 1282-1286.
- Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack, F. M. & Verloo, M. G. 2008. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77, 589-602.
- Fan, X., Wang, C., Wang, P., Hu, B. & Wang, X. 2018. TiO₂ nanoparticles in sediments: effect on the bioavailability of heavy metals in the freshwater bivalve *Corbicula fluminea*. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 41-50.
- Fan, X., Wang, P., Wang, C., Hu, B. & Wang, X. 2017. Lead accumulation (adsorption and absorption) by the freshwater bivalve *Corbicula fluminea* in sediments contaminated by TiO₂ nanoparticles. *Environmental Pollution*, 231, 712-721.
- Gottschalk, F. & Nowack, B. 2011. The release of engineered nanomaterials to the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 1145-1155.
- Kalyanasundaram, K. 2013. Photochemical applications of solar energy: photocatalysis and photodecomposition of water. *Photochemistry*, 41, 182-265.
- Kang, X., Liu, S., Dai, Z., He, Y., Song, X. & Tan, Z. 2019. Titanium dioxide: from engineering to applications. *Catalysts*, 9(2), 191.
- Karbassi, A. & Marefat, A. 2017. The impact of increased oxygen conditions on heavy metal flocculation in the Sefidrud estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 121, 168-175.
- Karbassi, A., Nouri, J., Mehrdadi, N. & Ayaz, G. 2008. Flocculation of heavy metals during mixing of freshwater with Caspian Sea water. *Environmental Geology*, 53, 1811-1816.
- Liu, B., Yang, J., Zhao, X. & Yu, J. 2017. The role of electron interfacial transfer in mesoporous nano-TiO₂ photocatalysis: a combined study of in situ photoconductivity and numerical kinetic simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 8866-8873.
- Luo, Z., Wang, Z., Wei, Q., Yan, C. & Liu, F. 2011. Effects of engineered nano-titanium dioxide on pore surface properties and phosphorus adsorption of sediment: its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1364-1369.



- Maurer-Jones, M. A., Gunsolus, I. L., Murphy, C. J. & Haynes, C. L. 2013. Toxicity of engineered nanoparticles in the environment. *Analytical Chemistry*, 85, 3036-3049.
- Miao, S., Delaune, R. & Jugsujinda, A. 2006. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment*, 371, 334-343.
- Nasrabadi, T., Nabi Bidhendi, G., Karbassi, A. & Mehrdadi, N. 2010. Partitioning of metals in sediments of the Haraz River (Southern Caspian Sea basin). *Environmental Earth Sciences*, 59, 1111-1117.
- Saratale, R. G., Karuppusamy, I., Saratale, G. D., Pugazhendhi, A., Kumar, G., Park, Y., et al. 2018. A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: recent perception and their future applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170, 20-35.
- Sun, H., Zhang, X., Zhang, Z., Chen, Y. & Crittenden, J. C. 2009. Influence of titanium dioxide nanoparticles on speciation and bioavailability of arsenite. *Environmental Pollution*, 157, 1165-1170.
- Tessier, A., Campbell, P. G. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Yin, Z., Song, L., Song, H., Hui, K., Lin, Z., Wang, Q., et al. 2020. Remediation of copper contaminated sediments by granular activated carbon-supported titanium dioxide nanoparticles: mechanism study and effect on enzyme activities. *Science of the Total Environment*, 741, 139962.
- Zhang, C., Yu, Z. G., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Cui, F., et al. 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73, 270-281.
- Zhang, X., Sun, H., Zhang, Z., Niu, Q., Chen, Y. & Crittenden, J. C. 2007. Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles. *Chemosphere*, 67, 160-166.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. & Calmano, W. 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment*, 266, 195-202.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

