

تأثیر فعالیت میکربی در افزایش راندمان حذف سرب و مواد نفتی از خاکهای آلوده به وسیله فرایند الکتروکیتیک

محمد رضا دوستی^۱، احمد بادکوبی^{۲*}، حسین گنجی دوست^۳، نادر شریعتمداری^۴

۱- دانشجوی دوره دکتری گروه محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استادیار بخش مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد بخش مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۴- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

* تهران، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵

Badkoubi@modares.ac.ir

(دریافت مقاله: فروردین ۱۳۸۳، پذیرش مقاله: اسفند ۱۳۸۳)

چکیده- آلودگی محیطهای اطراف مراکز صنعتی بویژه پالایشگاهها به مواد نفتی و فلزهای سمی یکی از مشکلات مهم زیست محیطی است. در میان روشهای مختلف پاکسازی محیطهای آلوده، الکتروکیتیک روشی مؤثر برای حذف فلزهای سنگین از خاکهای رسی به شمار می رود. با وجود این، تحقیقات نشان می دهد که معضل اصلی در این روش افزایش pH و در نتیجه رسوب کردن فلزها در نزدیکی کاتد است. هدف از این پژوهش، برطرف ساختن مشکلات احیای خاکهای رسی آلوده شده به مواد نفتی و فلزهای سمی است. در این پژوهش روش جدیدی برای حل مشکل فوق پیشنهاد شده که در آن با وارد کردن میکروارگانوسمهای فوق داده شده به درون خاک آلوده به آلایندههای آلی (نفتی) و سرب، تحت فرایند الکتروکیتیک، ضمن تجزیه ترکیبات نفتی و تولید اسیدهای آلی، pH خاک کاهش یافته و سبب جلوگیری از رسوب کردن سرب می شود. در آزمایشها نمونه خاک رسی کائولینیت با غلظت ۵۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب به سرب و TPH آلوده در داخل یک راکتور از جنس پلکسی گلاس متراکم شد. سپس تحت تأثیر جریان برق مستقیم با گرادیان ولتاژ ۱ ولت بر سانتیمتر قرار داده شد. نتایج نشان داد که تلقیح باکتری (حدود 5×10^7 باکتری در هر گرم خاک خشک) علاوه بر ۲۵ تا ۳۵ درصد حذف ترکیبات نفتی، کارایی حذف سرب را نیز به میزان ۲۵ تا ۴۰ درصد نسبت به نمونه شاهد، افزایش داده است.

کلید واژگان: احیای خاکهای آلوده، الکتروکیتیک، فعالیت میکربی، سرب، هیدروکربنهای نفتی.

۱- مقدمه

۱-۱- سرب و ترکیبات نفتی به عنوان دو

آلاینده مهم

حضور توأم سرب و ترکیبات نفتی در خاک آلوده، آثار بسیار مخرب و جبران ناپذیری را بر اکوسیستم تحمیل

می کند. در pH بالا، سرب به نمکهای مختلفی مانند سولفاتها، کربناتها و فسفاتها تبدیل می شود که در خاک رسوب می کند. آلایندههای نفتی به صورت طبیعی به سختی تجزیه شده و برای مدتهایی طولانی در محیط باقی می ماند. این پدیده عمدتاً در مجاورت پالایشگاهها،

در طی این مکانیسمها جریان آب الکترواسمزی و نیز کاتیونها و ذرات با بار مثبت به سمت کاتد و آنیونها و ذرات با بار منفی به سمت آند حرکت می‌کنند. این روش در خاکهای با نفوذپذیری کم، نظیر رس کارایی بهتری دارد [۴،۳].

پدیده الکتروکیتیک نخستین بار در سال ۱۸۰۸ به وسیله رتوس کشف شد. این فرایند در سال ۱۹۷۰ در اتحاد جماهیر شوروی سابق برای تغلیظ فلزهای معدنی در خاکهای اعماق معدن به کار رفت، اما هنوز به عنوان روشی برای تصفیه شناخته شده نبود [۵]. از اواسط ۱۹۸۰ کارایی این روش برای جداسازی فلزها از خاک معلوم شد اما اولین کاربرد موفقیت‌آمیز آن برای احیای خاک در سال ۱۹۸۶ در کشور هلند بود. از آن پس مؤثر بودن این روش در موارد متعددی بررسی شده است [۶].

در سالهای اخیر مطالعات زیادی در مقیاس آزمایشگاهی و میدانی، کارایی روش الکتروکیتیک را برای حذف آلاینده‌های مختلف از خاک نشان داده است. در این مطالعات کارایی حذف برای سرب در محدوده ۷۵ تا ۹۵ درصد [۷-۱۰] و برای کادمیم ۹۰ تا ۹۵ درصد [۱۱،۱۲] گزارش شده است. همچنین حذف مس، آرسنیک، کروم، سزیم، نیکل و استرونیوم [۱۳-۱۵] و ترکیبات آلی نظیر فنانتین، فنول و ترکیبات BTEX [۱۶،۱۷] و بالاخره کنترل رادیونوکلوئیدها [۱۸] از خاک آلوده به وسیله این روش تأیید شده است.

برخی مطالعات نیز به بررسی عملکرد باکتریها در سیستم الکتروکیتیک پرداخته‌اند. به عنوان مثال در یکی از این تحقیقات، استفاده از میکروارگانیسم‌ها برای حذف TCE موجب افزایش کارایی فرایند الکتروکیتیک از ۳۸٪ به ۶۹٪ شده است [۱۹]. تحقیقات همچنین نشان می‌دهد که باکتریها با ترشح پلیمرهایی که شامل گروه‌های قابل یونیزه شدن هستند، دارای سطح آفوتر می‌شوند به صورتی که در pH خنثی و بالا دارای بار منفی و در pH پایین دارای بار مثبت می‌شوند [۲۰]. همچنین هر چه pH

صنایع پتروشیمی و برخی صنایع نظیر باتری‌سازی روی می‌دهد.

به منظور حذف آلودگی از خاکهای آلوده، تاکنون روشهای متعددی ارائه شده است که بیش از نیمی از آنها از نوع فرایندهای درجا^۱ هستند. این روشها که علاوه بر صرفه جویی اقتصادی، از انتشار آلودگی نیز پیشگیری می‌کنند عبارتند از [۱]:

- احیای الکتروکیتیک
- احیای بیولوژیکی
- خاکشویی
- جامدسازی/ تثبیت

در حال حاضر با توجه به سهولت و سرعت بالای احیای الکتروکیتیک، سهم عمده‌ای از تحقیقات به این روش اختصاص یافته و از سوی دیگر به علت کارایی محدود این روش برای ترکیبات آلی نفتی، مطالعات جدید در مورد این ترکیبات، بیشتر بر روی احیای بیولوژیکی متمرکز شده است. با وجود این به علت ناهمگون بودن ماهیت آلاینده‌های فوق تا کنون هیچ روشی برای حذف توأم این آلاینده‌ها مطرح نشده است. در این تحقیق سعی بر آن است که روش جدیدی برای حذف توأم این آلاینده‌ها ارائه شود.

۱-۲- فرایند الکتروکیتیک^۲

فرایند الکتروکیتیک عبارتست از ایجاد میدان الکتریکی در خاک که با قراردادن ۲ رشته الکتروود درون خاک آلوده (یک رشته آند و یک رشته کاتد) و عبور جریان مستقیم با شدت کم از آنها، آلاینده‌ها در طی دو مکانیسم اصلی زیر به سمت الکتروودها حرکت می‌کنند [۲،۳]:

- انتقال یونها و ذرات باردار^۳

- انتقال آب میان حفره ای خاک^۴

1. In situ
2. Electrokinetic Remediation (ER)
3. Electromigration and Electrophoresis
4. Electroosmosis

- افزودن مواد اسیدی و اسیدهای ضعیف به خاک [۲۶]؛
- افزودن مواد شیمیایی مختلف به الکترولیت اطراف الکترودها [۲۷]؛
- استفاده از غشاهای انتخاب کننده کاتیونها، بین الکترود و خاک [۲۸]؛
- سیرکولاسیون الکترولیت‌های آند و کاتد [۲۹]؛
- خاکشویی اطراف کاتد [۳۰].

این روشها علاوه بر داشتن هزینه بالا، به کاربری و کنترل بسیار دقیقی نیاز دارند. لذا در این تحقیق برای یافتن روشی جدید، استفاده از سیستمهای بیولوژیکی مد نظر قرار گرفت. رجوع به خصوصیات میکروارگانیسم‌هایی نظیر باکتریها نشان می‌دهد که این موجودات چنانچه به صورت بی‌هوازی فعالیت کنند، می‌توانند ضمن تجزیه مواد آلی، به‌وسیله تخمیر اسیدی، محیط را اسیدی کنند. اسیدهای تولید شده از این باکتریها می‌توانند برای کنترل pH در فرایند الکتروکیتیک به کار روند.

موضوع اصلی این تحقیق، تلفیق فرایندهای الکتروکیتیک و احیای بیولوژیکی^۲ است تا بتوان از یک سو ذرات آلاینده‌های نفتی (TPHs)^۳ را به‌وسیله فعالیت باکتریها، ابتدا از سطح خاک جدا کرده و به‌صورت محلول درآورد و ضمن تقلیل pH خاک، آن را تجزیه کرد و از سوی دیگر از طریق انحلال مجدد بخشی از رسوبات فلز سرب در خاک مجاور کاتد، آن را با کارایی بالاتری حذف کرد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مصرفی

نفت خام از پالایشگاه تهران تهیه شد. رس کائولینیت به‌عنوان نمونه خاک مصرفی و سایر مواد شیمیایی مصرفی در این تحقیق نظیر اسید استیک، نترات سرب، دی کلرومتان و همچنین مواد و ترکیبات لازم برای تهیه مواد

بالاتر رود، بار منفی باکتریها بیشتر شده و در نتیجه حرکت آنها به سمت قطب مخالف (آند) نیز افزایش می‌یابد [۲۱]. علاوه بر این مطالعات نشان می‌دهد باکتریهایی که توانایی تجزیه ترکیبات نفتی را دارند، قادرند از خود انواعی از شوینده‌های زیستی^۱ را تولید کنند که موجب حل شدن هیدروکربنها در آب و در نهایت سبب حرکت آنها همراه با جریان آب شود [۲۳، ۲۲]. این باکتریها در شرایط بی‌هوازی، در مدت ۵۰ روز، حدود ۱۵ تا ۲۵ درصد و در شرایط هوازی در مدت ۱۰ روز، حدود ۲۰ تا ۹۵ درصد از ترکیبات مختلف نفتی را تجزیه کرده‌اند [۲۲]. شوینده‌های زیستی همچنین توانایی انحلال مجدد رسوبات فلزی را داشته و حتی برای بازیافت فلزها نیز کاربرد یافته‌اند [۲۵، ۲۴].

۱-۳- محدودیت الکتروکیتیک

محدودیت اصلی روش الکتروکیتیک، بالا رفتن pH در خاک نزدیک به کاتد و به دنبال آن رسوب کردن فلزها در این محدوده است. این پدیده زمانی آغاز می‌شود که مقدار زیادی یون OH^- در کاتد تولید شده و محیط اطراف کاتد بشدت قلیایی می‌شود. از طرفی با تولید یون H^+ در اطراف آند، pH محدوده آند نیز بشدت تقلیل می‌یابد. معمولاً در این حالت گرادیان pH شدیدی بین دو الکترود ایجاد می‌شود (pH در خاک مجاور آند به حدود ۲ کاهش و در نزدیک کاتد تا حدود ۱۲ افزایش می‌یابد).

زمانی که آلاینده‌های فلزی نظیر سرب به سمت کاتد در حرکتند با برخورد به جبهه بازی، در مجاورت کاتد، به صورت رسوبات نامحلول در آمده و از حرکت به سمت این الکترود باز می‌مانند. بعکس زمانی که جبهه اسیدی به سمت کاتد حرکت می‌کند باعث واچذبی فلزهای سنگین و انحلال رسوبات فلزی می‌شود [۲-۱۲]. روشهایی که در مطالعات اخیر برای تنظیم pH در خاک تحت فرایند الکتروکیتیک بررسی شده‌اند عبارتند از:

2. Bioremediation (BR)

3. Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs)

1. Biosurfactants

جدول ۱ مشخصات خاک کائولینیت استفاده شده

حد روانی و حد خمیری خاک	۵۳ و ۲۴ درصد
pH خاک	۶/۷
بیشینه چگالی خشک	۱/۵۲ گرم بر سانتیمتر مکعب
رطوبت بهینه	۲۵/۶۶ درصد
تخلخل نمونه	۳۷ درصد
ضریب نفوذ پذیری	۶-۱۰ × ۹ سانتیمتر بر ثانیه
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	۲/۲ میلی اکی والان بر صد گرم
سطح ویژه	۲۸ متر مربع بر گرم

۲-۴- تهیه نمونه خاک آلوده

خاک رس کائولینیت به صورت مصنوعی به سرب و هیدروکربنهای نفتی آلوده شد. برای این کار ابتدا با جریان ملایم هوا خشک شد و سپس ۳ لیتر از محلول آبی نیترات سرب آزمایشگاهی (با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) یا ۳۰۰ میلی لیتر محلول نفت خام و استن با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر (یا هر دو آلاینده) به ۲/۵ کیلوگرم خاک خشک شده افزوده شد. مواد فوق به وسیله همزن صفحه‌ای^۵ با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت مخلوط شد. سپس رطوبت دوغاب حاصل به وسیله جریان ملایم هوا تا حدود رطوبت بهینه برای تراکم خاک، کاهش داده شد. خاک مورد نیاز برای نمونه‌های میکربی نیز به وسیله مخلوطی از مواد مغذی و میکروارگانیزم وفق داده شده، تلقیح شد [۷].

برای ایجاد تراکم ثابت خاک برای کلیه آزمایشها، وزن معینی از خاک آماده در لایه‌های نازک درون راکتورها کاملاً متراکم شد. نمونه‌های خاک به مدت ۲۴ ساعت در راکتورها به منظور رسیدن به شرایط تعادل نگهداری شده و در این مدت، مقادیر رطوبت، غلظت سرب و TPH و همچنین جمعیت میکربی (MPN) اندازه‌گیری شد.

۲-۵- مشخصات پایلوت

راکتورهای آزمایشگاهی به شکل مکعب مستطیل با ابعاد داخلی ۴×۴×۲۵/۶ سانتیمتر از جنس پلکسی گلاس به

مغذی مایع^۱ و جامد از محصولات با درجه آزمایشگاهی و از شرکتهای مرک آلمان و های‌مدیا فراهم شد.

۲-۲- میکروارگانیزمها

به منظور دستیابی به محیط کشت غنی از باکتریهای تجزیه‌کننده مواد نفتی، از عمق ۳۰ تا ۴۰ سانتیمتری خاکهای رسی آلوده به ترکیبات نفتی در اطراف پالایشگاه تهران نمونه‌هایی تهیه شد. این خاک به نسبت یک به یک با محلول نوترینت مخلوط و در ظروف شیشه‌ای یک لیتری به مدت ۶۰ روز در شرایط بی‌هوازی نگهداری شد. برای تکثیر باکتریها، مایع سطحی مخلوط فوق در ظروف حاوی محیط کشت جامد (نوترینت آگار) تلقیح و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

۲-۳- مشخصات نمونه‌های خاک

در این تحقیق از کائولن معدنی (فاقد مواد آلی) حاوی صد درصد کائولینیت که ۸۵٪ از دانه‌های آن قطر کمتر از ۲ میکرون دارد، استفاده شد. ابتدا تجزیه زیر برای تعیین مشخصات خاک بر روی آن انجام شد:

(۱) pH به وسیله روش 9045, SW-846, US.EPA

(۲) چگالی به وسیله روش ASTM D584-8

(۳) ظرفیت تبادل کاتیونی^۲ به وسیله روش 9081, SW-

846, U.S.EPA

(۴) سطح ویژه^۳ به وسیله سیستم اندازه‌گیری سطح ویژه؛

(۵) حدود آتربرگ به وسیله روش ASTM D2487

مشخصات خاک کائولینیت مصرفی در جدول ۱ آورده شده است.

1. Nutrient solution (g/l): Na₂CO₃, 0.1; CaCl₂.6H₂O, 0.01; MnSO₄.7H₂O, 0.02; FeSO₄, 0.01; Na₂SO₄, 1.5; KH₂PO₄, 1.0; MgSO₄.7H₂O, 0.02; NH₄Cl, 2.0; NaCl, 1.0 at pH 7.0.

2. Cation Exchange Capacity (CEC)

3. Surface Area

4. Micrometric S.A. analyzer

5. Horizontally rotary shaker

هر قطعه پس از همگن سازی، به صورت مجزا نمونه گیری و تجزیه شد.

۲-۶-۱- اندازه گیری غلظت سرب

برای استخراج سرب از خاک، بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست امریکا [۳۲]، ۱۰ گرم از خاک با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک به مدت یک ساعت در سرعت ۱۲۰ تا ۱۸۰ دور در دقیقه مخلوط شد. دوغاب حاصل سپس به وسیله کاغذ فیلتر واتمن شماره ۴۲ صاف شد. مایع صاف شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Philips PU9100 برای تعیین غلظت سرب تحلیل شد.

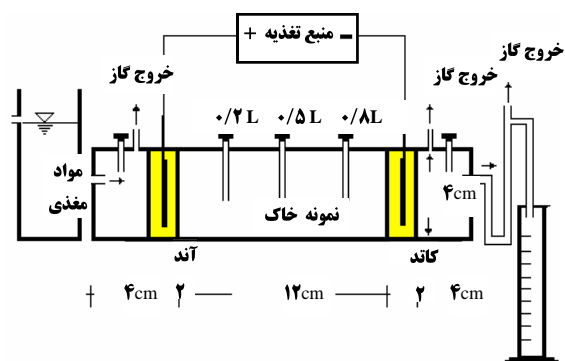
۲-۶-۲- اندازه گیری غلظت نفت خام

برای استخراج مواد نفتی از خاک آلوده، مطابق استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست امریکا (EPA,3550C) ابتدا ۲ گرم از خاک آلوده به مواد نفتی را در یک لوله آزمایش شیشه ای قرار داده و سپس ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان به لوله آزمایش افزوده شده و به مدت ۲ دقیقه به وسیله پروب سونیکاتور همگن شد. در این حالت مواد نفتی کاملاً در دی کلرومتان حل شده و از ذرات خاک جدا می شوند. سپس مخلوط حاصل از یک فیلتر پشم شیشه ای عبور داده و مایع صاف شده برای تجزیه جدا شد. غلظت ترکیبات نفتی (TPH) در این مایع به وسیله دستگاه اسپکتروفلوروفوتومتر Shimadzu200-91527 سنجش شد.

۲-۶-۳- اندازه گیری تعداد میکرواورگانیزمها

تعداد میکرواورگانیزمها به وسیله آزمایش MPN مطابق کتاب استاندارد متد معین و با استفاده از جدول آماری ۵ لوله ای (Taylor,2000 و Juasz,1964) بر حسب تعداد باکتری در هر گرم خاک خشک بیان شده است.

ضخامت ۴ میلی متر ساخته شد. مطابق شکل ۱ راکتور الکتروکیتیک از قسمت مرکزی حاوی نمونه و دو محفظه الکترولیت با حجم ۵۰ میلی لیتر تشکیل می شود. به منظور جلوگیری از ورود دانه های خاک یا ذرات جدا شده از الکترودها، در حد فاصل بین نمونه خاک و مخازن الکترولیت، یک لایه فیلتر با عرض ۲ سانتی متر از جنس پشم شیشه (به منظور پرهیز از جذب مواد نفتی بر روی کاغذ صافی) قرار داده شده است.



شکل ۱ شمای کلی از یک سیستم الکتروکیتیک

در طول نمونه خاک، سه حفره برای اندازه گیری pH تعبیه شد. الکترودها از جنس استیل ۳۱۶L با ضخامت ۴ میلی متر و ابعاد ۳/۵×۳/۵ سانتی متر ساخته شد که بر روی هر یک، منفذی با قطر ۵ میلی متر به وسیله مته ایجاد و به وسیله سیمی از جنس استیل ۳۱۶L به منبع تغذیه متصل شدند. بر اساس نتایج مطالعات قبلی [۷-۳۱،۱۳] گرادیان پتانسیل حدود یک ولت بر سانتی متر در طول نمونه خاک انتخاب شد. برای ایجاد میدان الکتریکی از منبع تغذیه ای با جریان مستقیم قابل تنظیم در محدوده ۱۰ تا ۳۰ ولت استفاده شد. یک مولتی متر نیز برای سنجش ولتاژ و آمپر در مدار قرار داده شد.

۲-۶-۲- روشهای استخراج و آنالیز

پس از اتمام هر مرحله از آزمایش، نمونه خاک از درون سل خارج شده و از طول به ۳ قسمت مساوی تقسیم و

۲-۷- آزمایشها

در این تحقیق به منظور ایجاد شرایط کنترل شده و حذف شرایط محیطی از پارامترهای متغیر، هشت آزمایش الکتروکیتیک به صورت موازی راه اندازی شد. به منظور دستیابی به نتایج مستدل آماری، همه آزمایشها چهار بار تکرار شده و نمونه گیری برای سنجش سرب و TPH به صورت دو تکرار انجام شده است. میزان pH در هشت نوبت به صورت روزانه اندازه گیری شده است. در نهایت نتایج به دست آمده به وسیله آزمون با t سطح اطمینان ۹۵ درصد^۱، ارزیابی آماری شده است. بر اساس نوع آلاینده و وجود یا عدم وجود باکتری در خاک و نیز دوره زمانی، برنامه آزمایشها مطابق جدول ۲ تنظیم شد.

جدول ۲ برنامه ریزی آزمایشها

شماره آزمایش	شماره فرآیند	غلظت سرب mg/k	غلظت TPH mg/k	جمعیت میکربی Cell/g	مدت آزمایش (روز)
۱	ER	۰	۰	۰	۱۴ و ۷
۲	ER	۰	۰	5×10^7	۱۴ و ۷
۳	ER	۵۰۰	۰	۰	۱۴ و ۷
۴	ER	۵۰۰	۰	5×10^7	۱۴ و ۷
۵	ER	۰	۱۰۰۰۰	۰	۱۴ و ۷
۶	BER	۰	۱۰۰۰۰	5×10^7	۱۴ و ۷
۷	ER	۵۰۰	۱۰۰۰۰	۰	۱۴ و ۷
۸	BER	۵۰۰	۱۰۰۰۰	5×10^7	۱۴ و ۷

M برای راکتورهای دارای میکروارگانیزم و NM برای راکتورهای فاقد میکروارگانیزم در نظر گرفته شده است.

* راکتورهای NM یا M که حاوی مواد آلی و باکتری (به صورت توأم) نیستند فقط تحت فرایند الکتروکیتیک (ER) قرار می گیرند.

** راکتورهای M که حاوی مواد آلی و باکتری (به صورت توأم) هستند، تحت فرایند بیوالکتروکیتیک (BER) قرار می گیرند.

1. SPSS/ Paired t-test

۲- در این حالت تفاوت با احتمال کمتر از ۹۵٪ از نظر آماری،

بی معنی در نظر گرفته می شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات pH

میانگین pH در سه نقطه در طول نمونه های خاک بر حسب فاصله از آند در دوره های زمانی ۷ و ۱۴ روزه در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ نتایج اندازه گیری pH در طول نمونه های خاک

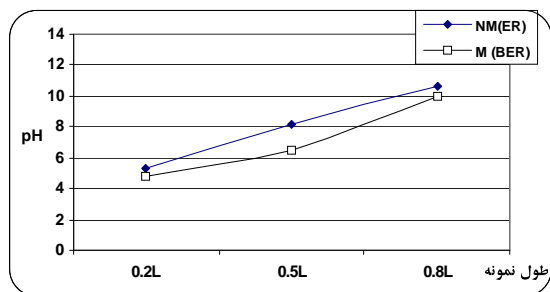
بر حسب فاصله از آند

مقادیر pH						شماره آزمایش	شماره فرآیند
در آزمایشهای ۱۴ روزه			در آزمایشهای ۷ روزه				
۰/۸	۰/۵	۰/۲	۰/۸	۰/۵	۰/۲		
طول	طول	طول	طول	طول	طول		
۱۰/۹	۸/۳۳	۴/۱۱	۱۰	۷/۶	۴/۵۴	ER	۱
۱۰/۹	۸/۲۲	۴/۴۹	۹/۵۹	۶/۹۴	۴/۸۵	ER	۲
۱۰/۴	۷/۵	۳/۷	۹/۳۳	۶/۴	۳/۹۵	ER	۳
۱۰	۷/۸	۴/۵۶	۹/۵	۷	۴/۶	ER	۴
۱۱	۸/۲۲	۴/۸۹	۹/۷۵	۷/۱۱	۴/۸	ER	۵
۹/۹۶	۷/۴۴	۵/۲۷	۹	۶/۶۴	۴/۳	BER	۶
۱۱	۸/۲۷	۴/۳۷	۱۰/۶	۸/۱۷	۵/۲۸	ER	۷
۹/۳۵	۷/۲۱	۴/۲۱	۱۰	۶/۵	۴/۷۷	BER	۸

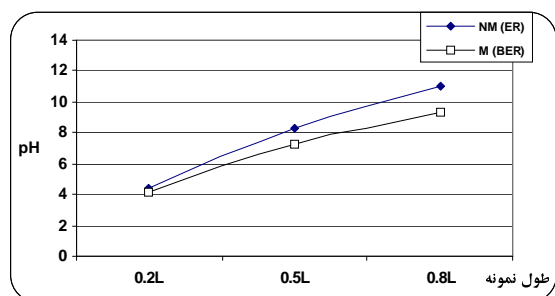
از آنجا که هدف از آزمایشها، بررسی تغییرات pH در نزدیکی کاتد است، لذا در بحث و نتیجه گیری، بیشتر بر روی این قسمت (۰/۸ طول) متمرکز خواهیم شد. به منظور ایجاد شرایط کنترل شده، آزمایشهای ۱ و ۲ (NM1, M1) در حالتی که خاک فاقد آلودگی است، انجام شد. مطابق جدول ۴ در تحلیل آماری احتمال معنادار بودن اختلاف بین میانگینهای نتایج اندازه گیری pH برابر ۸۷/۳٪ به دست آمد. لذا در هر دو دوره زمانی (۷ و ۱۴ روز) در این دو آزمایش pH تفاوتی را نشان نمی دهد. به بیان دیگر فعالیت باکتریها در حالتی که منبع کربنی در اختیار آنها نباشد بی تأثیر خواهد بود. زیرا در این حالت باکتریها برای فعالیتهای سوخت و ساز خود هیچ ماده آلی در اختیار نداشته و رشد میکربی در عمل متوقف شده است. کاهش شدید جمعیت میکربی (کمتر از

نتایج آزمایشهای ۷ و ۸ نیز مشابه آزمایشهای ۵ و ۶ بوده و آن را تأیید می‌کند. در این حالت با احتمال ۹۷/۹ و ۹۶/۲ درصد تفاوت معنی داری بین pH در خاک نزدیک به کاتد در دو راکتور مشاهده می‌شود.

چنانچه در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود در نمونه‌های حاکی که دارای آلودگی توأم سرب و ترکیبات نفتی هستند، تلقیح باکتریهای وفق داده شده، شرایط خاک را بهبود می‌بخشد. کاهش pH به اندازه ۱/۵ تا ۲ درجه، با توجه به جمعیت کم میکربی در خاک، نشان می‌دهد که استفاده از مقادیر بیشتر باکتری در مایع تلقیح ممکن است به بهبود کارایی منجر شود.



شکل ۲ تغییرات pH در طول نمونه در آزمایش ۷ و ۸ در دوره زمانی ۷ روزه



شکل ۳ تغییرات pH در طول نمونه در آزمایش ۷ و ۸ در دوره زمانی ۱۴ روزه

همچنین با توجه به رشد بیشتر باکتریها و مدت زمان طولانی‌تر برای تجزیه مواد آلی- که نتیجه آن تولید مقادیر بیشتر اسید آلی است- دیده می‌شود که عملکرد باکتریها در دوره‌های ۱۴ روزه بهتر از دوره‌های ۷ روزه است.

۱۰^۲) پس از ۱۴ روز در آزمایش ۲ نیز مؤید این مطلب است.

جدول ۴ نتیجه تحلیل آماری مقادیر pH در خاک مجاور کاتد (با سطح معناداری ۹۵ درصد)

میانگین* pH	معناداری اختلاف (دوره ۷ روز)		معناداری اختلاف (دوره ۱۴ روز)		آزمایشهای مقایسه شده
	H ₀	احتمال	H ₀	احتمال	
N M	۱۰	۹/۶	۱۰	۹/۶	۱ و ۲
M	۹/۳۳	۹/۵	۹/۳۳	۹/۵	۳ و ۴
N M	۹/۷۵	۹	۹/۷۵	۹	۵ و ۶
M	۱۰/۶	۱۰	۱۰/۶	۱۰	۷ و ۸

* مقادیر میانگین بر اساس ۸ بار تکرار به دست آمده است.

به طور مشابه در نتایج آزمایشهای ۳ و ۴ نیز اختلاف معناداری در pH خاک مجاور کاتد دیده نمی‌شود. با توجه به اینکه پس از گذشت ۱۴ روز، جمعیت میکربی در نمونه خاک آزمایش ۴ نیز ناچیز (کمتر از ۱۰^۲) بود، می‌توان نتیجه گرفت که در سیستم الکتروکینتیک، اگر خاک فقط به فلزهای سنگین نظیر سرب آلوده شده باشد، تزریق باکتری به خاک تأثیری بر کارایی حذف فلزها نخواهد داشت به طوری که پس از ۱۴ روز- به علت عدم دسترسی میکروارگانیسمها به مواد آلی و منابع کربنی برای انجام فعالیتهای متابولیکی- تعداد میکربها کاهش چشمگیری می‌یابد.

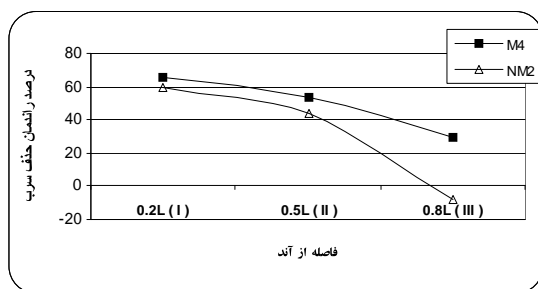
اما بررسی آماری نتایج به دست آمده، تفاوتی با احتمال معناداری ۹۶/۳ و ۹۵/۷ درصد را بین میانگین مقادیر pH در خاک مجاور کاتد در آزمایشهای ۵ و ۶ نشان می‌دهد. به بیان دیگر، تلقیح باکتری به خاک در سیستم الکتروکینتیک، زمانی که آلاینده‌های آلی در خاک وجود دارند، می‌تواند موجب کاهش pH خاک شود. اما از آنجایی که مقدار اسید تولید شده به وسیله میکروارگانیسمها محدود است، تأثیر فعالیت آنها در خاک مجاور کاتد چشمگیر نیست.

نمونه خاک فقط به سرب آلوده شده و فاقد باکتری است با نتایج آزمایش ۸ که نمونه خاک دارای آلودگی توأم نفت و سرب بوده و به آن باکتری تلقیح شده است، مقایسه شده است.

جدول ۵ نتایج اندازه‌گیری غلظت سرب در طول نمونه‌های خاک بر حسب فاصله از آند

شماره آزمایش	نوع باکتری	مقادیر غلظت سرب (mg/Kg)					
		در آزمایشهای ۷ روزه			در آزمایشهای ۱۴ روزه		
		۰/۲	۰/۵	۰/۸	۰/۲	۰/۵	۰/۸
۳	ER	۲۰۵	۲۸۲	۵۴۰	۱۸۲	۲۷۰	۴۳۰
۴	ER	۱۸۵	۳۲۰	۴۷۰	۱۷۰	۲۵۵	۳۸۰
۷	ER	۱۹۵	۳۷۴	۵۰۵	۲۰۹	۳۲۵	۴۹۱
۸	BER	۱۸۰	۲۳۰	۳۵۵	۱۶۰	۱۹۱	۲۹۵

بررسی آماری که به وسیله آزمون t با سطح اطمینان ۹۵ درصد بر روی نتایج آزمایشهای ۳ و ۸ انجام شد، اختلافی را با سطح معنادار ۹۹/۲ درصد بین غلظت سرب در این دو سیستم نشان می‌دهد. در شکل‌های ۴ و ۵ کارایی حذف سرب در طول نمونه خاک را در دو سیستم الکتروکیتیک (NM2) و بیوالکتروکیتیک^۱ (M4) در دوره‌های ۷ و ۱۴ روزه مقایسه شده است.



شکل ۴ تغییرات کارایی حذف سرب در طول نمونه در آزمایشهای ۳ و ۸ در دوره زمانی ۷ روزه

با دقت در نمودارها ملاحظه می‌شود که در خاک مجاور آند تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین pH در دو سیستم مشاهده نمی‌شود، شاید علت اصلی این پدیده کاهش سریع غلظت مواد آلی در این منطقه باشد. کاهش غلظت مواد آلی، کاهش فعالیت میکربی را به دنبال داشته و در نهایت سبب تقلیل تولید اسید آلی در این ناحیه می‌شود. چنانچه پیشتر ذکر شد وقتی مواد آلی نفتی در معرض باکتریها قرار گیرند، به وسیله بیوسورفاکتانتها (شونده‌های زیستی) که توسط آنها تولید می‌شود، از سطح خاک شسته شده و همراه با جریان الکترواسمز به سمت الکتروود کاتد حرکت می‌کنند. همچنین بخشی از مواد نفتی به وسیله آنزیمهای تولید شده توسط باکتریها تجزیه شده و در نهایت از طریق این دو عامل، غلظت مواد نفتی در مجاورت آند کاهش می‌یابد. بنابراین از آنجاکه احتمالاً حداکثر غلظت مواد آلی پس از ۷ روز در وسط نمونه (۰/۵L) و پس از ۱۴ روز در نزدیکی کاتد متمرکز شده، لذا بیشترین اختلاف بین مقادیر pH در دو نمودار (ER و BER) در آزمایشهای ۷ و ۸ روزه، در دوره زمانی ۷ روزه در وسط نمونه و در دوره ۱۴ روزه در مجاورت کاتد مشاهده می‌شود.

با توجه به این مطالب ملاحظه می‌شود که به کارگیری باکتریها در سیستم الکتروکیتیک مفید بوده و تا حدودی می‌تواند مهمترین محدودیت این روش را که رسوب فلزها در خاک مجاور کاتد است، برطرف نماید.

۳-۲- تغییرات غلظت سرب

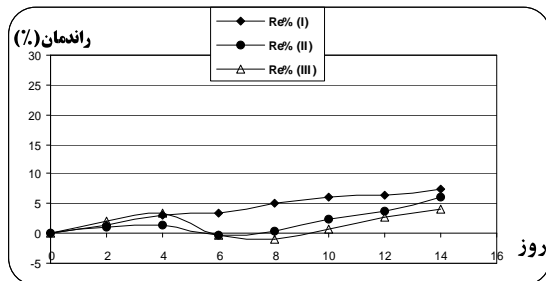
مقادیر میانگین نتایج بدست آمده از آزمایشهای حذف سرب در جدول ۵ آورده شده است. آزمایشهای ۱ و ۲ برای ایجاد شرایط کنترل انجام شد و غلظت سرب در تمام قسمتهای خاک تقریباً برابر صفر به دست آمد. با دقت در نتایج، تفاوت قابل توجهی بین کارایی حذف در سیستمهای دارای باکتری و بدون آن مشاهده می‌شود. به منظور بررسی عملکرد باکتریها، نتایج آزمایش ۳ که در آن

1. Bio-Electrokinetic Remediation (BER)

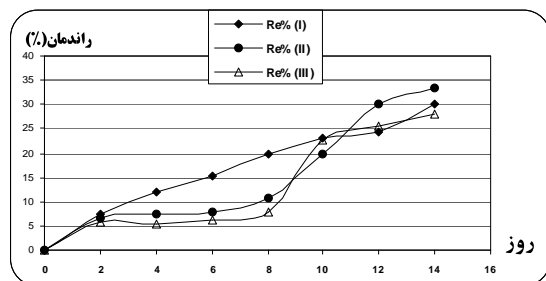
بر اساس شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که دوره‌های زمانی طولانی‌تر، نتایج بهتری را نشان می‌دهد زیرا افزایش زمان فرایند موجب افزایش عملکرد باکتریها و در نتیجه بهبود کارایی سیستم بیوالکتروکیتیک در حذف سرب می‌شود. این حالت بویژه در نزدیکی کاتد (۰/۸ طول نمونه خاک) آشکارتر است.

۳-۳- تغییرات غلظت TPHs

شکل‌های ۶ و ۷ کارایی حذف هیدروکربنهای نفتی را در طی دوره ۱۴ روزه در آزمایش‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهد.



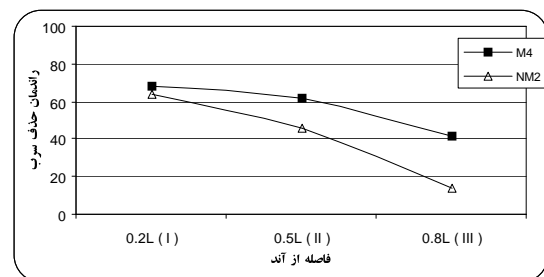
شکل ۶ تغییرات میزان حذف TPH در دوره زمانی ۱۴ روزه برای سه قسمت از خاک نمونه در آزمایش ۷



شکل ۷ تغییرات میزان حذف TPH در دوره زمانی ۱۴ روزه برای سه قسمت از خاک نمونه در آزمایش ۸ نمودار I برای خاک قسمت مجاور آند و نمودار II برای خاک قسمت میانی و نمودار III برای خاک قسمت نزدیک به کاتد است.

با توجه به شکل ۶ دیده می‌شود که در سیستم الکتروکیتیک (ER) بیشترین کارایی حذف مواد نفتی از خاک در روزهای ۱۲ تا ۱۴ برابر با ۴ تا ۷ درصد به دست آمده است و نیز تفاوت معناداری بین کارایی حذف در نقاط مختلف نمونه مشاهده نمی‌شود. حال آنکه با توجه

دیده می‌شود که فرایند الکتروکیتیک - اگر باکتری و مواد آلی در خاک موجود باشند (سیستم BER) - افزایش چشمگیری را در حذف سرب از خاک به میزان ۳۰ تا ۴۰ درصد نسبت به حالت الکتروکیتیک متداول نشان می‌دهد.



شکل ۵ تغییرات کارایی حذف سرب در طول نمونه در آزمایش‌های ۳ و ۸ در دوره زمانی ۱۴ روزه

در فرایند الکتروکیتیک (آزمایش ۳) به علت تولید مقدار زیادی یون H^+ در آند، شرایط اسیدی در این منطقه حاکم شده و یونهای سرب به صورت محلول توسط مکانیسمهای مختلف به سمت کاتد حرکت می‌کنند و لذا از غلظت آنها در این منطقه شدت کاسته می‌شود. از سوی دیگر خاک منطقه مجاور کاتد به علت غلظت بالای یون OH^- ، شدیداً قلیایی بوده و یونهای سرب به صورت هیدروکسید سرب رسوب می‌کنند. لذا سربهای جدا شده از خاک نواحی نزدیک به آند به صورت رسوب در خاک مجاور کاتد متمرکز می‌شود. اما زمانی که باکتری و مواد آلی نیز در خاک وجود داشته باشد، چنانکه پیشتر گفته شد، در طی فعالیتهای بی‌هوازی باکتریها بر روی ترکیبات آلی نفتی، از سویی ترکیبات اسیدی آلی به وجود می‌آیند که موجب کاهش pH در خاک و جلوگیری از رسوب کردن سرب می‌شوند و از سوی دیگر با تولید شوینده‌های زیستی، سبب انحلال مجدد سرب از خاک مجاور کاتد شده و در نهایت به حذف مناسبتر آن در این نواحی کمک می‌کنند [۲۴، ۲۵].

مرحله نخست سبب واجذبی آلاینده‌های نفتی از ذرات خاک و انحلال آنها شده و در مرحله بعد باکتریها با فعالیتهای آنزیمی، این آلاینده‌ها را تجزیه می‌کنند.

چنانچه در شکل‌های ۶ و ۷ دیده می‌شود احتمالاً به‌علت عدم وفق یافتن باکتریها به سرب، کارایی حذف در روزهای اولیه پایین است، اما بتدریج از روز هفتم به بعد حذف مواد نفتی با روند رو به رشد همراه است و از روز دوازدهم به بعد، آهنگ افزایش کارایی حذف ثابت مانده و تا روز چهاردهم افزایش محدودی می‌یابد.

از آنجاکه بخش اصلی تجزیه ترکیبات نفتی در ۱۴ روز نخست روی می‌دهد [۲۲] لذا افزایش زمان ماند، فقط در حالتی که غلظت مواد آلی زیاد باشد مؤثر خواهد بود. در این حالت با افزایش جمعیت باکتریها، نتایج مطلوبتری به‌دست خواهد آمد.

اگر در شرایطی که خاک دارای آلودگی توأم فلزهای سنگین (سرب در این تحقیق) و ترکیبات آلی باشد، باکتری به خاک تزریق شود، سیستم الکتروکیتیک به سیستم بیوالکتروکیتیک تبدیل می‌شود. چنانچه در سیستم بیوالکتروکیتیک جریان برق قطع شود، از آنجاکه هیچگونه جریان الکترواسمزی یا فشار هیدرولیکی برای انتقال محلول مغذی (نوترینت) وجود ندارد، فرایند به احیای بیولوژیکی تغییر خواهد یافت. شکل ۸ تفاوت عملکرد سه فرایند فوق را در بخشهای مختلف خاک نشان می‌دهد.

مطابق شکل دیده می‌شود که کارایی حذف TPH در سیستم الکتروکیتیک فقط در حدود ۵ درصد است اما در همان شرایط، در فرایند احیای بیولوژیکی - که به‌علت نفوذ پذیری بسیار کم خاک، امکان رساندن مواد مغذی به همه بخشهای خاک وجود ندارد - حدود ۱۵ درصد از این مواد حذف می‌شود. (به استثنای قسمت مجاور آند که در تماس با محلول مواد مغذی است و کارایی حذف در این ناحیه به حدود ۲۷ درصد می‌رسد).

به شکل ۷- هر چند زمان رسیدن به حداکثر حذف مشابه سیستم الکتروکیتیک (ER) است - اما سیستم بیوالکتروکیتیک (BER) در همین مدت توانایی حذف ۳۰ تا ۳۵ درصد از این مواد را داشته است. در این شکل روند صعودی کارایی تقریباً از روز هشتم آغاز می‌شود.

نکته حائز اهمیت در شکل ۷ آن است که بتدریج از روز دوم تا روز دهم، بین کارایی حذف در سه قسمت طولی نمونه خاک، با احتمال بیش از ۹۸ درصد، تفاوت معنا داری به چشم می‌خورد به طوری که در خاک نزدیک به آند (I)، کارایی، بیشتر از خاک قسمت میانی (II) و خاک قسمت نزدیک به کاتد (III) است. اما این اختلاف از روز دهم به بعد از نظر آماری بی‌معنا است. این مسأله ممکن است ناشی از دلایل زیر باشد:

- نرسیدن مواد مغذی کافی به قسمت‌های میانی و نزدیک به کاتد (مصرف یا انباشت در قسمت نزدیک به آند) و در نتیجه کاهش فعالیت میکربی در این مناطق؛

- شسته شدن مواد نفتی از خاک به وسیله شوینده‌های زیستی (بیوسورفاکتانتها) و انتقال آنها با جریان الکترواسمز به سمت کاتد و تمرکز آنها در این ناحیه [۲۲]؛

- حرکت شوینده‌های زیستی به سمت آند و تجمع در مجاورت آن، به‌علت وجود بار سطحی منفی در برخی انواع این مواد و در پی آن تجزیه زیستی بخشی از ترکیبات نفتی در نزدیکی آند که به وسیله بیوسورفاکتانتها قابل جذب برای باکتریها در این ناحیه شده‌اند [۲۳]؛

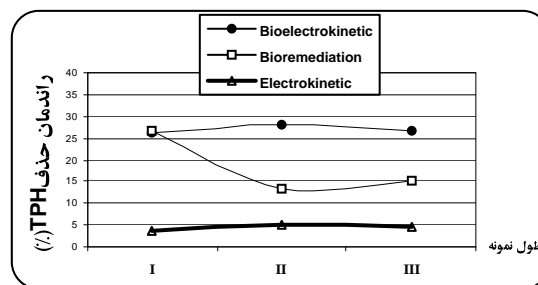
- انتقال الکتروفورزی باکتریها به طرف آند و افزایش جمعیت میکربی در این قسمت که ماحصل آن افزایش تولید شوینده‌های زیستی و نیز تجزیه ترکیبات نفتی است [۲۱، ۲۰].

از آنجاکه غلظت مواد نفتی در مایع خروجی از کاتد (آب الکترواسمز) ناچیز و نزدیک به صفر بوده، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که این مواد پس از انحلال در مسیر خود به سمت کاتد به مواد واسط، از جمله اسیدهای آلی، تجزیه شده‌اند. لذا می‌توان گفت بیوسورفاکتانتها در

سنگین و مواد آلی) استفاده از فرایند بیوالکتروکینتیک خواهد بود.

۵- منابع

- [1] Environmental Protection Agency; "Recent Development For In -situ Treatment of Metal Contaminated Soils"; March 5; 1997.
- [2] Darmawan, S.; I. Wada; "Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soildecontamination technology"; Applied Clay Science; 20; 2002; pp: 283–293.
- [3] Earl D. Mattson; Robert S. Bowman; Eric R. Lindgren; "Electrokinetic ion transport through Unsaturated soil: 1. Theory, model development, and testing"; Journal of Contaminant Hydrology; 54; 2002; pp: 99– 120.
- [4] Earl D. Mattson; Robert S. Bowman; Eric R. Lindgren; "Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 2. Application to a heterogeneous field site"; Journal of Contaminant Hydrology; 54; 2002; pp:121– 140.
- [5] "In- situ Electrokinetic Remediation for Metals Contaminated Soils"; AEC, FY96 Annual Report; report No.SFIM-AEC-ET-CR-97013; 1997; pp: 87-88.
- [6] Cauwenberghe, Van I.; "Electrokinetic", Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Overview Report, July 1997.
- [7] Gordon C.C.; Yang, Shuen-Long Lin; "Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation"; Journal of Hazardous Material; 58; 1998; pp: 285-299.
- [8] Lisbeth M. Ottosen ; Henrik K; Hansen; "Removal of Cu, Pb and Zn in an applied



شکل ۸ مقایسه کارایی حذف TPH در طول نمونه‌ها در

فرایندهای مختلف با دوره زمانی ۱۴ روزه

نقاط I، II و III به ترتیب متناظر با خاک قسمت مجاور آند، خاک قسمت میانی و خاک قسمت نزدیک به کاتد است.

مشکل رساندن مواد مغذی به باکتریها در سیستم بیوالکتروکینتیک به وسیله مکانیسم الکترواسمز حل شده و مطابق شکل این سیستم توانایی حذف ۳۰ تا ۳۵ درصد مواد نفتی را دارا است.

۴- نتیجه گیری

دستاوردها و نتایج این تحقیق نشان داد که:

- ترکیبات نفتی در سیستم الکتروکینتیک پس از ۱۴ روز حدود ۵ درصد حذف شد.
- ترکیبات نفتی در سیستم احیای بیولوژیکی پس از ۱۴ روز در حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد حذف می‌شود.
- ترکیبات نفتی در سیستم بیوالکتروکینتیک پس از ۱۴ روز در حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد حذف شد.
- کارایی سیستم بیوالکتروکینتیک برای حذف سرب پس از ۱۴ روز حدود ۴۰ درصد بیشتر از کارایی سیستم الکتروکینتیک به دست آمد.
- تلقیح باکتری وفق داده شده به خاک (با جمعیت 5×10^7 باکتری در هر گرم خاک) موجب کاهش pH در خاک مجاور کاتد در حدود ۱/۵ تا ۲ درجه شد.
- با توجه به اینکه در خاکهای ریزدانه با نفوذپذیری بسیار کم، انتقال مواد مغذی درون خاک برای انجام فرایند احیای بیولوژیکی میسر نیست، احتمالاً تنها روش مناسب و کاربردی برای احیای خاکهای با آلودگیهای توأم (فلز

- [16] Richard E. Saichek; Krishna R. Reddy; “Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil”; *Chemosphere*; 51; 2003; pp: 273–287
- [17] Gordon C.C. Yang; Yu-Wen Long; “Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process”; *Journal of Hazardous Materials*; B69; 1999; pp: 259–271
- [18] Yu.I. Kharkats; “Theoretical model of radionuclide extraction from soil by the mechanism of ionic electromigration”; *Journal of electroanalytical chemistry*; 450; 1998; pp: 27-35.
- [19] M.F. Rabbi; B. Clark; R.J. Gale; E. Ozsu-Acar; J. Pardue; A. Jackson; “In situ TCE bioremediation study using electrokinetic cometabolite injection”; *Waste Management*; 20; 2000; pp: 279-286
- [20] Mary F. Declan; Charles W. Condee; “Electrokinetic Transport of Bacteria”; *Journal of Hazardous Material*; 55; 1997; pp: 263 – 277.
- [21] Grotenhuis J.T.C. et al, “Hydrophobicities and electrokinetic mobilities of anaerobic bacterial isolates from methanogenic granular sludge”; *Appl. Environ. Microbiol*; 58; 1992; pp: 1054 – 1056.
- [22] V.G. Grishchenkov; R.T. Townsend; T.J. McDonald; R.L. Autenrieth; J.S. Bonner; A.M. Boronin; “Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions”; *Process Biochemistry*; 35; 2000; pp: 889-896
- [23] John E. McCray; “Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures”; *Journal of Contaminant Hydrology*; 48; 2001; pp: 45–68
- electric field in calcareous and non-calcareous soils”; *Journal of Hazardous Materials*; B85 ;2001; pp: 291–299
- [9] H.I. Chung; B.H. Kang; “Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination”; *Engineering Geology*; 53; 1999; pp: 139–150
- [10] Reena Shrestha; R. Fischer; D. Rahner; “Behavior of cadmium, lead and zinc at the sediment /water interface by electrochemically initiated processes”; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; 222; 2003; pp: 261- 271
- [11] J.G. Sah; J.Y. Chen; “Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils”; *Journal of Hazardous Materials*; 58; 1998; pp: 301- 315.
- [12] Zhongming Li; Ji-Wei Yu; Ivars Neretnieks; “Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration”; *Journal of Hazardous Materials*; 55; 1997; pp: 295- 304.
- [13] A-Delgado; Cesar Gomez-Lahoz; Francisco Garcia-Herruzo; “Two-dimensional model for soil electrokinetic remediation of heavy metals Application to a copper spiked kaolin”; *Chemosphere*; 54; 2004; pp: 895– 903
- [14] Krishna R. Reddy; Supraja Chinthamreddy; “Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays”; *Advances in Environmental Research*; 7; 2003; pp: 353–365
- [15] Krishna R. Reddy; Charlie Y. Xub; Supraja Chinthamreddy; “Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis”; *Journal of Hazardous Materials*; B84; 2001; pp: 279–296

- Hyeon Moon; "Numerical analysis for electrokinetic soil processing enhanced by chemical conditioning of the electrode reservoirs"; *Journal of Hazardous Materials*; B99; 2003; pp: 71- 88.
- [29] Hyun- Ho Lee; Ji-Won Yang; "A New method to control electrolytes pH by Circulation system in Electrokinetic Soil Remediation"; *Journal of Hazardous Material*; B77; 2000; pp: 227-240
- [30] Krishna R. Reddy; Supraja Chinthamreddy; "Electrokinetic Remediation of Heavy Metals – Contaminated Soil under reducing environments"; *Waste Management*; 19; 1999; pp.269- 282
- [31] Viadero Jr. et al; "A laboratory scale study of applied voltage on the electrokinetic separation of lead from soil"; *Sep. Scie. Technol.*; 33; 1998; pp. 1833- 1859.
- [32] R.O.C. EPA; " Test Methods for Toxic Substances, Soils, and Solid Wastes"; NIEA S320.60 T; 1994.
- [24] A.I. Zouboulis; K.A. Matis; N.K. Lazaridis; P.N. Golyshin; "The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions"; *Minerals Engineering*; 16 ;2003 ; pp: 1231- 1236
- [25] Catherine N. Mulligan; Raymond N. Yong; Bernard F. Gibbs; " Heavy metal removal from sediments by biosurfactants"; *Journal of Hazardous Materials*; 85; 2001; pp: 111–125
- [26] Akira Sawada; Shunitz Tanaka, Masami Fukushima; Kenji Tatsumi; "Electrokinetic remediation of clayey soils containing copper(II)-oxinate using humic acid as a surfactant"; *Journal of Hazardous Materials*; B96; 2003; pp:145- 154.
- [27] K. Popov a; V. Yachmenev b; A. Kolosov c; N. Shabanova; "Effect of soil electroosmotic flow enhancement by chelating reagents"; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 160; 1999; pp: 135- 140
- [28] Jin-Soo Park; Soon-Oh Kim; Kyoung-Woong Kim; Byung Ro Kim; Seung-