

بهینه‌سازی فرایند Soil washing در حضور ترکیبات Tween 80 و EDTA در حذف آلاینده‌های PAHs و کادمیوم از خاک‌های آلوده با روش BBD

مطهره هراتی^۱

روشنک رضایی کلانتری^{۲*}

rezaei.r@iums.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۷/۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۲

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی ناشی از ترکیبات نفتی (PAHs) و فلزات سنگین به دلیل خاصیت تجمع‌ی و سمیت بالا، باعث مشکلات عمده زیست محیطی می‌شود. این ترکیبات با آن که در هوا و آب ردیابی شده‌اند، اما خاک پذیرنده نهایی و اصلی به شمار می‌رود. شستشوی خاک با استفاده از سورفکتانت‌ها یک فن‌آوری فیزیکوشیمیایی با کارایی بالا جهت خروج فنانترن و کادمیوم از محیط خاکی و انتقال آن‌ها به فاز آبی می‌باشد.

روش بررسی: در این مطالعه که در سال ۱۳۹۶ انجام شده است، کارایی فرایند با روش طراحی باکس بنکن به همراه روش پاسخ سطح برای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی پارامترهایی چون غلظت سورفکتانت در محدوده ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ mg/L، زمان شستشو برابر ۲، ۱۲ و ۲۴ ساعت با نسبت حجم محلول سورفکتانت به خاک (v/w) (ml/g) ۱۰، ۲۰ و ۳۰ بررسی شد. به نمونه‌های خاک آلوده با غلظت‌های بالایی از فنانترن (۵۰۰ mg/kg) و کادمیوم (۸۰ mg/kg)، سورفکتانت Tween 80 و EDTA اضافه شد. غلظت نهایی فنانترن و کادمیوم توسط دستگاه HPLC و دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (ASS) سنجش شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد کارایی فرایند در شرایط بهینه برای جداسازی ۷۶٪ فنانترن و ۸۱٪ کادمیوم در غلظت‌های جداگانه Tween 80 و EDTA به مقدار ۲۰۰۰ mg/L، نسبت محلول سورفکتانت به خاک (v/w) L/S ۳۰، زمان شستشو ۲ ساعت به دست آمد. غلظت سورفکتانت ($P < 0.0001$) تاثیرگذارترین متغیر است.

بحث و نتیجه‌گیری: جداسازی فنانترن و کادمیوم از خاک از طریق فرایند شستشوی خاک به کمک سورفکتانت، روشی موثر در پاک‌سازی خاک‌های آلوده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فنانترن، کادمیوم، Tween 80، EDTA، فرایند شستشوی خاک.

۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه ایران، تهران، ایران.

۲- استاد تمام دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران. * (مسئول مکاتبات)

Optimization of Soil washing process in the presence of Tween 80 and EDTA compounds in removing PAHs and Cadmium by method BBD contaminants from contaminated soil

Motahareh Harati ¹

Roshanak Rezaei Kalantary ^{2*}

rezaei.r@iums.ac.ir

Admission Date: September 25, 2019

Date Received: April 11, 2018

Abstract

Background and Objective: Pollution caused by petroleum compounds (PAHs) and heavy metals due to their properties Cumulative and High toxicity Causing major environmental problems. These compounds, although detected in air and water, are the final and main receptive soil. Soil washing process using surfactants is a high-performance physicochemical technology for the removal of phenanthrene and cadmium from the soil environment and transferring them to the aqueous phase.

Method: In this study, the efficiency of the process with the BBD method, with RSM, was designed to optimizing parameters such as surfactant concentration in the range 1000,1500 and 2000 mg/L, washing Time 2,12, 24 hours with L/S 10, 20 and 30 ml/g. To contaminated soil samples were added high concentrations Phenanthrene (500 mg/kg) and Cadmium (80 mg/kg), surfactant Tween 80 and EDTA.

Findings: The final concentration of Phenanthrene and Cadmium was measured by HPLC and atomic absorption spectrometry (ASS). The results showed that the efficiency of the process under optimal conditions for the separation of 76% Phenanthrene and 81% Cadmium in separate concentrations of Tween 80 and EDTA was reached in 2000 mg/L, L/S 30 ml/g (v/w), washing time 2 hours. Surfactant concentration was the most influential variable in this regard ($p < 0.0001$).

Discussion & Conclusion: The separation of phenanthrene and Cadmium from the soil through the help of surfactants is an effective technique for remediation of contaminated soil.

Keywords: Phenanthrene, Cadmium, Tween 80, EDTA, Soil washing.

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

2- Research Center for Environmental Health Technology (RCEHT), Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. *(Corresponding Authors)

مقدمه

سمی بوده و توانایی سرطان‌زایی و جهش‌زایی بالایی را دارند (۴، ۵). زمانی که PAHs و فلزات سنگین از طریق بلع وارد بدن می‌شوند به دلیل حلالیت بالایی که در چربی دارند به سرعت جذب معده و روده شده و در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند و چون فشاربخار این ترکیبات کم است از طریق بازدم کمتر خارج می‌شوند (۱۰، ۱۱). اگرچه امکان اصلاح خاک‌های آلوده به PAHs و فلزات سنگین با استفاده از تکنیک‌های شیمیایی، فیزیکی و یا زیستی وجود دارد (۱۲)، اما استفاده از روش‌های زیستی اصلاح مناطق آلوده، زمان‌گیر بوده و حساسیت بالایی میکروارگانیسم‌های خاکی به تغییرات محیط از مشکلات این روش می‌باشد (۱۳). از این رو، دانشمندان و مهندسان درصدی طراحی و توسعه تکنیک‌های شیمیایی برآمدند که بتوانند مکان‌های آلوده را بدون آن‌که بر حاصلخیزی و تنوع بیولوژیکی خاک اثرات سوئی داشته باشند پاک‌سازی و تعدیل نمایند (۱۴). انتخاب روش مناسب به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک و آلاینده بستگی دارد (۱۵). تکنولوژی شستشوی خاک یک فرآیند جداسازی جامد-مایع با کارایی بالا جهت جذب PAHs و فلزات سنگین از محیط‌های خاکی و انتقال آن‌ها به فاز مایع با استفاده از محلول‌های افزودنی می‌باشد (۱۴، ۱۶). فرآیند شستشوی خاک جزء فرآیندهای پاک‌سازی فیزیکی خاک است که قابلیت کاربرد در محل و خارج از محل را دارا می‌باشد. با توجه به مطالعات صورت گرفته، کاربرد فرآیند فرآیند یاد شده در مقیاس واقعی امکان‌پذیر می‌باشد. جهت کاربرد این روش در مقیاس واقعی، خاک منطقه آلوده به محلی دیگر منتقل شده و در آنجا توسط محلول سورفکتانت عملیات استخراج آلاینده و پاک‌سازی خاک صورت می‌گیرد. در این روش می‌توان سورفکتانت استفاده شده در فرآیند را بازیابی نموده و مورد استفاده مجدد قرار داد (۱۶، ۱۷). از جمله محلول‌های افزودنی جهت استخراج آلاینده از خاک، سورفکتانت‌ها، بیوسورفکتانت‌ها و سایکلودکسترین‌ها می‌باشند (۱۳، ۱۵). در مطالعات پیشین سورفکتانت غیریونی Tween 80 به دلیل ظرفیت حل‌کنندگی بیشتر، سمیت

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) و فلزات-سنگین از آلاینده‌های متداول خاک در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت بشمار می‌روند که در نهایت منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی نیز می‌شوند. آلودگی این ترکیبات در محیط، به ویژه در خاک‌های اطراف صنایعی از قبیل صنایع پالایش نفت، تولید گاز و قطران زغال سنگ، تولید آسفالت و صنایع پردازش چوب، تولید کاغذ، صنایع سرامیک و ساخت باتری در گزارش‌های متعدد تایید شده است (۱، ۲). براین اساس، آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا، ۱۶ ترکیب PAHs را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت معرفی کرده است (۳). PAHs دارای حداقل دو حلقه بنزنی، با ساختارهای خطی، زاویه‌ای و خوشه‌ای که فناترن یکی از این ترکیبات است و به صورت سه حلقه‌ای زاویه‌دار با فرمول مولکولی $C_{14}H_{10}$ ، وزن مولکولی ۱۷۸/۲۳ و با حلالیت آبی $1/18 \text{ mg/L}$ در محیط وجود دارد. انتشار گسترده این ترکیبات به دلیل احتراق ناقص ترکیبات آلی از منابع طبیعی و دیگر فعالیت‌های انسانی صورت می‌گیرد (۳، ۴). در کل غلظت PAHs در خاک و رسوبات مکان‌های آلوده و غیرآلوده بین $1 \mu\text{g/kg}$ تا 300 mg/kg گزارش شده است. به طوری که غلظت PAHs در خاک، حتی به 7000 mg/kg نیز رسیده است (۵، ۶). PAHs با وجود ویژگی‌هایی چون آب‌گریز بودن و بالابودن ضریب انتشار آب-اکتانول (K_{ow}) و فراریت کم به شدت جذب خاک می‌شوند. براساس گزارش‌های موجود، بیش از ۹۰٪ از کل PAHs رها شده به محیط‌زیست در خاک تجمع می‌یابند (۷). از دیگر آلاینده‌های موجود در خاک حضور فلزات سنگینی چون کادمیوم است. فلز سنگین کادمیوم با جرم اتمی $112/40$ و دانسیته $8/64 \text{ g/cm}^3$ و تجمع این ترکیب در گیاهان و حیوانات، آسیب‌های جدی بر سلامت انسان و محیط‌زیست وارد می‌کند و از آن جهت که قابلیت تفکیک به ترکیباتی با درجه سمیت کمتر را ندارد در محیط تجمع می‌یابد در نتیجه خطرناک می‌باشد. یکی از دلایل اصلی مواجهه انسان به فلزات-سنگین مسیر soil-crop-food است (۹). این ترکیبات

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی است که در اواخر سال ۱۳۹۶ به صورت پایلوت در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد. فناترن ($C_{14}H_{10}$)، کادمیوم‌نیترات خشک ($Cd(NO_3)_2$)، استون $((CH_3)_2CO)$ با درجه خلوص آزمایشگاهی، اسیدکلریدریک (HCL) و سورفکتانت‌های غیریونی Tween 80 و EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)، استونیتربیل HPLC grade از شرکت کیمیاگستر تهیه گردید. از دستگاه pH متر دیجیتالی (مدل Heidolph 2020)، شیکر (مدل HACH HQ 40d) و دستگاه HPLC (مدل CECIL CE 4100) (ProMAX) و دستگاه طیف‌سنج جذب‌اتمی (مدل Varian Spectra AA 220FS) استفاده گردید.

آماده‌سازی نمونه‌های خاک

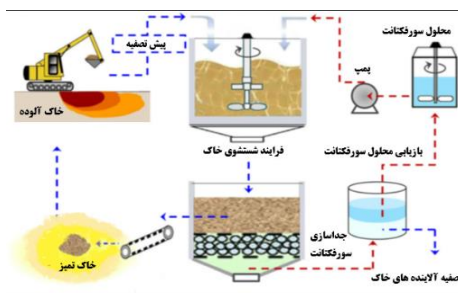
خاک مورد نظر از ارتفاع حدود ۲۵-۱۵ سانتی‌متری از زمین‌های تهران برداشته شد و مقداری از آن جهت تعیین مشخصات خاک به آزمایشگاه خاکشناسی استان تهران ارسال گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول ۱-۱ نشان داده شده است. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، برای دستیابی به خاکی یکنواخت، نمونه‌ها از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. در جهت حذف ترکیبات آلی، ابتدا نمونه‌ها طی سه مرتبه با استون صنعتی و سپس با استون با درجه خلوص بالا شسته و در مرحله آخر با آب مقطر جهت حذف استون شستشو داده شد. سپس از این خاک به میزان ۱۰ گرم در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول فناترن در استون و محلول کادمیوم در آب مقطر برای دستیابی به غلظت‌نهایی مورد نظر در خاک، به نمونه‌های خاک اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰ rpm قرار داده شدند تا استون تبخیر و خاک کاملاً خشک شود (۱۳). دی‌گرام مراحل فرآیند شستشوی خاک در مقیاس واقعی در شکل ۱ ارائه شده است.

کمتر، کیفیت اقتصادی بالاتر و قابلیت تجزیه بیولوژیکی، استفاده بیشتری نسبت به سایر سورفکتانت‌ها دارد (۱۸، ۱۹). بیشتر سطوح معدنی دارای بار منفی محیط‌های خاکی، در محلول‌های آبی خنثی می‌باشند، در نتیجه انتظار می‌رود که سورفکتانت‌های آنیونی کمتر از سورفکتانت‌های غیریونی چون Tween 80، جذب خاک شوند (۲۰، ۲۱). Peng و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه انجام شده، پیشنهاد داد که Tween 80 می‌تواند بهترین گزینه در میان سورفکتانت‌های SDS، SDS، TritonX100، Brij35 و Tween100 در بهبود حلالیت و جذب PAHs در سیستم خاک-آب باشد (۱۳، ۲۲). سودمندی اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک‌اسید (EDTA، $C_6H_{16}O_8N_2$) ناشی از ایفای نقش لیگاند شش باندی، عامل شلاته‌کننده‌ای است که در واقع شرایطی را فراهم می‌کند تا با اتصال به فلزات سنگین مسیری برای خارج کردن آن‌ها از محیط‌های مختلف فراهم آورد. فلزات سنگین پس از برقراری پیوند با EDTA و تشکیل کمپلکس، از فاز خاکی خارج و وارد فاز محلول می‌گردند (۲۴، ۲۵). مطالعه حاضر با هدف ارزیابی پالایش خاک در خارج از محل توسط سورفکتانت Tween 80 و EDTA در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفته است. مدل آماری رویه پاسخ سطح (RSM) ابزاری مناسب در طراحی آزمایش‌ها در ایجاد شرایط بهینه می‌باشد. در این پژوهش از روش Box-Behnken Design (BBD) برای دستیابی به یک سطح پاسخ مناسب استفاده شده است که دارای مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه، ارائه یک شبیه‌سازی و پیش‌بینی نسبتاً دقیق و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد می‌باشد (۱۶). لذا هدف از پژوهش حاضر، بهینه‌سازی فرآیند Soil washing (SW) در حضور ترکیبات Tween 80 و EDTA در حذف آلاینده‌های PAHs و کادمیوم از محیط‌های خاکی با روش BBD و تاثیر عوامل مختلف مانند نسبت محلول سورفکتانت به خاک (L/S)، غلظت سورفکتانت و زمان شستشو بود.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک

Table 1. Physical and chemical features of the soil

Sand %	Silt %	Clay %	کلاس بافتی	کل K (ppm)	P (mg/kg)	کل N %	EC (dS/m)	pH	مشخصات
هیدرومتر			-	فلیم فتومتر	اولسن	کجدال	متر EC	متر pH	روش آزمایش
۵۴	۲۸	۱۸	لوم ماسه ای	۲۳۶/۶	۴۸	۰/۰۷	۲/۵۵	۷/۳۴	خاک



شکل ۱- دیاگرام فرایند شستشوی خاک در مقیاس واقعی

Figure 1. Diagrammatic of soil washing process in full scale

آزمایش های شستشوی خاک (SW)

سورفکتانت Tween 80 و EDTA برای هر کدام جداگانه با غلظت های مختلف در ارن های ۵۰ میلی لیتری آماده شد و به صورت ماده جامد به میزان بیشتر از مقدار مورد نیاز به منظور اشباع شدن به ارن ها اضافه گردید. سپس ارن ها بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰ rpm قرار داده شدند. پس از ۲۴ ساعت نمونه ها به مدت ۱۰ min با سرعت ۵۰۰۰ rpm برای جداسازی کامل مواد حل نشده در محلول، سانتریفیوژ شدند. سپس حجم مناسبی از محلول جهت سنجش غلظت فنانترن و کادمیوم به وسیله دستگاه HPLC و دستگاه طیف سنج جذباتمی برداشته و فیلتر گردید.

سنجش و استخراج فنانترن

به منظور تعیین غلظت باقی مانده فنانترن در خاک براساس روش EPA 3550 B با استفاده از دستگاه اولتراسونیک با استون استخراج و بعد از سانتریفیوژ و فیلتر شدن به وسیله دستگاه HPLC سنجش گردید. به این صورت که ۲ گرم خاک خشک در یک ارن ۵۰ ml ریخته و ۱۰ ml استون به آن اضافه شد. پراب دستگاه به قطر ۱/۸ اینچ به مدت ۲ min درون ارن حاوی خاک و حلال قرار داده شد تا به وسیله امواج اولتراسونیک عمل استخراج صورت گیرد و فنانترن از خاک وارد حلال شود (۲۱). سنجش غلظت فنانترن توسط دستگاه

محلول سورفکتانت Tween 80 و EDTA با غلظت های مختلف ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ mg/L به نمونه های خاک آلوده اضافه گردید. نسبت های مختلف حجم محلول سورفکتانت به خاک (L/S) با مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ (v/w) ml/g برای به دست آوردن بهترین شرایط واجذب فنانترن و کادمیوم، در مدت زمان ۲، ۱۲ و ۲۴ ساعت تنظیم شد. pH محلول سورفکتانت در آزمایش ها بین ۶/۸۵ و ۷/۲ بود. سپس نمونه ها با توجه به زمان های مورد نظر بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰ rpm قرار داده شدند. پس از طی مدت زمان های مشخص، نمونه ها به مدت ۲۰ min و با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند و در نهایت نمونه ها توسط فیلتر سرسرنگی از جنس PTFE، با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون، فیلتر و جهت سنجش فنانترن و کادمیوم به دستگاه HPLC و دستگاه طیف سنج جذباتمی (ASS) تزریق شدند.

آزمایش حلالیت آلاینده توسط سورفکتانت

جهت ارزیابی توانایی سورفکتانت در واجذب PAHs و کادمیوم از خاک در فرایند SW باید ظرفیت حلالیت آن مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین در این تحقیق ابتدا میزان حلالیت فنانترن و کادمیوم به وسیله سورفکتانت Tween 80 و EDTA بررسی شد. به منظور انجام آزمایش، حلالیت ۲۰ میلی لیتر از محلول

$$N = 2(K)(K - 1) + C_0 \quad (1)$$

که در آن N تعداد نمونه، K تعداد فاکتورهای مورد بررسی و C_0 تعداد نقطه مرکزی آزمایشات است. در مطالعه حاضر به منظور ارزیابی اثرات متقابل پارامترهای بهره‌برداری بر روی کارایی جداسازی فنانتین و کادمیوم تاثیر ۳ فاکتور، غلظت سورفکتانت (mg/L)، نسبت محلول سورفکتانت به خاک (L/S) و زمان شستشو (h) بررسی شد. دامنه پارامترهای بهره‌برداری براساس بررسی متون انتخاب گردید (جدول ۲). ۱۷ آزمایش برای هر آلاینده که در مجموع ۳۴ آزمایش می‌باشد با توجه به تعداد متغیرها، در سه سطح با پنج نقطه مرکزی طراحی شد.

HPLC مدل CECIL 4100 با مشخصات ستون آنالیز 4.1 $\text{C}_{18} \times 250 \text{ mm ID}$ ، سرعت جریان 1 mL/min ، حجم تزریق $20 \mu\text{L}$ ، حلال متانول/آب (۹۰/۱۰) و طول موج دکتور 220 nm تعیین گردید.

طراحی آزمایش با روش BBD:

بهینه‌سازی مدل و یافتن تعداد و مقدار بهینه متغیرها در فرایند جداسازی فنانتین و کادمیوم و آنالیز واریانس داده‌های بدست آمده پس از انجام فرایند، از طرح استاندارد آماری طراحی باکس‌بنکن (BBD) با حداقل تعداد آزمایش‌ها طراحی در سه سطح به همراه RSM (Response Surface Methodology) به وسیله نرم‌افزار V.10 Design-Expert استفاده شد. معادله ۱ محاسبه تعداد مراحل آزمایش‌ها در روش BBD را نشان می‌دهد.

جدول ۲- محدوده متغیرهای بهینه‌سازی با کاربرد BBD

Table 2. The range of optimization variables with application BBD

سطوح			واحد	نشانه	متغیر
-۱	۰	+۱			
۱۰۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰	mg/L	X ₁	غلظت سورفکتانت
۱۰	۲۰	۳۰	ml/g	X ₂	L/S
۲	۱۲	۲۴	H	X ₃	زمان شستشو

نتایج آزمایش‌ها شستشوی خاک (SW)

در آنالیز داده‌ها، جهت ارزیابی طرح‌مدل و معنی‌دار بودن آن از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده گردید. اثرات متقابل هریک از متغیرها و همچنین برهم‌کنش آن‌ها با استفاده از آنالیز واریانس داده‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. شرایط تجربی و نتایج حاصل از جداسازی فنانتین و کادمیوم با فرایند شستشوی خاک با توجه به روش BBD در معادله ۲ آمده است.

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

با به کارگیری روش BBD معادله ۳ (a و b) که نشان‌دهنده ارتباط درصد عملکرد فرایند جداسازی فنانتین (a) و کادمیوم (b) و متغیرهای آزمایش به صورت واقعی است، بدست آمد:

$$R_a = -2.53534 + 0.023101 * \text{Tween 80} - 0.79120 * \text{L/S} + 1.39288 * \text{Time} - 1.47073E-004 * \text{Tween 80} * \text{L/S} - 8.94167E-004 * \text{Tween 80} * \text{Time} - 9.07709E-003 * \text{L/S} * \text{Time} + 5.31767E-006 * \text{Tween 80}^2 + 0.046588 * \text{L/S}^2 - 7.12784E-003 * \text{Time}^2 \quad (3a)$$

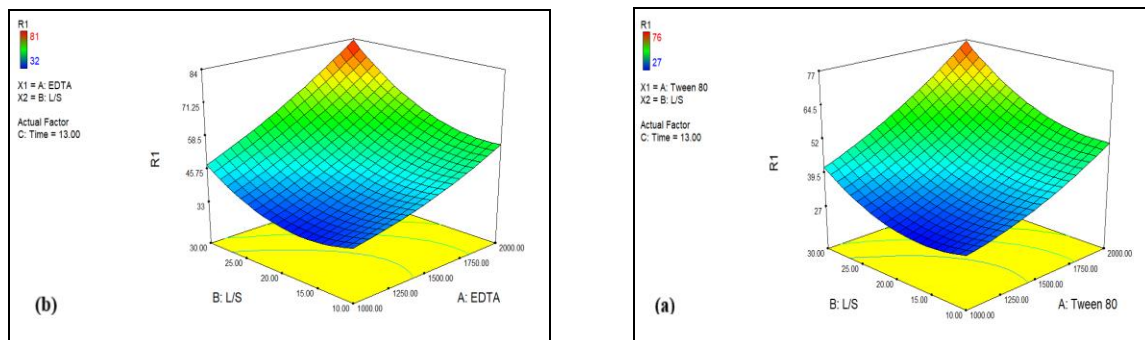
$$R_b = +0.88934 + 0.026920 * \text{EDTA} - 1.27134 * \text{L/S} + 1.94667 * \text{Time} + 1.65793E-005 * \text{EDTA} * \text{L/S} - 9.15954E-004 * \text{EDTA} * \text{Time} - 0.013679 * \text{L/S} * \text{Time} + 2.83232E-006 * \text{EDTA}^2 + 0.054915 * \text{L/S}^2 - 0.019459 * \text{Time}^2 \quad (3b)$$

یافته‌ها و بحث

بررسی اثرات متقابل غلظت TW و ED با L/S بر کارایی فرایند SW

برهم‌کنش دو متغیر TW و ED با L/S بر کارایی جداسازی فنانترون و کادمیوم در نمودار ۲ (a و b) مشاهده می‌شود. مطابق شکل نتایج بیانگر این است که با افزایش نسبت محلول - سورفکتانت به خاک (L/S) و افزایش غلظت Tween 80، کارایی فرایند روندی افزایشی خواهد داشت. به گونه‌ای که با افزایش L/S به ۳۰ (ml/g) و غلظت سورفکتانت با مقدار بیش از ۱۵۰۰ mg/L کارایی فرایند در جداسازی فنانترون و کادمیوم بترتیب به بیش از ۵۵٪ و ۶۸٪ می‌رسد. با توجه به نتایج آنالیز واریانس مشخص است که تاثیر متقابل دو متغیر غلظت - سورفکتانت و نسبت حجم محلول سورفکتانت به خاک (L/S) بسیار معنی‌دار می‌باشد. افزایش همزمان این دو متغیر، باعث افزایش بیشتر مقدار سورفکتانت در سیستم و در نتیجه افزایش حلالیت و جذب فنانترون و کادمیوم از خاک می‌شود. به طوری که با افزایش تنها یک عامل، کارایی حذف خیلی کمتر خواهد بود. سورفکتانت‌ها به عنوان عامل موثر جهت افزایش حلالیت و حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۳). در این مطالعه تاثیر غلظت سورفکتانت Tween 80 و EDTA در محدوده ۱۰۰۰-۲۰۰۰ mg/L که بسیار بیشتر از CMC این سورفکتانت در محیط‌های محلول است، بررسی شد. در آزمایش‌ها تحقیق حاضر با غلظت سورفکتانت ۱۰۰۰ mg/L براساس نسبت محلول سورفکتانت به خاک (L/S) از ۱۰ تا ۳۰ تنها کمتر از ۲۰٪ استخراج فنانترون

و کادمیوم از فاز خاکی به دست آمد. کارایی واجذب فنانترون و کادمیوم با افزودن محلول سورفکتانت به ۱۵۰۰ mg/L براساس نسبت محلول سورفکتانت به خاک، ۲۸٪ برای فنانترون و ۳۲٪ برای کادمیوم به دست آمد و در نهایت با غلظت ۲۰۰۰ mg/L بالاترین میزان L/S، ۷۶٪ فنانترون و ۸۱٪ کادمیوم از خاک استخراج گردید. در نتیجه افزایش غلظت سورفکتانت افزایش کارایی جداسازی فنانترون و کادمیوم را در پی داشته است. افزایش آب‌گریزی به دلیل جذب سورفکتانت به خاک دلیل تمایل PAHs به جذب بر روی محیط خاک نسبت به واجذب شدن به فاز محلول می‌باشد (۱۳). David Voglar و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه خود در زمینه استفاده از فرایند شستشوی خاک‌های کشاورزی آلوده به فلزات سنگین سرب و کادمیوم با استفاده از سورفکتانت EDTA، کارایی حذف سرب و کادمیوم از فاز خاکی با غلظت ۱۲۰ mMol در مدت زمان ۲ ساعت را، ۷۹٪ و ۸۸٪ گزارش دادند که با مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۴). مولکول‌های سورفکتانت شامل هر دو بخش (سر) آب‌دوست و (دنباله) آب‌گریز می‌باشند، که می‌توانند در غلظت‌های بالا توده‌های میسل را در محلول‌های آبی تشکیل دهند. در محلول، غلظتی که در آن اولین میسل ظاهر می‌گردد، غلظت بحرانی میسل CMC نامیده می‌شود (۲۰). با تجمع فنانترون و کادمیوم در هسته‌های آب‌گریز میسل‌های سورفکتانت Tween 80 و EDTA و کاهش تنش سطحی، میزان حلالیت در سیستم‌های آبی - خاکی افزایش می‌یابد و انتقال آن‌ها از خاک به فاز مایع تسهیل می‌شود (۱۳، ۲۰).



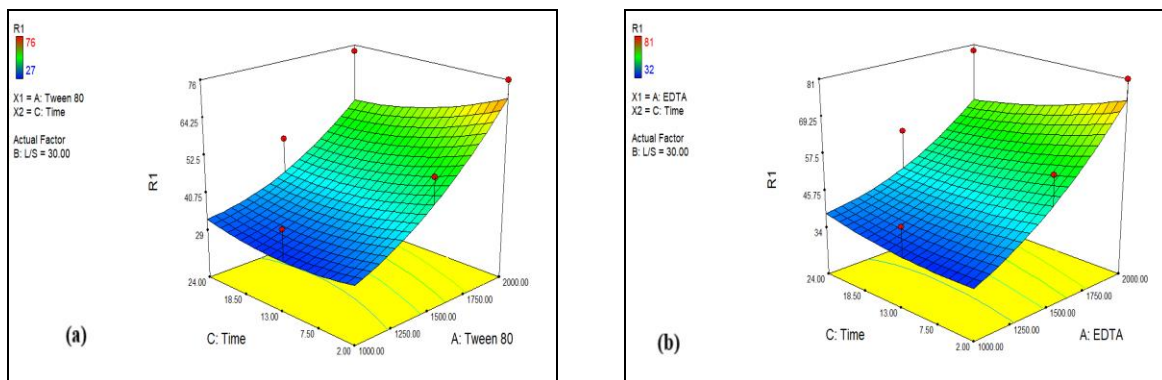
شکل ۲- نمودار سطحی سه بعدی کارایی جداسازی فنانترن و کادمیوم (b و a) به عنوان تابعی از TW و ED با L/S
Figure 2. 3D surface chart the efficiency of the separation of phenanthrene & cadmium (a & b) as a function of TW & ED with L/S

آنجا که سورفکتانت‌های شیمیایی خصوصیات افزایش حلالیت و کاهش کشش سطحی ترکیبات نفتی را دارا می‌باشند، برای احیای نفت از لجن کف تانکرهای نفتی و تسهیلات نقل و انتقال نفت‌سنگین از طریق خط لوله‌ها کاربردهای بسیاری دارند (۲۳). با گذشت زمان مقدار قابل توجهی از سورفکتانت جذب خاک می‌شود، که باعث کاهش تاثیر سورفکتانت می‌گردد. زیرا مقدار سورفکتانت برای حلالیت آلاینده کاهش می‌یابد. به علاوه جذب سورفکتانت آب‌گریزی خاک را افزایش می‌دهد، در نتیجه مواد آلی حل شده دوباره جذب خاک خواهند شد (۲۰، ۲۱). نتایج آنالیز واریانس حاکی از آن است که یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر در کارایی فرایند جداسازی، زمانشستشو می‌باشد ($P < 0.05$). نمودارهای ۲ و ۳ تاثیر متقابل زمان شستشو با دیگر متغیرها را نشان می‌دهد. نمودار بیان می‌دارد که افزایش زمان شستشو در بازه ۲ ساعت تا ۲۴ ساعت، تغییر محسوسی در کارایی فرایند ایجاد نمی‌کند. در نتیجه جهت صرفه‌جویی در هزینه و انرژی، زمان ۲ ساعت به عنوان زمان شستشوی بهینه در نظر گرفته شد.

بررسی اثرات متقابل غلظت TW و ED با Time بر

کارایی فرایند SW

نمودار ۳ (a و b) به بررسی تاثیر متقابل دو فاکتور غلظت TW و ED با Time بر کارایی جداسازی فنانترن و کادمیوم می‌پردازد. با توجه به نمودار با افزایش غلظت Tween 80 افزایش کارایی فرایند را خواهیم داشت. به طوری که در زمان ۲ ساعت با بالاترین مقدار غلظت Tween 80 (2000 mg/L) و همچنین در زمان ۲۴ ساعت با همان غلظت سورفکتانت کارایی فرایند شستشوی خاک برای فنانترن ۶۹٪ و ۷۶٪ و برای کادمیوم ۷۸٪ و ۸۱٪ به دست آمد. در نتیجه برای صرفه‌جویی در زمان، انرژی و هزینه می‌توان حداقل زمان ۲ ساعت را برای هر دو آلاینده در نظر گرفت. در غلظت‌های کم، سورفکتانت‌ها به صورت مولکول‌های مجزا در محلول حضور دارند. این مونومرها می‌توانند در سطوح بینابینی هوا-آب و آب-آب تجمع یابند و باعث کاهش همزمان تنش سطحی و بین سطحی شوند. در طی افزایش غلظت سورفکتانت، مولکول‌های سورفکتانت به یکدیگر می‌پیوندند و میسل‌ها را تشکیل می‌دهند (۱۳، ۲۱). از

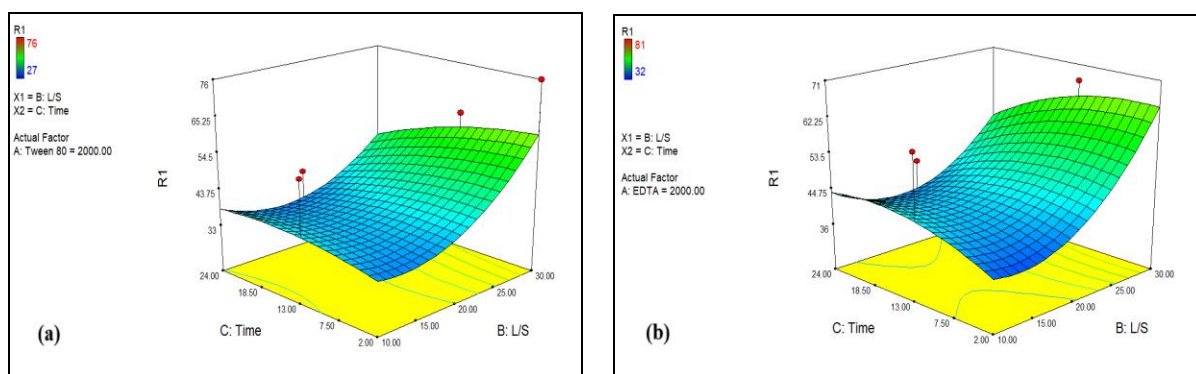


شکل ۳- نمودار سطحی سه بعدی کارایی جداسازی فنانترن و کادمیوم (b) و (a) به عنوان تابعی از ED و TW با Time
Figure 3. 3D surface chart the efficiency of the separation of phenanthrene & cadmium (a & b) as a function of TW & ED with Time

سورفکتانت به خاک ۲۰ و ۳۰ ml/g به ترتیب ۵۱٪ و ۷۶٪ برای فنانترن، ۶۳٪ و ۸۱٪ برای کادمیوم به دست آمد. تفاوت درصد کارایی فرایند شستشوی خاک در بازه های زمانی مورد نظر ناچیز بود، در نتیجه حداقل زمان شستشو به عنوان زمان شستشو بهینه در نظر گرفته شد. Peng و همکاران (۲۰۱۱) به بررسی حذف PAHs در یک پروژه پاک‌سازی خاک با استفاده از روش شستشوی خاک توسط سورفکتانت‌های غیریونی پرداختند. ۶ فاکتور تاثیرگذار شامل سرعت اختلاط، زمان-شستشو، غلظت سورفکتانت، نسبت محلول سورفکتانت به خاک، دما و زمان اختلاط را در بررسی خود در نظر گرفتند. چهار فاکتور اول کارایی حذف PAHs را افزایش دادند، در صورتی که دما و زمان اختلاط، تاثیر قابل توجهی روی کارایی حذف نداشتند (۱۳، ۲۲). مطالعه انجام شده به وسیله Voglar D و همکاران (۲۰۱۳) شستشوی خاک آلوده به ترکیباتی چون سرب و کادمیوم با غلظت اولیه حدودا ۳۲۰۰ mg/kg و ۲۱ mg/kg و با استفاده از سورفکتانت EDTA با غلظت ۲۵۰۰ mg/L و نسبت‌های محلول سورفکتانت به خاک از ۱ ml/g تا ۱۰ ml/g ۲۰ بررسی شد. آن‌ها نیز نشان دادند که با افزایش L/S از ۱ ml/g تا ۱۰ ml/g میزان حذف سرب و کادمیوم از صفر تا حدود ۶۴٪ و ۷۱٪ افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر L/S تا ۲۰ ml/g میزان واجذب به آرامی تا ۶۹٪ و ۷۶٪ افزایش می‌یابد (۲۴).

بررسی اثرات متقابل نسبت L/S و Time بر کارایی فرایند SW

در نمودار ۴ (a و b) تاثیر متقابل دو پارامتر L/S و Time در جداسازی فنانترن و کادمیوم مشاهده می‌شود. مطابق نمودار، پایین‌ترین میزان برهم کنش متغیرها در کارایی فرایند مربوط به دو پارامتر L/S و Time می‌باشد. افزایش زمان تماس و افزایش نسبت محلول سورفکتانت به محلول، کارایی فرایند را بالا می‌برد. افزایش زمان تاثیر قابل توجهی بر کارایی جداسازی نداشت. کارایی فرایند شستشوی خاک به بیش از ۴۸٪ و ۵۹٪ بالاترین میزان L/S در زمان‌های ۲ ساعت تا ۲۴ ساعت برای فنانترن و کادمیوم، مشاهده شد. نسبت حجم محلول-سورفکتانت به خاک (L/S) دیگر فاکتور معنی‌دار بر کارایی واجذب فنانترن و کادمیوم از خاک می‌باشد. در بررسی Peng و همکارانش (۲۰۱۱) تاثیر معنی‌دار افزایش نسبت حجم محلول سورفکتانت به خاک در افزایش استخراج PAHs از خاک مشاهده شد (۱۳). در صورتی که غلظت سورفکتانت ۱۰۰۰ mg/L و L/S برابر با ۱۰ ml/g می‌باشد، میزان واجذب فنانترن و کادمیوم تنها ۲۰٪ و ۲۵٪ به دست آمد. با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۲۰۰۰ mg/L و ثابت در نظر گرفتن نسبت محلول سورفکتانت به خاک برابر (v/w) (۱۰ ml/g) کارایی حذف فنانترن و کادمیوم تنها ۳۵٪ و ۴۹٪ به دست آمد. میانگین درصد واجذب در آزمایشات با غلظت حداکثری سورفکتانت ۲۰۰۰ mg/L و نسبت محلول-



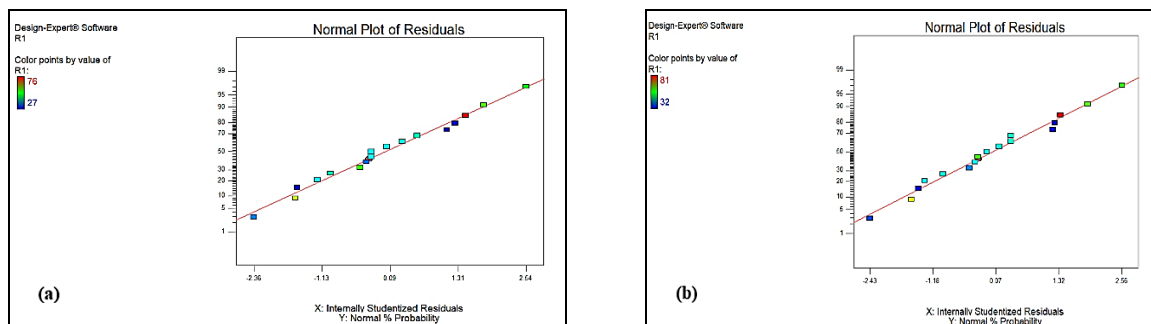
شکل ۴- نمودار سطحی سه بعدی کارایی جداسازی فنانترن و کادمیوم (b) و (a) به عنوان تابعی از L/S و Time

Figure 4. 3D surface chart the efficiency of the separation of phenanthrene & cadmium (a & b) as a function of L/S & Time

اثربخشی مدل آماری

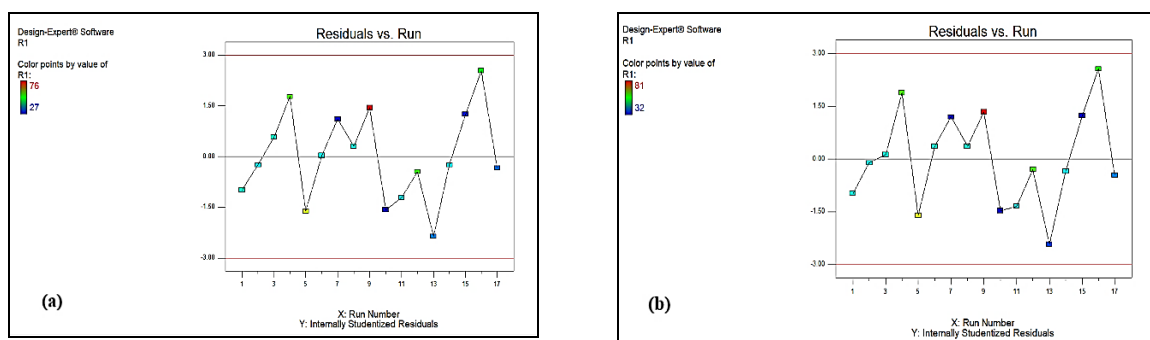
اثرات متغیرهای مستقل بر پاسخ به وسیله آزمون ANOVA محاسبه شد. با توجه به آنالیز واریانس داده‌ها بالای F-value مقدار کم خطای نمونه و تطابق بالای مدل را نشان می‌دهد. برای کنترل میزان تاثیر متقابل و اهمیت هر یک از متغیرهای مستقل مورد بررسی، F-value و P-value مدنظر قرار گرفتند. میزان F-value بالا اثر بالای پارامتر را نشان می‌دهد (۱۶). در واقع هرچه P-value کمتر باشد و F-value بیشتر، ضریب مرتبط با آن فاکتور یا متغیر مستقل تاثیرگذارتر بوده و دارای اهمیت بیشتری است. مقادیر مدل F-value و P-value در داده‌های آماری آنالیز واریانس فرایند شستشوی خاک (SW) برای فنانترن ۱۸/۷۵ و $p < 0.0001$ و کادمیوم ۱۷/۳۵ و $p < 0.0001$ به دست آمد که نشان می‌دهد مدل BBD از لحاظ آماری معنی‌دار می‌باشد و می‌تواند برای اهداف مورد نظر استفاده شود. نتایج آنالیز واریانس، غلظت سورفکتانت، را مؤثرترین پارامتر در جداسازی فنانترن و کادمیوم در محدوده مورد مطالعه نشان می‌دهد. نقش این متغیر در کارایی فرایند معنادار بوده است. برهمین اساس $p < 0.0001$ و F-value برابر $74/93$ و $65/32$ به ترتیب برای فنانترن و کادمیوم که مربوط به غلظت سورفکتانت می‌باشد، بدست آمد که نشان می‌دهد مدل خطی انتخاب شده بسیار معنی‌دار بوده و می‌تواند واجذب فنانترن و کادمیوم را از خاک در محدوده آزمایش شده پیش‌بینی نمود. فاکتور نسبت محلول سورفکتانت به خاک نیز با

F-value برابر $39/25$ برای فنانترن و $38/76$ برای کادمیوم، دیگر عامل معنی‌دار با $p < 0.0001$ بود. نتایج حاصل از آزمایش‌ها، مقادیر نرمال بودن نمونه‌ها و ضرایب برای محاسبه باقی‌مانده‌ها را در نمودارهای ۴ و ۵ نشان می‌دهد. نمودار شماره ۵ احتمال نرمال بودن (normal probability) توزیع باقی‌مانده‌ها را عنوان می‌کند. نتایج موید آن است که توزیع باقی‌مانده‌ها برای هر دو آلاینده فنانترن (a) و کادمیوم (b)، به صورت نرمال می‌باشد. در نمودار شماره ۴ (a و b) به طوری که توزیع باقی‌مانده‌ها روند سینوسی نداشته و به صورت خطوط شکسته ترسیم شود. احتمال نرمال بودن باقی‌مانده‌ها مورد قبول است. در واقع نمودار، پراکندگی باقی‌مانده‌ها نسبت به زمان جمع‌آوری داده‌ها جهت بررسی مستقل بودن بین داده‌های باقی‌مانده را نشان می‌دهد. نمودار ۶ (a و b) درصد نرمال بودن باقی‌مانده‌ها را بیان می‌دارد. خط میانی در نمودار ۵ به صورت P-P نیمساز ربع اول، مقادیر مورد انتظار در توزیع نرمال داده‌ها می‌باشد. مطابق شکل نقطه‌های رنگی، باقی‌مانده‌ها هستند که در صورت نزدیکی این نقطه‌های رنگی به خط میانی، نرمال بودن باقی‌مانده‌ها مورد تایید است. لذا با توجه به آنالیزهای صورت گرفته بر روی نمودارهای ۴ و ۵ و مورد تایید شدن فرض‌های مورد انتظار، مدل BBD انتخاب شده برای آنالیز داده‌های مورد نظر در فرایند شستشوی خاک به کمک سورفکتانت، مناسب می‌باشد.



شکل ۵- نمودار نرمال بودن نمونه‌های فنانترن (a) و کادمیوم (b) در هر آزمایش با روش BBD

Figure 5. The chart of the normalization of phenanthrene (a) & cadmium (b) in each experiment with the method BBD



شکل ۶- نمودار باقیمانده‌ها برای محاسبه درصد جداسازی فنانترن (a) و کادمیوم (b) با روش BBD

Figure 6. Residuals chart for calculating the percentage of separation phenanthrene (a) & cadmium (b) by the method BBD

نتیجه‌گیری

فرایند در جداسازی فنانترن و کادمیوم بترتیب ۷۶٪ و ۸۱٪ حاصل شد. با توجه به کارایی فرایند در بازه‌های زمانی موردنظر، افزایش زمان شستشو تا ۲۴ ساعت افزایش محسوسی را در کارایی فرایند در پی نداشت. به گونه‌ای که در پایان ۲۴ ساعت، کارایی در جداسازی فنانترن و کادمیوم بترتیب ۶۹٪ و ۷۸٪ بدست آمد. لذا زمان ۲ ساعت به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

قدردانی

پژوهش حاضر با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شده است. نویسندگان این مقاله از این معاونت به دلیل مساعدت در انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌نمایند.

این پژوهش نشان داد استفاده از مدل طرح‌آماري BBD به همراه RSM جهت بهینه‌سازی بهترین شرایط بهره‌برداری در راستای جداسازی حداکثری PAHs (فنانترن) و فلزسنگین کادمیوم به کمک فرایند فیزیکوشیمیایی شستشوی خاک (SW) مناسب می‌باشد. این تحقیق با هدف تأثیر متقابل پارامترهای اصلی فرایند چون غلظت سورفکتانت (Tween 80 و EDTA)، نسبت محلول سورفکتانت به خاک (L/S) و زمان شستشو بر کارایی فرایند شستشوی خاک با روش طراحی باکس‌بنکن بررسی گردید. در بین پارامترهای موثر بر فرایند، غلظت سورفکتانت برای هر دو آلاینده با کمترین P-value، تأثیرگذارترین پارامتر بود. مطابق با نتایج بهینه‌سازی، غلظت سورفکتانت‌های Tween 80 و EDTA هر کدام جداگانه ۲۰۰۰ mg/L (نسبت محلول سورفکتانت به خاک) L/S، با ۳۰ ml/g (v/w)، با زمان شستشوی ۲ ساعت، بالاترین کارایی

7. Diaz M., Mora V., Pedrozo F., Nichela D., Baffico G, 2014, "Evaluation of native acidophilic algae species as potential indicators of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) soil contamination", *Journal of Applied Phycology*, 27(1), 321–5.
8. Jin H., Zhou W., Zhu L, 2013, "Utilizing surfactants to control the sorption, desorption, and biodegradation of phenanthrene in soil-water system", *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(7), 1355–61.
9. Kuppusamy S., Thavamani P., Megharaj M., Venkateswarlu K., Lee YB., Naidu R, 2016, "Pyrosequencing analysis of bacterial diversity in soils contaminated long-term with PAHs and heavy metals: Implications to bioremediation", *Journal of Hazardous Materials*, 317(4), 169-179.
10. Khalladia R., Benhabilesa O., Bentahara F., Moulai-Mostefa N., 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (9) 1179-1184.
11. Lau EV., Gan S., Ng H.K., Poh P.E, 2014, "Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies", *Environmental Pollution*, 184(7), 640-649.
12. Liu S-H., Zeng G-M., Niu Q-U., Liu Y., et al, 2017, "Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: A mini review", *Bioresource Technology*, 224(1), 25-33.
13. Peng S., Wu W., Chen. J, 2011, "Removal of PAHs with surfactant-

Reference

1. Abdel-Shafy HI., Mansour MSM., et al, 2016, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation", *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–23.
2. Aryal M., Kyriakides M., 2013, "Biodegradation and Kinetics of Phenanthrene and Pyrene in the Presence of Nonionic Surfactants by *Arthrobacter* Strain Sphe3", *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(8), 1-10.
3. Bautista LF., Morales G., Sanz R, 2015, "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by laccase from *Trametes versicolor* covalently immobilized on amino-functionalized SBA-15", *Chemosphere*, 136, 273–80.
4. Bourceret A., Cébron A., Tisserant E., et al, 2016, "The Bacterial and Fungal Diversity of an Aged PAH- and Heavy Metal-Contaminated Soil is Affected by Plant Cover and Edaphic Parameters", *Microbial Ecology*. 71(3), 711-724.
5. Chen M., Xu P., Zeng G., et al, 2015, "Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs", *Biotechnol Advance*, 33(6), 745-755.
6. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., et al, 2016, "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review", *Chemical Engineering Journal*, 284(4), 582-598.

19. Strbak L., 2000. In Situ Flushing with Surfactants and Cosolvents, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, report.
20. Trellu C., Ganzenko O., Papirio S., Pechaud Y., Oturan N., et al, 2016, "Combination of anodic oxidation and biological treatment for the removal of phenanthrene and Tween 80 from soil washing solution", Chemical Engineering Journal, 306(8), 588-596.
21. USEPA 1996, "Ultrasonic extraction. Center for environmental research information".
22. U.S. Environmental Protection Agency, Cost and Performance Report for LNAPL Characterization and Remediation, 2005, report.
23. Wu Q., Geng X, 2015, "Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: Implications for dissemination of heavy metals", Science of the Total Environment, 506-507(9), 217-225.
24. Voglar D., Lestan D, 2013, "Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling", Chemosphere, 306(5), 76-82.
25. Zhao G., Wang H., Liu G, 2016, "Electrochemical Determination of Trace Cadmium in Soil by a Bismuth Film/Graphene- β -cyclodextrin-Nafion Composite Modified Electrode", International Journal of Electrochemical Science, 11(7), 1840-1851.
- enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness", Chemosphere, 82(6), 1173-1177.
14. Race M., Marotta R., Fabbicino M., et al, 2016, "Copper and zinc removal from contaminated soils through soil washing process using ethylene-diamine-disuccinic acid as a chelating agent: A modeling investigation", Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 2878-2891.
15. Rodriguez J., García A., Poznyak T., Chairez I, 2017, "Phenanthrene degradation in soil by ozonation: Effect of morphological and physicochemical properties", Chemosphere, 169(1), 53-61.
16. Sayara T., Sarrà M., Sánchez A, 2010, "Optimization and Enhancement of Soil Bioremediation by Composting Using the Experimental Design Technique", Biodegradation, 21(3), 345-356.
17. Shiao B.J.B., Brammer J.M., Sabatini D.A., Harwell J.H., Knox R.C, 2003. Recent Development of Low Concentration Surfactant Flushing for NAPL-Impacted Site Remediation and Pollution Prevention, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water/Prevention, Assessment, and Remediation Twentieth Annual Conference and Exposition, Costa Mesa, CA.
18. Svab M., Kubal M., Müllerova M., Raschman R., 2009. Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology, J. Hazard. Mater., 163 (2) 410-417.