

رفتار و سرنوشت نانوذرات در خاک

معصومه مهدی‌زاده^۱ و نصرت‌الله نجفی

دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران. m_mahdzadeh20@yahoo.com

دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران. nanajafi@yahoo.com

دریافت: تیر ۱۳۹۶ و پذیرش: بهمن ۱۳۹۶

چکیده

از آنجایی که نانوذرات فلزی به‌طور گسترده در صنعت فناوری نانو استفاده می‌شود، این احتمال وجود دارد که نانوذرات از مسیرهای مختلف به‌ویژه از طریق لجن فاضلاب وارد محیط خاکی شوند. پژوهش حاضر یک نمای کلی از بررسی سرنوشت و انتقال نانوذرات فلزی در خاک ارائه می‌کند. ویژگی‌های نانوذرات (به‌عنوان مثال، اندازه، شکل، بار سطحی) و خاک (برای مثال pH، قدرت یونی و مقدار رس) فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی آنها را تحت تأثیر قرار داده و منجر به حل‌پذیری نانوذرات و تجمع آنها شده است. علاوه بر این، برخی از این برهمکنش‌های خاص به‌ویژه نقش مواد آلی محلول در جذب مستقیم نانوذرات توسط ریزجانداران خاکزی و فراهمی اشکال مختلف نانوذرات مهندسی شده به ندرت بررسی شده‌اند. رفتار نانوذرات در خاک، تحرک و زیست‌فراهمی آنها برای ریزجانداران خاکزی و ریشه گیاهان را کنترل می‌کند. اطلاعات اندکی در مورد تأثیر فرآیندهای حل‌پذیری و تجمع نانوذرات بر شدت سمیت آنها وجود دارد و در بسیاری از موارد بررسی‌های موجود نتایج متفاوتی داشته و تفسیر فرآیندهای مؤثر را غیرممکن ساخته است.

واژه‌های کلیدی: اندازه ذرات، بار سطحی، زیست‌فراهمی، نانوذرات.

^۱ - آدرس نویسنده مسئول: گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران.

مقدمه

تولید و استفاده از نانوذرات به صورت نمایی در حال افزایش است و به ناچار، مقادیر قابل توجهی از نانوذرات به محیط زیست آزاد خواهد شد. بیش تر نانوذراتی که در حال حاضر استفاده می شوند نانوذرات فلزی از قبیل نانوذرات نقره، اکسید روی، دی اکسید نانوذرات و اکسید آهن می باشند (کمیسون سلطنتی آلودگی محیط زیست، ۲۰۰۸). با این حال، شواهد نشان می دهد که سمیت ذرات در نانوذرات، از ذرات در ابعاد غیر نانو می باشد (نیل و همکاران، ۲۰۰۶). یکی از مباحث چالش برانگیز در مورد نانوذرات این است که چگونه خواص نانوذرات تغییر کرده و چگونه ویژگی های محیط بر رفتار، سرنوشت و انتقال نانوذرات تأثیر گذاشته و در چه شرایطی ممکن نانوذرات، تماس داشته باشند (هندی و شاو، ۲۰۰۷). شناسایی ویژگی های نانوذرات در قبل و بعد از آزمایش ها برای تفسیر داده های انتقال و ارزیابی اثر سمیت ضروری است (بالبوس و همکاران، ۲۰۰۷).

اندازه ذره، توزیع اندازه ذره، شکل، شیمی سطح، تجمع، بلوری شدن، پتانسیل اکسایش-کاهش، بار سطحی و تخلخل در درک رفتار نانوذرات مهم هستند (بالبوس و همکاران، ۲۰۰۷). علاوه بر این، ویژگی های نانوذرات توسط شرایط آزمایش، مانند شیمی خاک، pH و مقدار مواد آلی تحت تأثیر قرار می گیرد. اکثر نانوذرات در محیط تجمع می یابند و افزایش اندازه ذرات قابلیت انتقال و تشکیل سمیت را تحت تأثیر قرار می دهد (شبو و همکاران، ۲۰۰۷). علاوه بر این، روش های مختلف آماده سازی می تواند بر نتایج آزمایش ها تأثیر بگذارد. عامل هایی که ثبات نانوذرات را تحت تأثیر قرار می دهند بر انتقال نانوذرات نیز تأثیر خواهند گذاشت. برای ثبات نانوذرات کلوئیدی، سازوکار رسوب و انتشار به ترتیب توسط گرانش و حرکت براونی (دونفی و همکاران، ۲۰۰۶) و در محیط متخلخل مثل خاک انتقال نانوذرات عمدتاً توسط حرکت براونی در داخل خلل و فرج کنترل می شود (لکوانت و همکاران، ۲۰۰۴). باین حال، همانند تجمع و

تراکم، افزایش نیروی گرانش ممکن است منجر به برهمکنش نانوذرات با سطوح خاک شوند (دونفی و همکاران، ۲۰۰۶). نانوذرات تجمع یافته در لایه های بالایی خاک نگه داشته شده و موجب مسدود شدن منافذ خاک می شوند (فانگ و همکاران، ۲۰۰۹). بررسی های آزمایشگاهی نشان داده است که انتقال نانوذرات با تغییر توزیع اندازه منافذ، تغییر می کند (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹). دارلینگتون و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که غلظت و حل پذیری نانوذرات آلومینیم، تحرک و تجمع نانوذرات را تحت تأثیر قرار داده و زمانی که آزمایش در ستون شن انجام گرفت، تحرک Al_2O_3 نسبت به محیط خاک بیش تر بود که این موضوع اهمیت ترکیب اجزای ماتریکس بر انتقال نانوذرات را نشان می دهد (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹).

اگرچه مواد در اندازه نانو به صورت طبیعی در محیط زیست وجود دارد، نانوذرات مهندسی شده ممکن است ویژگی های سطحی و شیمیایی خاصی در مقایسه با نانوذرات طبیعی داشته باشند (هندی و همکاران، ۲۰۰۹). همچنین با توجه به سطح ویژه بالای کلوئیدهای طبیعی موجود در خاک، نانوذرات مهندسی شده جذب این مواد می شوند که به نوبه ی خود انتقال آن ها را تسهیل می کند. بسیاری از این سطوح کلوئیدی بار منفی داشته و از طریق جذب الکترواستاتیک و تبادل لیگاندی جذب نانوذرات مثبت می شوند. در حضور مواد آلی حل شده (به عنوان مثال اسید هومیک و فولویک) ثبات کلوئیدی نانوذرات در طول مسیر انتقال افزایش می یابد (ویتس چک، ۲۰۱۵). افزایش ثبات نانوذرات پوشش داده شده با اسید هومیک به علت ثبات فضایی قوی و تورم اسید هومیک جذب شده بوده که با افزایش پتانسیل اسمزی اتفاق می افتد (نیلسن و همکاران، ۲۰۱۵). این به این دلیل است که اسید هومیک جذب شده بر روی سطوح نانو اکسید روی و نانوتیتانیم دی اکسید، با کاهش پتانسیل زتا، نانوذرات به راحتی می توانند پراکنده شده و در محلول معلق شوند (منصوری و همکاران، ۲۰۱۵). آلزینات یک جزئی از مواد آلی طبیعی

نانوکودها وارد محیط‌زیست شوند (بامس و همکاران، ۲۰۱۰). همچنین نانوذرات نقره ممکن است در طی شستشوی پارچه آزاد شوند و این مقادیر بسته به ترکیبات استفاده شده در شستشو و این که ذرات چگونه در صنایع نساجی استفاده شده‌اند متفاوت خواهد بود (بن و سترهوف، ۲۰۰۸). تیتانیم دی‌اکسید به عنوان رنگ دانه سفید استفاده شده و می‌تواند از رنگ‌ها آزاد شود (کایقی و همکاران، ۲۰۰۸). منبع اصلی ورود نانوذرات به خاک از طریق کارخانه‌های تصفیه فاضلاب^۱ و لجن فاضلاب است (مولر و نوواک، ۲۰۰۸). همچنین بخش قابل‌توجهی از نانوذرات اکسید فلزی ممکن است هنگام استفاده از جامدات زیستی^۲ وارد محیط خاک شوند (کایسر و همکاران، ۲۰۱۲).

جامدات زیستی، محصول نهایی فرآیند تصفیه فاضلاب بوده و غنی از مواد آلی و عناصر غذایی پرمصرف (هاریسون و همکاران، ۲۰۰۶) و همچنین حاوی آلاینده‌های فلزات کم‌مقدار می‌باشند (پریچارد و همکاران، ۲۰۱۰). سطح واکنش‌پذیر نانوذرات اکسید فلزی ترکیبی از یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی بوده که بسته به فعالیت H^+ در محلول، پروتون‌گیری یا پروتون‌زدایی می‌کنند (پاناگیوتو و همکاران، ۲۰۰۸). این گروه‌های عاملی کمپلکس‌هایی با یون‌های الکترولیت، لیگاندها، کمپلکس لیگاند-فلزی و گروه‌های عاملی آلی موجود در جامدات زیستی تشکیل می‌دهند (همیسترا و همکاران، ۲۰۱۰). با توجه به بالا بودن غلظت لیگاندهای آلی در جامدات زیستی (پریچارد و همکاران، ۲۰۱۰) و تمایل آن‌ها به اتصال به فلزات استفاده شده در نانوذرات اکسید فلزی مانند مس، روی و آهن (مک‌برید، ۱۹۹۴)، این احتمال وجود دارد نانوذرات اکسید فلزی با مواد آلی کمپلکس‌های سطحی تشکیل بدهند. این پوشش‌های آلی می‌توانند ویژگی‌های نانوذره را تغییر دهند (کلر و همکاران، ۲۰۱۰). گونه‌های یونی موجود در جامدات زیستی مانند NO_3^- ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، PO_4^{3-} می‌توانند

است که می‌تواند سرنوشت و اثرهای نانوذرات اکسید روی در گیاهان را تعدیل کند. نشان داده شده است که آلزینات سرنوشت نانوذرات روی را در گیاهان و خاک تغییر می‌دهد. آلزینات رهاسازی یون‌های روی را به محلول خاک افزایش می‌دهد.

با این حال، سرنوشت و رفتار نانو مواد در خاک و گیاهان در حضور آلزینات هنوز به‌طور کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است. آلزینات می‌تواند ورود نانوذرات به خاک، رفتار و سمیت نانوذرات به گیاهان را کنترل کند (چن و همکاران، ۲۰۰۶). اینکه چگونه آلزینات به‌طور طبیعی سرنوشت و سمیت نانوذرات اکسید روی در داخل گیاهان را تغییر می‌دهد، هنوز ناشناخته است. درک سرنوشت و انتقال نانوذرات برای ارزیابی اثرهایی که نانوذرات ممکن است بر محیط‌زیست داشته باشد، ضرورت دارد. هدف از مطالعه حاضر شناخت چگونگی برهمکنش نانوذرات با محیط‌زیست و بررسی انتقال در خاک می‌باشد.

منابع ورود نانوذرات فلزی به خاک

نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در بسیاری از محصولات و برای اهداف مختلف استفاده شده‌اند. برای مثال، نانوذرات در محصولات مصرفی مثل کرم‌های ضدآفتاب و لوازم آرایشی و بهداشتی (اکسید روی و تیتانیم دی‌اکسید) (مو و اسپراندو، ۲۰۱۰)، مواد پاک‌کننده و ضدباکتریایی (نقره) (آمندولا و همکاران، ۲۰۰۷)، رنگ (تیتانیم دی‌اکسید و نقره) (کایقی و همکاران، ۲۰۱۰)، جوهر چاپگرها (نقره، طلا) (سیو و همکاران، ۲۰۱۰) و منسوجات پارچه (نقره) (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۹) استفاده می‌شود. همچنین کاربردهای نانوذرات شامل لوازم الکترونیکی، پزشکی، شیمی، کاتالیست‌ها و سوخت (موریس و ویلیس، ۲۰۰۷) می‌باشد. نانوذرات موجود در بقایای این محصولات می‌تواند به محیط زیست منتشر شود. نانوذرات ممکن است از مسیرهای متنوع از جمله استفاده از نانوذرات در اصلاح آلودگی‌های آب، خاک و

¹ Wastewater treatment plant (WWTP)

² Biosolids

وارد شده و تحرک آنها افزایش یابد در صورتی که نانوذرات جذب ذرات غیرمتحرک شوند، در داخل منافذ درشت باقی مانده و انتقال آن‌ها کاهش می‌یابد. تحرک نانوذرات در خاک با افزایش اندازه ذره کاهش می‌یابد، زیرا ذرات بزرگ‌تر توسط منافذ نگه‌داشته شده و باعث افزایش تجمع نانوذرات می‌شوند (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹)؛ درحالی‌که ذرات کوچک‌تر تحرک بالایی داشته و به احتمال زیاد به آب‌های زیرزمینی نفوذ می‌کنند (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹).

برهمکنش نانوذرات با آلاینده‌ها

آلاینده‌ها می‌توانند به سطوح و داخل نانوذرات جذب شده یا در زمان تشکیل توده نانوذرات، در داخل توده نانوذرات به دام بیفتند (لی و همکاران، ۲۰۰۳). جذب آلاینده‌ها روی نانوذرات به ویژگی‌هایی مانند ترکیب، اندازه، خلوص، ساختار و شرایط محلول مانند pH و قدرت یونی بستگی دارد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم خالص (آناناز) نسبت به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم متشکل از آناناز و روتیل تمایل شدیدتر و ظرفیت جذبی بیشتری دارد (گیامر و همکاران، ۲۰۰۷). جذب ذرات به اندازه نانوذرات وابسته بوده و تمایل یون Cu^{2+} به جذب بر روی ذرات هفت نانومتر هماتیت بیش‌تر از ۲۵ نانومتر بوده که آن هم با ۸۸ نانومتر برابر می‌باشد. این نشان می‌دهد واکنش‌پذیری سطح نانوذرات اکسید آهن با کاهش قطر زیاد می‌شود (مادن و همکاران، ۲۰۰۶). جذب آلاینده‌ها به نانوذرات فلورین C_{60} به ساختار تجمع بستگی دارد و با افزایش پراکندگی (چنگ و همکاران، ۲۰۰۴) و تخلخل (یانگ و زینگ، ۲۰۰۷) نانوذرات فلورین C_{60} ، چند برابر افزایش می‌یابد. تخلخل نانوذرات، زمان تعادل جذب یون Zn^{2+} به کربن فعال (میانگین اندازه منافذ ۲/۴۶ نانومتر) در مقایسه با نانولوله‌های کربن (بدون منافذ) را افزایش می‌دهد، یون Zn^{2+} از سطح بیرونی به سطح درونی منافذ حرکت می‌کند (لیو و چپو، ۲۰۰۶). جذب فلزات بر روی نانولوله‌های کربن

کمپلکس‌هایی با سطوح نانوذرات اکسید فلزی تشکیل دهند (الوی و همکاران، ۲۰۱۲) و به احتمال زیاد با مواد آلی برای مکان‌های جذب رقابت کنند.

تحرک و انتقال نانوذرات در خاک

به‌طورکلی، سرنوشت، انتقال و تحرک نانوذرات به شرایط زیست‌محیطی مانند حل‌پذیری مواد آلی، pH و قدرت یونی به‌شدت وابسته است؛ باین‌حال، برهمکنش بین نانوذرات و اجزای خاک، انتقال نانوذرات از طریق خاک را کنترل می‌کند (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹). زمانی که نانوذره و خاک سطوح باردار هم‌نام داشته باشند، دافعه الکترواستاتیک بین آن‌ها باعث افزایش تحرک ذره و کاهش جذب آن به سطوح خاک می‌شود و زمانی که خاک و نانوذره بار ناهم‌نام داشته باشند، ذرات جذب خاک شده و باعث افزایش جذب الکترواستاتیک و کاهش تحرک نانوذرات می‌شود (دارلینگتون و همکاران، ۲۰۰۹). قدرت یونی محلول خاک نیز همچنین تمایل ذرات به جذب خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد، قدرت یونی بیشتر نیروهای دافعه بین ذرات و سطوح خاک را کاهش داده و منجر به افزایش تجمع و جذب می‌شود (فانگ و همکاران، ۲۰۰۹). جک‌بن و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که اضافه کردن کلرید سدیم دافعه الکترواستاتیک بین ذرات را کاهش داده و در نتیجه باعث افزایش تجمع و کاهش تحرک نانوذرات در ستون شیشه‌ای شد. فانگ و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که قدرت یونی بالا، انتقال نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با بار منفی را در ستون خاک کاهش می‌دهد. همچنین به دام افتادن نانوذرات در داخل خلل و فرج خاک یک سازوکار فیزیکی مؤثر بر نگهداشت نانوذرات در خاک‌ها می‌باشد. اهمیت منافذ در نگهداشت نانوذرات به اندازه ذرات و توزیع اندازه منافذ بستگی دارد (پانل و کوستانزا، ۲۰۰۸). خاک از منافذ ریز (شبکه‌ای از مواد هومیک و ذرات خاک) و منافذ درشت تشکیل شده است. نانوذرات منفرد در صورتی که جذب کلئوئیدهای متحرک شوند می‌توانند به داخل منافذ ریز

ریداکس و ثبات آلاینده‌های آلی را تحت تأثیر قرار دهد (پیکرینگ و ویزنر، ۲۰۰۵). همچنین نانومواد معدنی تحرک فلزات سنگین در محیط را از طریق برهم‌کنش‌های بیوشیمیایی کمپلکسی تحت تأثیر قرار می‌دهد.

رفتار نانوذرات در خاک‌ها

نانو ذرات فلزی مهندسی شده دارای ویژگی‌های فیزیکی مانند اندازه، شکل و ویژگی‌های شیمیایی مانند ماهیت اسید - باز سطوح و حل‌پذیری فلز می‌باشند که رفتار، سرنوشت و سمیت آن‌ها در محیط زیست را کنترل می‌کنند. چنین فرآیندهایی منجر به تجمع/ تراکم، جذب به سطوح و حل‌پذیری یون‌های فلزی می‌شوند. علاوه بر این، نانوذرات فلزی اغلب دارای پوشش‌های سطحی بوده که بر رفتار ذاتی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. در حال حاضر ارزیابی تشکیل نانوذرات در سیستم‌های خاکی با توجه به فقدان نسبی روش‌های مناسب برای تشخیص و توسعه با چالش جدی مواجه است (هاسلو و همکاران، ۲۰۰۸). برای تجزیه نسبتاً ساده مانند وضعیت تجمع نانوذرات در محلول آبی، به روش‌های مبتنی بر میکروسکوپ روبشی یا میکروسکوب جذبی نیاز است (تید و همکاران، ۲۰۰۹). استون و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که ویژگی اصلی نانوذرات که باید در بررسی‌های سمیت آن ارزیابی شود توصیف پراکندگی، تراکم/تجمع، سرعت حل‌پذیری، اندازه، بار و سطح ویژه و شیمی سطح است. این ویژگی-ها به احتمال زیاد نقش کلیدی در کنترل ثبات نانوذرات و به تبع آن انتقال نانوذرات به محیط زیست و زیست‌فراهمی آن به جانداران دارد. در محیط متخلخل، ویژگی‌های نانوذرات (اندازه، شکل، بار سطحی) و ویژگی خاک (pH، قدرت یونی، مواد آلی و مقدار رس) فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی را بر اثر حل‌پذیری^۱، تجمع^۲ و تراکم^۳ تحت تأثیر قرار می‌دهند. رفتار نانوذرات

چندجداره به pH بستگی دارد و با افزایش pH، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (لیانگ و همکاران، ۲۰۰۶). در pH بیش‌تر از نقطه صفر بار الکتریکی (PZC)، سطوح جذب کننده به دلیل تفکیک گروه‌های عاملی سطحی، دارای بار منفی شده و باعث افزایش جذب کاتیون‌ها می‌شود. کاهش pH منجر به خنثی سازی یا تولید بار مثبت در سطح شده و جذب کاتیون‌ها کاهش می‌یابد (لیانگ و همکاران، ۲۰۰۵). ظرفیت جذب Zn^{2+} بر روی نانولوله‌های کربن با افزایش pH در دامنه pH یک تا هشت افزایش می‌یابد و به بیش‌ترین مقدار در دامنه pH ۸ تا ۱۱ می‌رسد (لیو و چجو، ۲۰۰۶). جذب تری‌هالومتان (THM) بر روی نانولوله‌های کربن در محدوده pH ۳ تا ۷ نوسان بسیار کمی دارد، اما در pH بیش از هفت کاهش می‌یابد (لیو و همکاران، ۲۰۰۵). برهم‌کنش آلاینده‌ها با نانوذرات به ویژگی‌های نانوذرات مانند اندازه، ترکیب، مورفولوژی، ساختار، تخلخل، تجمع/جداسازی و ساختار دانه‌بندی بستگی دارد. با این حال، پژوهش‌های بیشتری برای تعیین کمیت این وابستگی مورد نیاز است.

چگونگی تأثیر نانوذرات بر انتقال آلاینده‌ها و زیست‌فراهمی آنها

یکی دیگر از سؤالات مهم این است که چگونه ممکن است نانوذرات بر سرنوشت و انتقال و زیست‌فراهمی آلاینده‌ها در خاک‌ها تأثیر داشته باشد. بررسی‌های زیادی در مورد برهم‌کنش نانومواد با عناصر غذایی و آلاینده‌های زیرسطحی از جمله پدیده جذب و اکسایش - کاهش انجام شده است (برون و همکاران، ۱۹۹۹). چنگ و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند که بسته به شرایط، نانو لوله‌ها می‌توانند باعث افزایش یا کاهش تحرک آلاینده‌های آلی شوند. ترکیبات آلی آگریز به‌طور بالقوه به نانوذرات مبتنی بر کربن مانند فلورن جذب شده و در نتیجه سرنوشت، انتقال و مسیر تجزیه بیولوژیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. علاوه بر این، فلورن گونه‌های فعال اکسیژن را تولید می‌کند که ممکن است فرآیندهای

¹ Dissolution

² Aggregation

³ Agglomeration

در خاک تحرک و زیست‌فراهمی آنها را به موجودات زنده کنترل می‌کنند.

فرآیندهای موثر بر رفتار نانوذرات در خاک

تجمع و تراکم

در ظاهر هر دو تجمع و تراکم به یک معنا است، اما بین این دو تفاوت وجود دارد. در تجمع (aggregation) ذرات با نیروی بسیار قوی به یکدیگر می‌چسبند و یکجا جمع می‌شوند این اتصال برگشت‌پذیر نیست. در تراکم (agglomeration) تجمع توسط پیوندهای ضعیف ناشی از نیروهای وان‌دروالسی انجام شده است (جیانگ و همکاران، ۲۰۰۹) و نیرویی که موجب اتصال ذرات به هم می‌شود خیلی قوی نیست، در واقع نسبت به aggregation نیروها ضعیف‌تر هستند و از سوی دیگر برهمکنش‌ها برگشت‌پذیراند یعنی با اعمال شرایطی نظیر اولتراسونیک می‌توان ذرات آگلومره را از هم جدا کرد. تجمع نانوذرات مشابه باعث ایجاد تجمع همگن^۱ و تجمع نانوذرات مهندسی غیرمشابه با مواد رسی باعث تشکیل تجمع ناهمگن^۲ می‌شود. تجمع یک نقش مهمی در تغییر شکل نانوذرات مهندسی شده بازی می‌کند که به غلظت بحرانی انعقاد، کارایی اتصال تجمعات و روش آماده‌سازی نانوذرات مهندسی شده و pH خاک بستگی دارد (دویود و همکاران، ۲۰۱۵). برخورد مکرر نانوذرات به هم‌دیگر از طریق حرکت براونی موجب افزایش اندازه نانوذرات شده که باعث آگلومره شدن یا توده‌ای شدن نانوذرات می‌شود. تراکم مستقیماً به تعداد نانوذرات اولیه تشکیل دهنده و همچنین حضور کربن آلی محلول (DOC) و قدرت یونی محیط بستگی دارد (سونی و همکاران، ۲۰۱۵). فرآیند کلاستر کردن نانوذرات از طریق تجمع غیرقابل برگشت یا تراکم برگشت‌پذیر اتفاق می‌افتد. با استفاده از روش‌های معمول، تشخیص بین

تجمع و تراکم کار آسانی نیست. شمایی از فرآیندهای تجمع و تراکم در شکل ۱ نشان داده شده است.

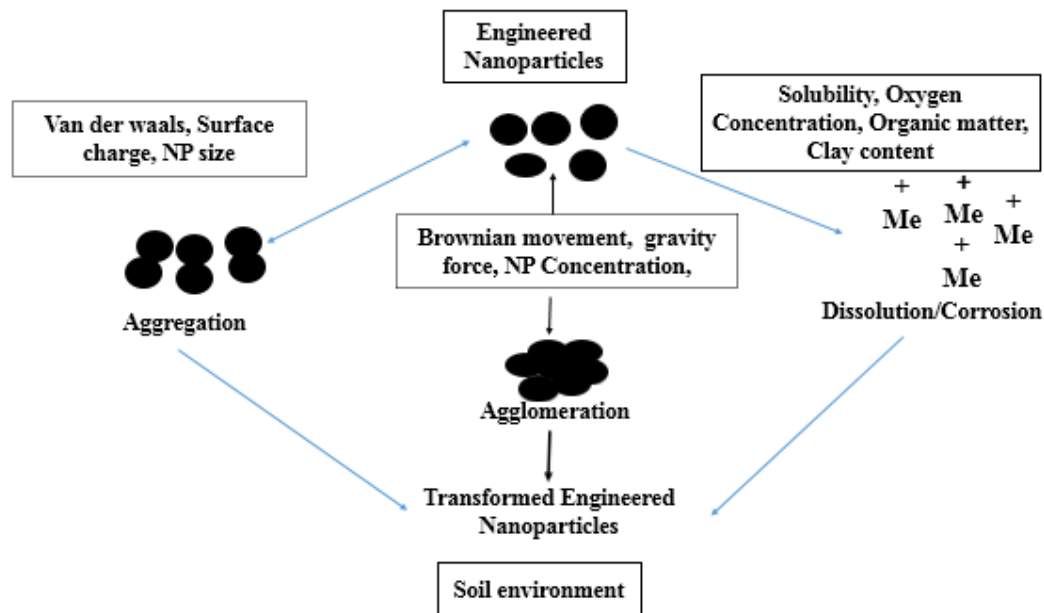
تجمع و تراکم نانوذرات توسط نیروهای فیزیکی محیطی مانند حرکت براونی، گرانش و حرکت سیال (کاسالس و همکاران، ۲۰۱۲) و احتمال برخورد بین دو نانوذره که نسبت مستقیم با شدت تجمع دارد کنترل می‌شود (تورینهو و همکاران، ۲۰۱۲). ذرات به‌طور مداوم به دلیل حرکت براونی در حال برخورد با یکدیگر هستند و تراکم زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی یک حرکت یا جاذبه بیشتر از دافعه باشد (لین و همکاران، ۲۰۰۸). برای تجمع، هسته‌های ذرات باید در تماس باهم باشند در نتیجه شدت تجمع با احتمال برخورد بین دو ذره متناسب است (روسیکا و امبرا، ۲۰۱۱). تجمع منجر به هم‌آوری ذرات و رسوب‌گرانشی می‌شود. شدت تجمع و اندازه تشکیل به غلظت نانوذرات بستگی دارد. تراکم بالای نانوذرات منجر به تحرک کم آن‌ها در طول مسیر انتقال می‌شود (تورینهو و همکاران، ۲۰۱۲). فرآیندهای تجمع و تراکم نانوذرات مهندسی شده به زمان وابسته بوده و به چند ثانیه تا چند هفته زمان لازم دارد و این خاصیت باید در آزمایش‌های زیستی در نظر گرفته شود. اندازه تجمع نانوذرات در محلول به ویژگی‌هایی از جمله اندازه‌ی اولیه ذرات و غلظت ذرات بستگی دارد. فن‌رات و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که غلظت‌های بیش‌تر (۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) منجر به شدت تجمع بیشتر و پایداری ثابت اندازه تجمعات در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر (دو میلی‌گرم بر لیتر) می‌شود. نانوذرات اکسید روی که در محلول آبی پخش شده‌اند می‌توانند در اندازه‌های مختلف تجمع یابند که اندازه این تجمعات در مقایسه با نانوذرات اولیه ۱۰ برابر بزرگ‌تر هستند (پپین و همکاران، ۲۰۱۰). با این-وجود همه ذرات تمایل به تجمع شدن ندارند و نانوذرات منفرد نیز در تعلیق پیدا می‌شود (لین و زینگ، ۲۰۰۸). توزیع اندازه تجمعات ممکن است در میان انواع ذرات متفاوت باشد. برای مثال نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید یک توزیع یکنواخت و آگلومره شدن را نشان دادند (جمیک و

¹ Homo-aggregation

² Hetero-aggregation

و تراکم می‌تواند سردرگمی ایجاد کند؛ بنابراین لازم است که درجه تجمع / تراکم و ثبات کلوئیدی در خاک کنترل شود (کاسالس و همکاران، ۲۰۱۲).

همکاران، ۲۰۰۸)؛ اما نانوذرات اکسید روی یک توزیع اندازه گسترده و تجمع را نشان دادند (پپین و همکاران، ۲۰۱۰). در بررسی سمیت نانوذرات مهندسی شده، تجمع



شکل ۱- شمایی از تجمع و تراکم نانوذرات مهندسی شده در خاک (پائولو و همکاران، ۲۰۱۲).

اکسیدهای فلزی طبیعی توسط مکان‌های با بار متغیر متراکم شوند (کورنلیس و همکاران، ۲۰۱۱). مواد آلی خاک باعث افزایش ثبات و تحرک نانوذرات در محیط متخلخل می‌شود (جانسون و همکاران، ۲۰۰۹). در مقابل، کارایی رسوب و برخورد بین ذرات خاک و نانوذرات مهندسی شده ممکن است منجر به کاهش تحرک نانوذرات نقره شود (واتسون و همکاران، ۲۰۱۵). مهاجرت آزاد و رسوب نانوذرات مهندسی شده به چند عامل از جمله قدرت یونی و حضور مواد آلی وابسته است که از طریق شیمی محلول خاک تحت تأثیر قرار می‌گیرد (فیلیپ، ۲۰۱۵). برهمکنش بین ذرات با نیروهای واندروالسی و برهمکنش‌های لایه دوگانه الکتریکی وابسته است (صالح و همکاران، ۲۰۱۵)؛ بنابراین، برهمکنش بین نانوذرات مهندسی و ذرات خاک به شدت، تعادل بین تحرک و رسوب نانوذرات را در خاک تحت تأثیر قرار می‌دهد.

تأثیر مواد آلی بر تجمع و تراکم نانوذرات

پوشش‌های آلی موجود بر روی نانوذرات اکسید فلزی ممکن است به عنوان منبع انرژی توسط میکرو-ب-های خاک مورد استفاده قرار بگیرند (کنترارس و همکاران، ۲۰۰۸). زمانی که پوشش آلی تجزیه شود، سطوح نانوذرات اکسیدفلزی در دسترس کاتیون‌ها، آنیون‌ها و مواد آلی موجود در محلول خاک قرار می‌گیرند. تأثیر پوشش‌های آلی بر رفتار نانوذرات اکسید فلزی در محیط خاک به‌طورکامل روشن نیست، در محیط‌های آبی گزارش شده است که مواد آلی طبیعی می‌توانند نانوذرات اکسید فلزی را پراکنده یا متراکم کنند که بستگی به غلظت آن‌ها دارد (کلر و همکاران، ۲۰۱۰). مواد آلی طبیعی می‌تواند نانوذرات اکسید فلزی را به سطوح باردار دیگر در خاک‌ها از طریق پل کاتیونی متصل کنند (چودھاری و همکاران، ۲۰۱۲). سطوح نانوذرات اکسید فلزی می‌توانند مستقیماً با کلوئیدهای معدنی خاک مانند رس‌های فیلسیلیکاتی و

پوشش سطحی^۱

شیمی محیط، بر بار الکترواستاتیک سطحی ذرات و شدت تجمع و ثبات نانوذرات تأثیر می‌گذارد. در غیاب پوشش سطحی، نانوذرات فلزی دارای سطوح باردار هستند که ناشی از حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل بوده که می‌توانند عمل پروتون‌گیری یا پروتون‌زدایی را انجام دهند و توانایی جذب گونه‌های شیمیایی محلول مانند یون‌های فلزی و لیگاندها را دارند. مقدار بار سطحی توسط شیمی گروه‌های سطحی ذاتی و ترکیبات شیمیایی محلول به‌ویژه pH و غلظت گونه‌های پیوندی تعیین می‌شود. بار سطحی بر اثر تشکیل لایه دوگانه الکتريکی، شامل مکان‌های سطحی باردار شده و لایه پخشیده حاوی یون‌های جذب شده از محلول به سطوح ذرات می‌باشد. پتانسیل الکتریکی حد فاصل لایه پخشیده و محلول توده (پتانسیل zeta) است که می‌تواند اندازه‌گیری شود. پتانسیل زتای ذرات اکسید فلز به‌طور معمول از مقادیر مثبت در pH های کم تا مقادیر منفی در pH های زیاد تغییر می‌کند.

در pH برابر با نقطه‌ی ایزوالکتریک یا PZC (نقطه صفر بار) بار ذرات/پتانسیل زتا نزدیک صفر بوده و شدت تجمع نانوذرات افزایش می‌یابد (دونفی و همکاران، ۲۰۰۶). زمانی که مقدار پتانسیل زتا بزرگ‌تر از ۳۰ میلی-ولت باشد، به دلیل کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین ذرات، ذرات دارای بار در تعلیق پایدار خواهند بود. حضور یک پوشش سطحی بر روی نانوذرات ممکن است به‌طورمعناداری شیمی سطحی آن را در مقایسه با بدون پوشش‌ها تغییر دهد. در شرایط زیست محیطی، پایداری پوشش‌ها در طول زمان در تعیین مدت زمان حفظ ویژگی‌های سطحی ذرات، مهم خواهد بود.

پوشش سطح توسط ماده آلی طبیعی

مواد آلی طبیعی به سطح کلونیدهای طبیعی و نانو مواد مهندسی شده جذب شده و ویژگی‌های سطح،

سرنوشت و انتقال آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند (استانکوس و همکاران، ۲۰۱۱). بررسی‌های اخیر نشان داده است که مواد هومیک به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (گیاسودین و همکاران، ۲۰۰۷)، نانوذرات اکسید آهن (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸)، نانولوله‌های کربن (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸) و نانوذرات فلورین (چن و همکاران، ۲۰۰۷) جذب شده و منجر به تشکیل پوشش سطحی نانومقیاس می‌شود. ضخامت این پوشش سطحی به ۰/۸ نانومتر بر روی نانوذرات اکسید آهن در حضور ۲۵ میلی-گرم بر لیتر اسید هومیک و حدود ۱ نانومتر بر روی نانولوله‌های کربن در حضور ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اسید هومیک می‌رسد (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸). چنین پوشش‌های سطحی می‌تواند ماهیت نانوذرات را تغییر دهد. جذب مولکول‌های اسید هومیک به نانوذرات اکسید آهن (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸) نانوذرات فلورین (چن و همکاران، ۲۰۰۷) و نانولوله‌های کربن (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸) به عنوان یک سازوکار تثبیت کننده بوده و از طریق افزایش در تحرک الکتروفوریتیک توضیح داده شده است. پوشش سطح نانوذرات با مواد آلی طبیعی احتمالاً بر رفتار تجمع تأثیر گذاشته و منجر به کاهش تجمع از طریق تثبیت (جکل، ۱۹۸۶) یا افزایش تجمع از طریق خشی-سازی بار و سازوکار پل زدن ناشی از اتصال فیبریلی (بافل و همکاران، ۱۹۹۸) خواهد شد.

برنت و همکاران (۲۰۰۵) تجمع و رسوب نانوذرات فلورین را در محیط‌های آبی در قدرت یونی‌های متفاوت بررسی کردند. اسید هومیک، ثبات تعلیق نانوذرات فلورین را در حضور کلرید سدیم و کلرید منیزیم و غلظت‌های پایین کلرید کلسیم افزایش داد (چن و المیلج، ۲۰۰۶). با این حال، در غلظت‌های بیش‌تر از ۱۰ میلی‌مولار کلرید کلسیم، افزایش تجمع نانوذرات فلورین به دلیل سازوکار پل زدن تجمعات اسید هومیک مشاهده شده است (چن و همکاران، ۲۰۰۷). این سازوکار تجمع، در مورد نانوذرات پوشش داده شده با آلزینات نیز مشاهده شده است که تجمع نانوذرات را با تشکیل زل آلزینات

¹ Surface coating

توضیح احتمالی برای غلظت‌های بالای روی در محلول خاک در تیمار آلزینات این است که آلزینات سطوح شیمیایی نانوذرات اکسید روی را تغییر داده است. علاوه بر تشکیل احتمالی آلزینات روی، این واقعیت شناخته شده است که تشکیل ژل با واکنش اسید آلزینیک یا آلزینات سدیم با کاتیون‌های دو ظرفیتی همچنین می‌تواند زیست‌فراهمی روی را در محلول خاک افزایش دهد. لین و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که نانوذرات اکسید روی بدون پوشش، تولید زیست‌توده را در گیاه چچم کاهش می‌دهد.

اندازه نانوذرات

پژوهش‌های مربوط به نانوذرات نشان داده است که برخی از مواد با کاهش اندازه در محدوده نانو، به موادی با حل‌پذیری کمتر تبدیل می‌شوند. بسیاری از عامل‌های دیگر، مانند محیط تشکیل ذرات به‌ویژه درجه آپیوشی نانوذرات، حضور ناخالصی‌ها و شدت رشد بلور می‌توانند ساختار و ثبات نانوذرات را تحت‌تأثیر قرار دهند. با کاهش اندازه ذرات نسبت مساحت سطح به حجم افزایش یافته و باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود؛ در نتیجه، ثبات ساختار و واکنش‌پذیری ذره را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. بن‌فیلد و ژانگ (۲۰۰۱) نشان دادند که pH و غلظت یون‌های جذب شده می‌توانند ثبات نانوذرات در محلول آبی را تحت‌تأثیر قرار دهند. فین‌گان و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که ثبات نانوذرات فاز تیتانیم دی‌اکسید (آناناز)، روتیل و بروکیت حساسیت بیش‌تری به pH دارند. برای نانوذرات کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر ترکیب نانوذره به‌طور قابل‌توجه توسط جذب شیمیایی تحت‌تأثیر قرار می‌گیرد (فوکوسکی و ساتو، ۲۰۰۵).

افزایش داد (چن و همکاران، ۲۰۰۶). ظاهراً، جذب مواد هیومیک ثبات را افزایش داده و مانع تجمع نانولوله‌های کربن به میزان مشخص می‌شود (هیونگ و همکاران، ۲۰۰۷)، باین‌حال، کاتیون‌ها، به‌ویژه کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم ثبات نانولوله‌های کربن در حضور یا عدم حضور پوشش سطحی مواد آلی کاهش می‌دهد (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸). افزایش pH محلول، تجمع نانوذرات اکسید آهن را تشدید کرده و حداکثر تجمع نزدیک در نقطه صفر بار (PZC) در pH برابر هشت اتفاق می‌افتد (چن و همکاران، ۲۰۰۶). به جز pH قدرت یونی، مواد آلی و غلظت نانوذرات می‌توانند بر رفتار تجمع تأثیر بگذارند. تجمع وابسته به غلظت، در نانوذرات اکسید آهن (بالوشا و همکاران، ۲۰۰۸) و اکسید آهن صفر ظرفیتی (فن‌رات و همکاران، ۲۰۰۷) مشاهده شده است. سرعت تجمع و اندازه تجمع با افزایش غلظت ذره افزایش می‌یابد (فن‌رات و همکاران، ۲۰۰۷).

اسید آلزینیک ترکیبی از مواد آلی طبیعی است که اغلب به‌صورت پلی‌مر زیست‌محیطی توسط باکتری‌های ازتوباکتر و سودوموناس تولید می‌شود (پری و همکاران، ۲۰۰۶). اسید آلزینیک مجموعه‌ای از اسید پلی‌ارونیک، کلونید و آبدوست بوده و زیرمجموعه دی-ساکاریدها قرار می‌گیرد (پری و همکاران، ۲۰۰۶). گروه‌های عاملی در گونه‌های آلزینات تمایل زیادی برای اتم‌های سطحی Zn یا ورقه‌های بلورین مشخص دارند (لین و همکاران، ۲۰۱۰). نمک سدیم اسید آلزینیک (آلزینات سدیم) به عنوان معرف برای ثبات نانوذرات در تعلیق استفاده می‌شود (چن و همکاران، ۲۰۰۶). آلزینات سدیم می‌تواند قطر ذرات هیدرودینامیکی نانوذرات CuO ، Co_3O_4 و NiO را در تعلیق در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر حفظ کند (چن و همکاران، ۲۰۰۶). محققان همچنین آلزینات سدیم را برای ثبات نانوذرات در کاربردهای مختلف در خاک استفاده کرده‌اند (فیاز و همکاران، ۲۰۰۹).

حل پذیری^۱

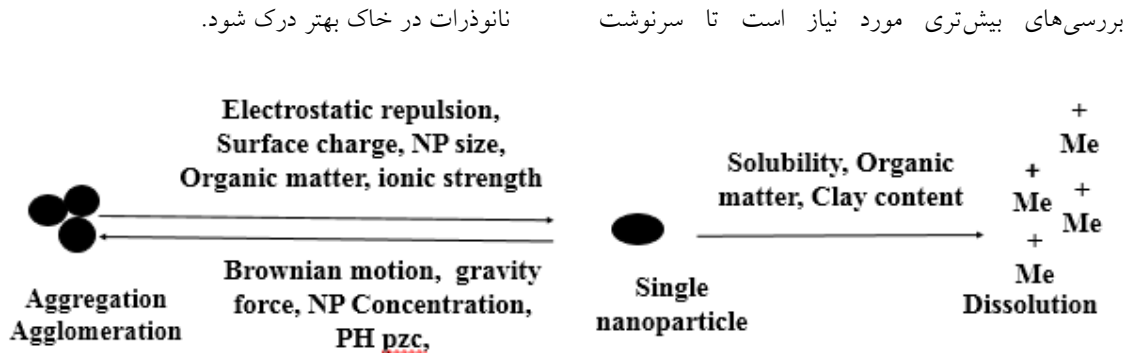
فاز جامد و معدنی کلئیدی شامل مواد معدنی از جمله آلومینوسیلیکات‌ها، اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز و هیدروکسیدها می‌باشد. سطوح جامد اغلب با مواد آلی طبیعی پوشش داده شده و تحت فرآیند مستمر حل-شدن و رسوب هستند (همیسترا و همکاران، ۲۰۰۵). pH محلول خاک اغلب در محدوده ۴/۵ تا ۸ بوده و حاوی انواع گونه‌های باردار واکنش داده با سطوح نانوذرات اکسید فلزی هستند. گونه‌های معدنی شامل پروتون، کاتیون‌ها (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ، آنیون‌ها (NO_3^- , PO_4^{3-})، اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدها و ترکیب‌های آلی شامل پلی‌ساکاریدها، آنزیم‌ها، مواد آلی طبیعی و کمپلکس‌های فلزی هستند (هاسلو و ندر، ۲۰۰۸). همچنین نانوذرات اکسید فلزی موجود در جامدات زیستی با ترکیبات خاک واکنش داده و منجر به تغییر شکل و تغییر رفتار و سرنوشت آن‌ها می‌شوند (لاوری و همکاران، ۲۰۱۲).

در حالی که جذب/واجذب سطحی و واکنش-های تراکم نقش مهمی در زیست‌فراهمی نانوذرات اکسید فلزی با حل‌پذیری کم مانند CeO_2 و TiO_2 بازی می‌کنند، حل‌پذیری یک عامل مهم برای حل‌پذیری نانوذرات اکسید فلزی مانند ZnO و CuO است (لاوری و همکاران، ۲۰۱۲). با این وجود، اطلاعات کمی از حل‌پذیری نانوذرات اکسید فلزی در خاک، به‌ویژه به عنوان تابعی از زمان وجود دارد (تورینهو و همکاران، ۲۰۱۲). زمانی که نانوذرات اکسید فلزی حل می‌شوند، غلظت گونه‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد (دیوید و همکاران، ۲۰۱۲) (شکل ۲). ذرات در مقیاس نانو ممکن است در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر به دلیل سطح ویژه بالا، افزایش نسبت ناپیوستگی سطح و تفاوت در ساختار بلوری با قطر کمتر از ۲۰ تا ۳۰ نانومتر سریعاً حل شوند (هی و همکاران، ۲۰۰۸). حل‌پذیری زمانی رخ می‌دهد که یک یون از ذره جدا شده و از طریق لایه دوگانه الکتریکی به داخل محلول مهاجرت کند (بورم و همکاران، ۲۰۰۶).

همچنین حل‌پذیری از طریق پروتون‌گیری گروه‌های سطحی آغاز می‌شود، شدت آن همبستگی منفی با pH دارد (همیسترا و ون‌ریمسدیک، ۱۹۹۰) و ممکن است که حل‌پذیری نانوذرات اکسید فلز در خاک‌های اسیدی سریع‌تر اتفاق بیفتد که در محلول‌های آبی مشاهده شده است (هیو، ۲۰۱۲). همچنین طریق کمپلکس یون‌های فلزی سطح با لیگاندهای آلی حل‌پذیری تشدید یافته و از طریق آزادسازی کمپلکس‌های لیگاند فلزی-آلی دنبال می‌شود (سایو، ۲۰۰۲). بررسی‌های نشان داده است که سرعت حل‌پذیری نانوذرات اکسید فلزی در حضور مواد آلی افزایش می‌یابد (کاکینن، ۲۰۱۱) و این فرآیندها برای نانوذرات اکسید فلز متشکل از فلزات واسطه با میل ترکیبی بالا برای گروه‌های عاملی آلی مهم می‌باشد. در مقابل، گزارش شده است که مواد آلی سرعت حل‌پذیری نانوذرات اکسید فلز را از طریق پوشش سطح ذرات و انتشار محدود یون‌های آزاد شده به دور از سطوح ذرات کاهش می‌دهد (بورم و همکاران، ۲۰۰۶). پوشش اسید هومیک موجود در سطح نانوذرات اکسید فلزی با مسدود کردن منافذ ریز نانوذرات باعث کاهش حل‌پذیری می‌شود (یانگ و همکاران، ۲۰۰۹).

گزارش شده است که نانوذرات طلا در اندازه ۲۰ و ۵۵ نانومتری بعد از ۲۸ روز به ترتیب ۸ و ۳/۴٪ حل شدند (یونرین و همکاران، ۲۰۱۰). حدود ۱۰ تا ۱۷ درصد نانوذرات نقره (۳۰ تا ۵۰ نانومتر) بعد از ۲۸ روز به $Ag(I)$ تغییر شکل یافت (شولتس و همکاران، ۲۰۱۱). حل‌شدن نانوذرات CeO_2 در خاک خیلی کم گزارش شده است (کورنلیس و همکاران، ۲۰۱۱). کورنلیس و همکاران (۲۰۱۰) گزارش دادند که حل‌شدن نانوذرات CeO_2 و Ag بسته به ترکیب خاک متفاوت است... آنان نتیجه گرفتند Ag حل شده تمایل دارد به مواد آلی یا رس موجود در خاک را متصل شود. جذب نانوذرات نقره با افزایش مقدار رس، افزایش می‌یابد (کورنلیس و همکاران، ۲۰۱۰). برای حل‌پذیری طولانی مدت نانوذرات فلزی

¹ Dissolution



شکل ۲- حل شدن نانوذرات در محیط (پانولا و همکاران، ۲۰۱۲).

قدرت یونی رسوب و تجمع ناهمگن را سرعت بخشیده و اگر غلظت نانوذرات مهندسی بالا باشد، تجمع همگن^۱ افزایش می‌یابد. تجمع، به نوبه خود منجر به افزایش رسوب می‌شود. اغلب بررسی‌ها نشان می‌دهد که تحرک نانوذرات در خاک‌های با قدرت یونی نسبتاً بالا پایین است.

به‌طور کلی، مواد هومیک دارای بار منفی بوده و بنابراین جذب آن‌ها باعث منفی شدن بار نانوذرات می‌شود (قوش و همکاران، ۲۰۰۸). این ممکن است ثبات ذرات در محلول را افزایش داده و باعث کاهش تجمع آن شود (فانگ و همکاران، ۲۰۰۹). تغییر بار سطحی ممکن است تمایل ذرات برای غشای سلولی را کاهش داده و زیست‌فراهمی و جذب آن را کاهش دهد (یونرین و همکاران، ۲۰۰۸). در مقابل قوش و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که در pH های پایین، اسید هیومیک باعث تجمع نانوذرات Al_2O_3 می‌شود. به نظر می‌رسد تأثیر مواد جذبی هومیکی بر روی ثبات ذرات و زیست‌فراهمی یک تابع پیچیده‌ای از عامل‌های مختلف به‌ویژه pH خاک و مواد هومیکی است.

نگه‌داشت نانوذرات عموماً در خاک‌های ریزبافت افزایش می‌یابد. خاک‌های ریزبافت غالباً متشکل از اکسیدهای آهن و آلومینیم و رس‌های معدنی بوده که تمامی آن‌ها بار سطحی وابسته به pH دارند (کریترچمار، ۱۹۹۹). برهمکنش نانوذرات با بار منفی با رس‌ها، به‌ویژه در مقادیر pH پایین‌تر از PZC رس‌های معدنی، تحرک

بررسی‌های بیش‌تری مورد نیاز است تا سرنوشت

تأثیر سایر ویژگی‌های خاک بر رفتار نانوذرات

رفتار نانوذرات در خاک با حضور فاز جامد بسیار پیچیده خواهد بود. اجزای خاک مانند ذرات رس یا مولکول‌های هومیک با سطح باردار، به ارتباط نانوذرات با فاز جامد تأثیر می‌گذارند. برای مثال مولکول‌های هومیک به فاز محلول واجذب شده و ممکن است جذب سطوح نانوذرات شده و ثبات نانوذرات را تحت‌تأثیر قرار دهند. همه این فرآیندها به‌شدت به ویژگی‌های خاک به‌ویژه pH و قدرت یونی فاز محلول بستگی دارد. گیمبرت و همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند که تجمع نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در محلول خاک همبستگی منفی با ویژگی‌های خاک مانند مواد آلی محلول و مقدار رس و همبستگی مثبت با قدرت یونی، پتانسیل زتا و pH دارد (فانگ و همکاران، ۲۰۰۹). نانوذرات در قدرت‌های یونی پایین و مقادیر بالای مواد آلی در خاک با قدرت کمتری جذب می‌شوند که نشان می‌دهد این عامل‌ها احتمالاً زیست‌فراهمی نانوذرات فلزی را در خاک‌ها را تحت‌تأثیر قرار می‌دهند. بررسی‌های دیگر نشان داده است که تجمع نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در قدرت‌های یونی بیش‌تر از ۴/۵ میلی‌مولار اتفاق می‌افتد (فرینچ و همکاران، ۲۰۰۹). تجمع و افزایش قدرت یونی از ۱ به ۱۰۰ میلی‌مولار موجب افزایش ۵۰ برابری قطر نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید می‌شود (جیانگ و همکاران، ۲۰۰۹). قدرت یونی محیط، ثبات لایه دوگانه پخشیده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش قدرت یونی منجر به کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی شده و باعث افزایش تراکم خواهد شد. افزایش

¹ homoaggregation

است اما آزمایش‌ها معمولاً برای فلزات ویژه بوده و نیاز به واسنجی دقیق با استفاده از آزمایش‌ها جذبی واقعی دارد (اکونر، ۱۹۸۸). چنین واسنجی تا به امروز به‌سختی در مورد نانوذرات انجام شده است. آنتی‌ساری و همکاران (۲۰۱۳) یک همبستگی ضعیف بین بخش قابل استخراج نانوذرات اکسیدفلزی (CHCl₃, EDTA and Water) با پاسخ‌های زیست توده خاک به‌دست آوردند.

نتیجه‌گیری کلی

پیش‌بینی زیست‌فراهمی نانوذرات در خاک‌ها که با ویژگی‌های خاک برهمکنش دارد و ممکن است به صورت هم‌افزایی یا ناهم‌سازی عمل کنند، چالش‌برانگیز است. علاوه بر این، برخی از این برهمکنش‌های خاص به‌ویژه نقش مواد آلی محلول در جذب مستقیم نانوذرات توسط ریزجانداران خاکزی و فراهمی اشکال مختلف نانوذرات مهندسی شده به‌ندرت بررسی شده‌اند. به نظر می‌رسد که زیست‌فراهمی نانوذرات به یک گونه خاص از موجود زنده در خاک‌های با بافت درشت و اشباع که در آن قدرت یونی کم بوده و غلظت مواد آلی محلول بالا بوده و در خاک‌های ریزبافت و غیراشباع که در آن قدرت یونی بالا بوده و غلظت مواد آلی محلول کم است، کم باشد. لازم به ذکر است که زیست‌فراهمی نانوذرات در ریزجانداران خاکزی که مسیرهای جذب مختلف دارند، متفاوت بوده و این ریزجانداران در برابر آلاینده‌ها حساسیت‌های مختلفی دارند. به‌طور کلی، نانوذرات با بار سطحی مشابه با بار سطحی ذرات خاک در محیط خاک منتقل شده و نانوذرات با بار مخالف توسط ذرات خاک نگه داشته می‌شوند. استفاده از مدل‌های تجربی برای کمی کردن این فرآیندها در خاک ضرورت دارد. همچنین، در حال حاضر اطلاعات کافی درباره اینکه آیا نانوذرات اکسید فلزی عامل انتقال آلاینده‌ها به جانداران خواهد بود یا نه وجود ندارد. خطرهای مرتبط با نانوذرات که وارد محیط می‌شوند، سازوکار انتقال، سرنوشت آن‌ها در محیط و اثرهای آنها بر ریزجانداران بایستی در زمینه‌های مختلف

نانوذرات در خاک‌های با بافت ریزتر را محدود می‌کند (کورنلیس و همکاران، ۲۰۱۱). تجمع ناهمگن نانوذرات با رس‌ها اندازه تجمع نانوذرات را افزایش داده و زیست-فراهمی آن را کاهش می‌دهد. اثرهای مواد آلی محلول خاک بر تحرک نانوذرات با غلظت‌های مختلف مواد آلی محلول، نوع مواد آلی محلول، قدرت یونی و غلظت کاتیون‌های دوظرفیتی و pH، مختلف می‌باشد. مواد آلی محلول خاک غالباً زیست‌فراهمی نانوذرات را افزایش می‌دهد (ژاو و همکاران، ۲۰۱۳).

در برخی موارد، تحرک نانوذرات مهندسی شده ممکن است به جذب نانوذرات بر روی سطوح کانی‌های خاک مرتبط باشد؛ بنابراین برهمکنش بین کانی‌های خاک ممکن است نقش مهمی در رفتار جذبی بازی کند که در بررسی‌های خاکی باید در نظر گرفته شود (جو و همکاران، ۲۰۰۹).

روش‌های ارزیابی زیست‌فراهمی نانوذرات

اندازه‌گیری غلظت کل نانوذرات در خاک در حال حاضر ممکن نیست. همچنین غلظت کل نانوذرات می‌تواند یک شاخص ضعیف از بخش زیست‌فراهم نانوذرات باشد. در مواردی که اثر سمی نانوذرات از طریق حل‌پذیری فلزات موجود در نانوذرات اتفاق می‌افتد، ارزیابی زیست‌فراهمی عناصر کم‌محلول ممکن است یکی از روش‌های خوب باشد. روش‌های ایزوتوپ رادیواکتیو و پایدار برای ارزیابی بخش زیست‌فراهم آنیون‌ها و کانیون‌های کم‌مصرف در خاک‌ها به‌طور موفق‌آمیز استفاده شده است (کیربی و همکاران، ۲۰۱۲).

زمانی که اثر سمیت نانوذرات از طریق انحلال نباشد استفاده از روش‌های غیرمستقیم مثل عصاره‌گیری برای برآورد بخش زیست‌فراهم مورد نیاز است (ووندر و همکاران، ۲۰۱۲). ضرورتاً فرآیندهای غیرتعادلی حاکم بر سرنوشت نانوذرات در خاک‌ها احتمالاً نیاز به یک پروسه زمانی استخراج می‌باشد. طیف گسترده‌ای از عصاره‌گیرها برای بررسی بخش زیست‌فراهم مواد محلول پیشنهاد شده

بستر محیط متخلخل، سازوکارهای انتقال، مدل‌سازی انتقال نانوذرات در محیط‌های متخلخل بررسی‌های کمی انجام شده است. لذا، این عدم آگاهی از سازوکار انتقال و هیدرولیک حرکت نانوذرات در محیط متخلخل، بسیاری از این تلاش‌ها در زمینه استفاده از نانوذرات برای پاکسازی مناطق آلوده را منجر به شکست نموده است. همچنین رفتار و سرنوشت نانوذرات در خاک باید از بعد سمیت نیز بررسی شود. هرچند که بررسی‌های موجود در زمینه سمیت نانوذرات بسیار پراکنده بوده و نتیجه‌گیری در این مورد بر اساس بررسی‌های موجود امکان‌پذیر نمی‌باشد. فقدان روش مناسب تجربی برای اعتبارسنجی روش تعیین سمیت یک مانع عمده در مسمومیت ناشی از ترکیب‌های نانو است. مهمتر از همه برخی از جنبه‌های نگران کننده نانو سم‌ها مانند (۱) موادی که در ابعاد بزرگ‌تر سمی نیستند ممکن است در ابعاد نانو مقیاس سمی باشند، (۲) نانوذرات احتمال دارد با سلول‌ها و ترکیب‌های زیستی مختلف مانند پروتئین‌ها واکنش دهند، (۳) بسیاری از مطالعات سمیت نانوذرات در غلظت‌های بیشتر از مقدار واقعی و در محیط‌های مصنوعی و کشت بدون خاک انجام شده است و نتایج حاصل قابل تعمیم به محیط طبیعی خاک نیست؛ بنابراین، مطالعه اثر سمیت نانوذرات هنوز در مراحل اولیه است و لازم بررسی‌های بیشتری در این مورد انجام شود.

شامل (۱) اندازه‌گیری دقیق میزان انتشار نانوذرات در محیط زیست، (۲) بررسی غلظت و رفتار نانوذرات در محیط، (۳) ارزیابی چرخه زندگی نانوذرات در محیط و (۴) ارزیابی میزان سمیت بر ریزجانداران خاکزی بررسی شود.

رهیافت‌های ترویجی

استفاده از نانوذرات به سبب داشتن سطح ویژه بالا، واکنش‌پذیری بالا و قابلیت انتقال در محیط‌های متخلخل به ویژه خاک مورد توجه بسیاری از پژوهش‌ها در دهه اخیر بوده است؛ اما از آنجایی که نانوذرات در محیط‌های اشباع به یکدیگر چسبیده و با تشکیل ذرات توده‌ی بزرگ‌تر و سنگین‌تر رسوب می‌کنند، لذا بیشتر بررسی‌های پژوهشی بر روی پایدارسازی مخلوط نانوذرات با استفاده از اصلاح کننده‌های سطحی پرداخته‌اند؛ اما شواهد کافی وجود دارد که آن‌ها اثرهای سمی بر ریزجانداران خاکزی دارند. جذب سلولی این ذرات ممکن است، با تولید گونه‌های فعال اکسیژن باعث ایجاد سمیت سلولی شود؛ به این دلیل ارزیابی خطرات زیست محیطی نانوذرات در طول چرخه عمر نانوذرات امری لازم و ضروری می‌باشد. مطالعه برهمکنش بین نانوذرات و محیط خاک برای درک برهمکنش‌های موجود بسیار اهمیت دارد. در زمینه انتقال نانوذرات در محیط‌های متخلخل و پارامترهای تأثیرگذار بر روی حرکت آنها از قبیل جلوگیری از چسبیدن نانوذرات به سطح دانه‌های

فهرست منابع

1. Amendola, V., S. Polizzi., and M. Meneghetti. 2007. Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization. *Langmuir*. 23:6766–6770.
2. Antisari, V., S. Carbone., A. Gatti., G. Vianello., and P. Nannipieri. 2013. Toxicity of metal oxide (CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂) engineered nanoparticles on soil microbial biomass and their distribution in soil. *Soil Biology & Biochemistry*. 60:87–94.
3. Baalousha, M., A. Manciuola., S. Cumberland., K. Kendall., and J.R. Lead. 2008b. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environmental toxicology and chemistry*. 27: 1875-1882.
4. Baalousha, M., N.A. Alexa., E. Cieslak., and J.R. Lead. 2008a. Transport mechanisms of carbon nanotubes in the natural aquatic environment. *Environmental Science and Technology* (Submitted).

5. Balbu, J., A. Maynard., V. Colvin., V. Castranova., G. Daston., R. Denison., K. Dreher., P. Goering., A. Goldberg., K. Kulinowski., N. Monteiro-Riviere., G. Oberdorster., G. Omenn., K. Pinkerton., K. Ramos., K. Rest., J. Sass., E. Silbergeld., and B.A. Wong. 2007. Meeting Report: Hazard assessment for nanoparticles, Report from an Interdisciplinary Workshop. *Environ Health Perspect.* 115:1654–1659.
6. Bames, R.J., O. Riba., M.N. Gardner., T.B. Scott., S.A. Jackman., and I.P. Thompson. 2010. Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions. *Chemosphere.* 79:448–454.
7. Banfield, J.F., and H. Zhang. 2001. Nanoparticles in the Environment. In “Nanoparticles and the Environment” (J. F. Banfield and A. Navrotsky, Eds.), Mineralogical Society of America, Washington, DC Chapter 1. Pp: 1–58.
8. Benn, T.M., and P. Westerhoff. 2008. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ Sci Technol.* 42:4133–4139.
9. Borm, P., F.C. Klaessig., T.D. Landry., B. Moudgil., J. Pauluhn., K. Thomas., R. Trottier., and S. Wood. 2006. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxicological Sciences.* 90:23–32.
10. Brant, J., H. Lecaotnet., and M.R. Wiessner. 2005. Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *Journal of Nanoparticle Research.* 7:533–545.
11. Brown, G.E., V.E. Henrich., W.H. Casey., D.L. Clark., C. Eggleston., A. Felmy., D.W. Goodman., M. Gratzel., G. Maciel., M.I. McCarthy., K.H. Nealson., and D.A. Sverjensky. 1999. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Journal of Colloid and Interface Science.* 241:317–326.
12. Buffle, J., K.J. Wilkinson., S. Stoll., M. Filella., and J. Zhang., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environmental Science and Technology.* 32: 2887–2899.
13. Casals, E., E. Gonzalez., and V. Puentes. 2012. Reactivity of inorganic nanoparticles in biological environments: insights into nanotoxicity mechanisms. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 45: 443001.
14. Chen, C., and X. Wang., 2006. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 45:9144–9149
15. Chen, K.L., and M. Elimelech. 2006. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C60) nanoparticles. *Langmuir.* 22:10994–11001.
16. Chen, K.L., S.E. Mylon., and M. Elimelech. 2006. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes. *Environmental Science and Technology.* 40:1516-1523.
17. Chen, K.L., S.E. Mylon., and M. Elimelech. 2007. Enhanced aggregation of alginate-coated iron oxide (Hematite) nanoparticles in the presence of calcium, strontium, and barium cations. *Langmuir.* 23:5920–5928.
18. Cheng, X., A.T. Kan., and M.B. Tomson. 2004. Naphthalene adsorption aqueous C60 fullerene. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 49:675–683.
19. Chowdhury, I., D.M. Cwiertny., and S.L. Walker. 2012. Combined factors influencing the aggregation and deposition of nano-TiO₂ in the presence of humic acid and bacteria. *Environmental Science and Technology.* 46:6968-6976.
20. Contreras, S.M., L.D. Alvarez., and L. Dendooven. 2008. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil amended with biosolid or vermicompost in the presence of earthworms (*Eisenia fetida*). *Soil Biology and Biochemistry.* 40:1954-1959.
21. Cornelis, G., B. Ryan., M.J. McLaughlin., J.K. Kirby., D. Beak., and D. Chittleborough. 2011. Solubility and batch retention of CeO₂ nanoparticles in soils. *Environmental Science and Technology.* 45:2777–2782.
22. Cornelis, G., J.K. Kirby., D. Beak., D. Chittleborough., and M.J. McLaughlin. 2010. A method for determination of retention of silver and cerium oxide manufactured nanoparticles in soils. *Journals of Environmental Chemistry.* 7:298–308.

23. Cui, W., W. Lu, Y. Zhang, G. Lin, T. Wei., and L. Jiang. 2010. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology. *Colloids Surf A. Physicochem Eng Aspects*. 358: 35–41.
24. Darlington, T.K., A.M. Neigh., M.T. Spencer., O.T. Guyen, and S.J. Oldenburg. 2009. Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28:1191–1199.
25. David, C.A., J. Galceran., C. Reycastro., J. Puy., E. Companys., J. Salvador., J. Monne., R. Wallace., and A. Vakourov. 2012. Dissolution kinetics and solubility of ZnO nanoparticles followed by AGNES. *Journal of Physical Chemistry C*. 116: 11758-11767.
26. Dunphy Guzman, K.A., M.P. Finnegan., and J.F. Banfield. 2006. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles *Environmental Science and Technology* 40:7688–7693.
27. Dwivedi, A.D., S.P. Dubey., M. Sillanpaa., Y.N. Kwon., C. Lee., and R.S. Varma. 2015. Fate of engineered nanoparticles: implications in the environment. *Coordination Chemistry Reviews*. 287: 64–78.
28. Fang, J., X. Shan., B. Wen., J. Lin., and G. Owens. 2009. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*. 157:1101–1109.
29. Fayaz, M., K. Balaji., M. Girilal., P.T. Kalaichelvan., and R. Venkatesan. 2009. Mycobased synthesis of silver nanoparticles and their incorporation into sodium alginate filma for vegetable and fruit preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57: 6246-6252.
30. Finnegan, M.P., Z. Hengzhong., and J.F. Banfield. 2007. Phase stability and transformation in titania nanoparticles in aqueous solutions determined by surface energy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111:1962–1968.
31. French, R.A., A.R. Jacobson., B. Kim., S.L. Isley., R.L. Penn. and P.C. Baveye. 2009. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. 43:1354–1359.
32. Fukuski, K., and T. Sato. 2005. Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. 39:1250–1256.
33. Ghosh, S., H. Mashayekhi., B. Pan., P. Bhowmik., and B. Xing. 2008. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter. *Langmuir*. 24:12385–12391.
34. Giammar, D.E., C.J. Maus., and L. Xie. 2007. Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Engineering Science*. 24:85–95.
35. Giasuddin, A.B., S.R. Kanel., and H. Choi. 2007. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science and Technology*. 41:2022–2027.
36. Gimbert, L.J., R.E. Hamon., P.S. Casey., and P.J. Worsfold. 2007. Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Journals in Environmental Chemistry*. 4:8–10.
37. Handy, R., F. von der Kammer., J. Lead., M. Hasselov., R. Owen., and M. Crane. 2008. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*. 17:287–314.
38. Handy, R.D., and B.J. Shaw. 2007. Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of nanotechnology. *Health Risk Soc*. 9:125–144.
39. Harrison, E.Z., S.R. Oakes., M. Hysell., and A. Hay. 2006. Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the Total Environment*. 367:481-497.
40. Hasselov, M., J. Readman., J. Ranville., and K. Tiede. 2008. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology*. 17:344–361.

41. He, X., Y.S. Kuang., YY. Li., H.F. Zhang., YH. Ma., W. Bai., ZY. Zhang., ZQ Wu., Y.L. Zhao., and ZF. Chai. 2012. Changing exposure media can reverse the cytotoxicity of ceria nanoparticles for *Escherichia coli*. *Nanotoxicology*. 6:233-240.
42. Hiemstra, T., and W.H. Vanriemsdijk. 1990. Multiple activated complex dissolution of metal (hydr) oxides: a thermodynamic approach applied to quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*. 136:132-150.
43. Hiemstra, T., J. Antelo., A.M. Vanrotterdam., and W.H. Vanriemsdijk. 2010b. Nanoparticles in natural systems II: The natural oxide fraction at interaction with natural organic matter and phosphate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 74:59-69.
44. Hiemstra, T., J. Antelo., R. Rahnemaie., and W.H. Vanriemsdijk. 2010a. Nanoparticles in natural systems I: The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 74:41-58.
45. Hu, C.W. 2012. Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles in solutions. *Asian Journal of Chemistry*. 24:3045-3048.
46. Hyung, H., J.D. Fortner., J.B. Hughes., and J.H. Kim. 2007. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environmental Science and Technology*. 41:179-184.
47. Jackben-Moshe, T., I. Dror., and B. Berkowitz. 2010. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*. 81:387-393.
48. Jekel, M.R. 1986. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Research*. 20:1543-1554
49. Jemec, A., D. Drobne., M. Remskar., K. Sepcic., and T. Tisler. 2008. Effects of ingested nano-sized titanium dioxide on terrestrial isopods (*Porcellio scaber*). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27:1904-1914.
50. Jiang, J., G. Oberdorster., and P. Biswas. 2009. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*. 11:77-89.
51. Jiang, W., H. Mashayekhi., and B. Xing. 2009. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. *Environmental Pollution*. 57:1619-1625.
52. Johnson, R.L., G.O. Johnson., J.T. Nurmi., and P.G. Tratnyek. 2009. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*. 43:5455-5460.
53. Joo, S.H., S.R. Al-Abed., and T. Luxton. 2009. Influence of carboxymethyl cellulose for the transport of titanium dioxide nanoparticles in clean silica and mineral-coated sands. *Environmental Science and Technology*. 43:4954-4959.
54. Kaegi, R., A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt., and M. Boller. 2008. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut*. 156:233-239.
55. Kaegi, R., B. Sinnet, S. Zuleeg, H. Hagendorfer, E. Mueller, R. Vonbank, M. Boller., and M. Burkhardt. 2010. Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environ Pollut*. 158:2900-2905.
56. Kakinen, A., O. Bondarenko., A. Ivask., and A. Kahru. 2011. The effect of composition of different ecotoxicological test media on free and bioavailable copper from CuSO₄ and CuO nanoparticles: comparative evidence from a Cu-selective electrode and a Cu-biosensor. *Sensors*. 11:10502-10521.
57. Keller, A.A., H.T. Wang, D.X. Zhou., H.S. Lenihan., G. Cherr., B.J. Cardinale., R. Miller., and JI ZX. 2010. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environmental Science and Technology*. 44:1962-1967.
58. Kirby, K., J. McLaughlin., Y. Ma., and B. Ajiboye. 2012. Aging effects on molybdate lability in soils. *Chemosphere*. 89:876-883.
59. Kirschling, L., L. Golas., M. Unrine., K. Matyjaszewski., B. Gregory., V. Lowry., and D. Tilton. 2011. Microbial bioavailability of covalently bound polymer coatings on model engineered nanomaterials. *Environ. Sci. Technol*. 45: 5253-5259.

60. Lecoanet, H.F., J.Y. Bottero., and M.R. Wiesner. 2004. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental Science and Technology*. 38:5164–5169.
61. Li, M., L. Zhu., and D. Lin. 2011. Toxicity of ZnO nanoparticles to escherichia coli: Mechanism and the influence of medium components. *Environmental Science and Technology*. 45: 1977-1983.
62. Liang, P., Q. Ding., and F. Song. 2006. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples. *Journal of Separation Science*. 28:2339–2343.
63. Lin, D., and B. Xing. 2008. Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. 42:5917–5923.
64. Lin, D., X. Tian., F. Wu., and B. Xing. 2010. Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment. *Journal of Environmental Quality*. 39:1896–1908.
65. Lin, H.W., W.H. Hwu., and M.D. Ger. 2008. The dispersion of silver nanoparticles with physical dispersal procedures. *Journal of Materials Processing Technology*. 206:56–61.
66. Lopez-Serrano, A., R.M. Olivas., J.S. Landaluze., and C. Camara. 2014. Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Anal. Methods*. 6:38-56.
67. Lowry, G.V., K.B. Gregory., SC. Apte., and J.R. Lead. 2012. Transformations of nanomaterials in the environment. *Environmental Science and Technology*. 46:6893-6899.
68. Lu, C., and H. Chiu. 2006. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*. 61:1138–1145.
69. Lu, C., Y.L. Chung., and K.F. Chang. 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*. 39:1183–1189.
70. Lv, J.T., S.Z. Zhang., L. Luo., W. Han., J. Zhang., K. Yang., and P. Christie. 2012. Dissolution and microstructural transformation of ZnO nanoparticles under the influence of phosphate. *Environmental Science and Technology*. 46:7215-7221.
71. Lyven, B., M. Hasselov., D.R. Turner., C. Haraldsson., and K. Andersson. 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow fieldflow fractionation coupled to ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67:3791–3802.
72. Madden, A.S., J. Hochella., and T.P. Luxton. 2006. Insights for sizedependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu²⁺ sorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70:4095–4104
73. Mansouri, F., L.R. Kalankesh., and H. Hasankhani. 2015. Removal of humic acid from contaminated water by nano-sized TiO–SiO. *Advances in Biological Research*. 9:58–65.
74. McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*, New York, Oxford University Press.
75. Morris, J., and J. Willis J. 2007. U.S. Environmental Protection Agency Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
76. Mu, L., and R. Sprando. 2010. Application of nanotechnology in cosmetics. *Pharm Res*. 27:1746–1749.
77. Nel, A., T. Xia., L. Madler., and N. Li. 2006. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*. 311:622–627.
78. Nielsen, K., Y. Kalmykova., A.M. Stromvall., A. Baun., and E. Eriksson. 2015. Particle phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater- using humic acid and iron nano-sized colloids as test particles. *Science of the Total Environment*. 532:103–111.
79. O’Connor, A. 1988. Use and misuse of the DPTA soil test. *J. Environ. Qual*. 17:715–718.
80. Panagiotou, G.D., T. Petsi., K. Bourikas., C.S. Garoufalis., A. Tsevis., N. Spanos., C. Kordulis., and A. Lycourghiotis. 2008. Mapping the surface (hydr) oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Advances in Colloid and Interface Science*. 142:20-42.

81. Paula, S., Tourinho, Cornelis, A. M. Vangestel, L. Stephen, S. Claus, M. V. Amadeu, M. Soares., and L. Susana. 2012. Metal Based nanoparticles in soil: Fate, Behavior and effects on soil invertibrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*.31: 1679-1692.
82. Pennell, K.D. and J.Y. Costanza. 2008. Transport and retention of nanomaterials in porous media. In Elzey S et al., eds, *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA.107 -131.
83. Perreault, F., A. Oukarroum., S.P. Melegari., W.G. Matias., and R. Popovic. 2012. Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Chemospher*. 87:1388-1394.
84. Perry, T.D., R.T. Cygan., R. Mitchell., and C. Geochim. 2006. Molecular models of alginic acid: Interactions with calcium ions and calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70:3508-3532.
85. Phenrat, T., N. Saleh., K. Sirk., R.D. Tilton., and G.V. Lowry. 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology*. 41:284–290
86. Philippe, A. 2015. Hydrodynamic Chromatography for Studying Interactions between Colloids and Dissolved Organic Matter in the Environment. Universität Duisburg, Germany. *Environmental Science and Technology*. 48: 8946-8962
87. Pickering, K.D., and M.R. Wiesner., 2005. Fullerol-sensitized production of reactive oxygen species in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*. 39:1359–1365.
88. Pipan-Tkalec, Z., D. Drobne., A. Jemec., T. Romih., P. Zidar., and M. Bele. 2010. Zinc bioaccumulation in a terrestrial invertebrate fed a diet treated with particulate ZnO or ZnCl₂ solution. *Toxicology*. 269:198–203.
89. Pritchard, D.L., N. Penney., M.J. McLaughlin., H. Rigby., and K. Schwarz. 2010. Land application of sewage sludge (biosolids) in Australia: risks to the environment and food crops. *Water Science and Technology*. 62:48-57.
90. Rosicka, D.S., and J. embera. 2011. Assessment of influence of magnetic forces on aggregation of zero-valent iron nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. 6:1–6.
91. Royal Commission on Environmental Pollution. 2008. *Novel materials in the environment: The case of nanotechnology*. London, UK.
92. Saleh, N.B., N. Aich., J. Plazas-Tuttle., J.R. Lead., and G.V. Lowry. 2015. Research strategy to determine when novel nanohybrids pose unique environmental risks. *Environmental Science Nano*. 2:11–18.
93. Sauve, S. 2002. Speciation of metals in soils. In: ALLAN, H. E. (ed.) *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems*. Pensacola, Florida: Society for Environmental Toxicology and Chemistry.
94. Shoults-Wilson, W.A., B. C. Reinsch., O.V. Tsyusko., P.M. Bertsch., G.V. Lowry., and J. Unrine. 2011. Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms. *Soil Science Society of America Journal*. 75:365–377.
95. Skebo, J.E., C. Grabinski., A. Schrand., J. Schlager., and S. Hussain. 2007. Assessment of metal nanoparticle agglomeration, uptake, and interaction using high-illuminating system. *Int J Toxicol*. 26: 135–141.
96. Soni, D., P.K. Naoghare., S. Saravanadevi., and R.A. Pandey. 2015. Release, transport and toxicity of engineered nanoparticles. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer. 234:1–47.
97. Stankus, D.P., S.E. Lohse., E.J. Hutchison., and J.A. Nason. 2011. Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents. *Environmental Science and Technology*. 45:3238-44.
98. Stone, V., B. Nowack., A. Baun., N. van den Brink., F. von der Kammer., M. Dusinska., R. Handy., S. Hankin., M. Hasselov., E. Joner., and T.F. Fernandes. 2010. Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation. *Science of the Total Environment*. 408:1745–1754.

99. Tiede, K., M. Hasselov., E. Breitbarth., Q. Chaudhry., and A.B. Boxall. 2009. Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles. *J Chromatogr A*. 1216:503–509.
100. Tourinho, P.S., C.A. Van Gestel., S. Lofts., C. Svendsen., A.M. Soares., and S. Loureiro. 2012. Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 31:1679–1692.
101. Unrine, J., P. Bertsch., and S. Hunyadi. 2008. Bioavailability, Trophic Transfer, and Toxicity of Manufactured Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Terrestrial Environments. John Wiley & Sons, New York, USA.
102. Unrine, J.M., S.E. Hunyadi., O.V. Tsyusko., W. Rao., W.A. Shoults-Wilson., and P.M. Bertsch. 2010. Evidence for bioavailability of Au nanoparticles from soil and biodistribution within earthworms (*Eisenia fetida*). *Environmental Science and Technology*. 44:8308–8313.
103. Von der Kammer, F., P. Ferguson., A. Holden., A. Masion., R. Rogers., J. Klaine., A. Koelmans., N. Horne., and J. Unrine. 2012. Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. *Environ. Toxicol. Chem*. 31: 32–49.
104. Watson, J.L., T. Fang., C.O. Dimkpa., D.W. Britt., J.E. McLean., and A. Jacobson. 2015. The phytotoxicity of ZnO nanoparticles on wheat varies with soil properties. *Biometals*. 28:101–112.
105. Wuithschick, M., S. Witte., F. Kettemann., K. Rademann., and J. Polte. 2015. Illustrating the formation of metal nanoparticles with a growth concept based on colloidal stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17:19895–19900.
106. Yang, K., and B. Xing. 2007. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. *Environmental Pollution*. 145:529–537
107. Yang, K., D.H. Lin., and B.S. Xing. 2009. Interactions of Humic Acid with Nanosized inorganic oxides. *Langmuir*. 25: 3571-3576.
108. Zhang, F., X. Wu, Y. Chen., and H. Lin. 2009. Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish. *Fibers and Polymers*. 10:496–501.
109. Zhao, J., R. Peralta-Videa., H. Ren., A. Varela-Ramirez., Q. Li., A. Hernandez-Viezas., J. Aguilera., and L. Gardea-Torresdey. 2012c. Transport of Zn in a sandy loam soil treated with ZnO NPs and uptake by corn plants: Electron microprobe and confocal microscopy studies. *Chem. Eng. J*. 184:1–8.