Archive of SID

حذف نیکل، کروم و سرب از خاک‌های آلوده به نفت خام با استفاده ازفعال کننده سطحی زیستی ساپونین

امیرحسین دولت‌زاده خیاوی، رضا حاجی محمدی *+
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

حسین امانی
گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

هادی سلطانی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: خاک آلوده به نفت خام سنگین افزون بر این‌که زندگی گیاهان و جانوران خاکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه زندگی آبزیان را نیز در برابر خطر قرارمی‌دهد. فلزهایی مانند نیکل، کروم، سرب، وانادیوم و کادمیوم در فرایندهای استخراج نفت خام وارد خاک شده و به این ترتیب اثرهای مخرب زیست محیطی با خود به دنبال دارد. در این پژوهش حذف فلزهای سنگین سرب، نیکل و کروم از خاک آلوده به نفت خام توسط فعال کننده سطحی زیستی ساپونین بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش غلظت ساپونین درصد حذف فلزها افزایش پیدا کرد. به‌طوری که در غلظت ۳g/L از ساپونین بازده حذف فلز نیکل، کروم و سرب به ترتیب ۷۳٪ ، ۵۸٪ و ۴۳٪ بود. افزایش pH تا ۱۰ و دما تا ۷۵ درجه سلسیوس اثر منفی بر بازده حذف فلزها داشت. همچنین نتیجه‌ها نشان داد شرایط بهینه برای حذف فلزهای نیکل، کروم و سرب دمای ۲۵ºC، pH برابر عدد ۴ و غلظت فعال کننده سطحی زیستی ساپونین ۳g/L می‌باشد. در مقایسه با فعال کننده سطحی شیمیایی SDS در شرایط بهینه و در مش بزرگ با اندازه ۸۵۰ µm بازده ساپونین بیش‌تر از SDS برای فلزهای نیکل و کروم بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش می توان از فعال کننده سطحی زیستی ساپونین به‌جای استفاده از فعال کننده‌های سطحی شیمیایی از منظر فرایند های زیست محیطی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک؛ حذف زیستی؛ ساپونین؛ فلزهای سنگین؛ نفت خام.

***KEYWORDS**: Soil contamination; Biological remove; Saponin; Heavy metals; Crude oil.*

مقدمه

لازمه حفظ و حفاظت از خاک شناخت آن در جنبه‌های گوناگون تشکیل، حاصل‌خیزی، کاهش حاصل‌خیزی، آلودگی‌ها و عامل‌های مثبت و منفی مؤثر در آن می‌باشد و این شناخت سرانجام باید منجر به ارایه راهکارهایی مناسب برای تقویت عامل‌های مثبت و سازنده

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: r-hajimohammadi@iau.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

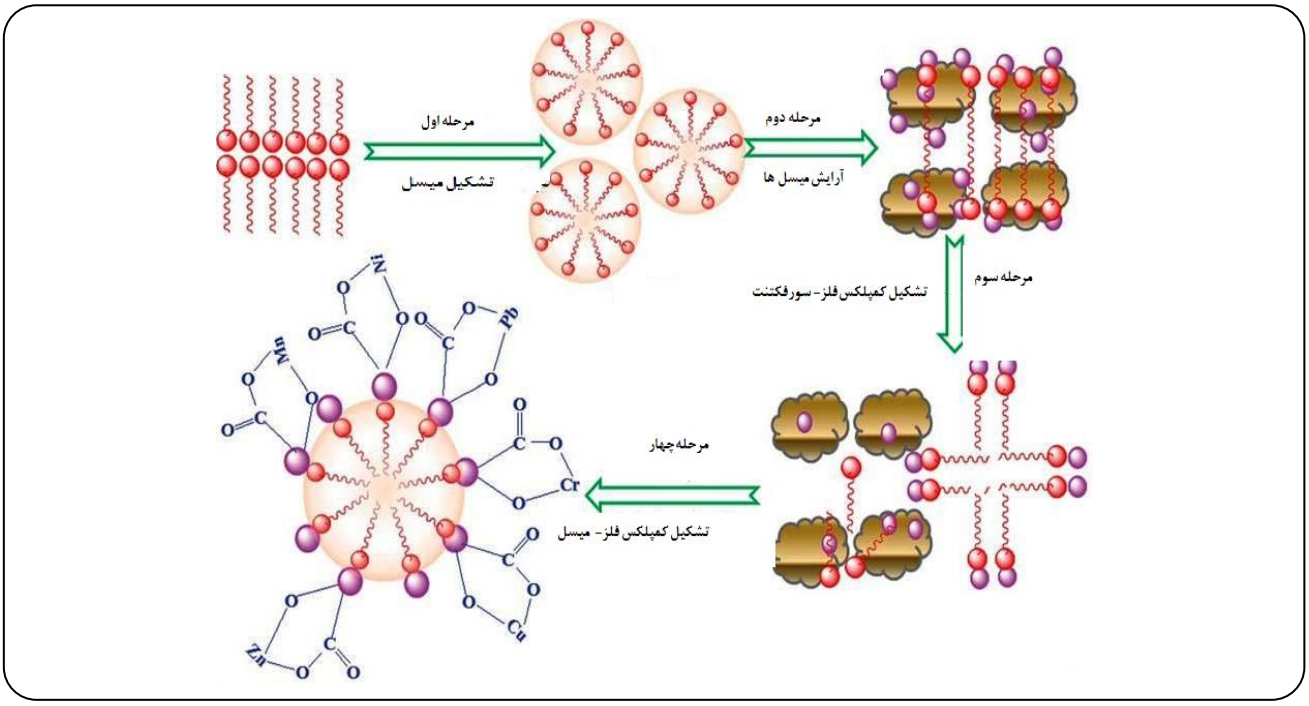
و تضعیف و دفع عامل‌های منفی و مخرب شود [۱]. تغییرهای فیزیکی وشیمیایی خاک پیوسته تابع رطوبت و آب ناشی از بارش‌های جوی است. به گونه ای که افزایش نزولات سبب تسریع در تغییر شکل مواد آلی و معدنی شده و کاهش شدید آن سبب کندی یا تشکیل نشدن خاک می‌شود. یکی دیگر از مخاطرات خاک آلودگی‌هایی است که به روش‌های گوناگون به آن وارد شده و موجب تغییرهای ناخواسته‌ای در آن می شوند [۲، ۱]. خاکی که به طور مستقیم – از هوا – و یا غیرمستقیم (توسط انسان) تحت تأثیر موادی قرار می‌گیرد که سبب تغییرهای ناخواسته‌ای در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن شوند. خاک آلوده محسوب می‌شود، که به‌دنبال چنین تغییرهایی موجودهای زنده آن کاهش یافته یا نابود می شوند و سلامت حیوانات و افرادی که از گیاهان چنین زمینی تغذیه می‌کنند به خطر می‌افتد [۳]. آلاینده های اساسی خاک به سه دسته تقسیم می شوند که عبارتند از صنعتی، زباله‌ها و پساب‌ها [۴]. ولی شاید مهم‌ترین آلاینده صنعتی خاک آلاینده‌های نفتی و مرتبط با صنایع نفت می‌باشد که در بسیاری از موارد خسارت‌های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کند. در ایران و بسیاری از کشورهای دیگر، در معادن اکتشافی نفت، پالایشگاه‌ها و ... به دلایلی مانند نشت آلاینده‌های نفتی از مخازن نگهداری آن‌ها، نشت از خطوط انتقال به دلیل پوسیدگی و خرابی لوله های انتقال فراورده‌های نفتی و غیره، خاک اطراف این مکان‌ها دچار آلودگی های نفتی می‌شوند [۶ ، ۵]. بررسی انتشار این آلودگی‌ها و همچنین پاکسازی خاک‌های آلوده به فراورده های نفتی از حساس‌ترین و حیاتی‌ترین مسائل پیچیده ژئوتکنیک زیست محیطی به شمار می‌رود. فلزهای سنگین ازجمله ترکیب‌های مهم موجود در نفت خام محسوب می‌شوند. فلزهای سنگین پس از ورود به خاک‌ها، می توانند با تغذیه از ماهیان آلوده وارد بدن انسان شوند. میزان جذب و انباشتگی عنصرهای سنگین در آبزیان به فیزیولوژی بدن جاندار وابسته است [۷]. در مناطق گوناگون خلیج فارس آلودگی نفتی به همراه سایر آلودگی‌های شهری کشاورزی و صنعتی سبب تخریب این بوم‌سامانه ارزشمند شده و منابع با ارزش آبزیان موجود در آن در برابر خطر آلودگی‌های گوناگون قرار گرفته و موجب تهدید جمعیت‌های آب‌زی موجود در آن شده است [۸]. بنابرین لزوم حذف فلزهای سنگین در راستای پاکسازی محیط زیست از هرگونه آلاینده ها بیش از پیش مهم و ضروری به نظر می‌رسد. یکی از روش‌های‌حذف فلزهای سنگین استفاده از فعال کننده سطحی‌ها می‌باشد و به دلیل اثرهای زیست محیطی استفاده از فعال کننده سطحی‌های زیستی، مناسب‌ترین گزینه برای حذف فلزها می‌باشد. فعال کننده سطحی زیستی ساپونین یکی از مهم‌ترین فعال کننده سطحی‌هایی است که در فرایندهای زیست محیطی کاربرد دارد. از موارد دیگر کاربرد این فعال کننده سطحی زیستی می توان به صنایع غذایی و دارویی و همچنین صنایع آرایشی و بهداشتی به عنوان ماده امولسیون کننده زیست تخریب پذیر اشاره کرد. شاید یکی از مهم‌ترین کاربردهای این فعال کننده سطحی در جذب فلزهای سنگین از خاک می‌باشد. در مکانیزم حذف فلزهای سنگین از خاک نخست با افزایش غلظت فعال کننده سطحی زیستی ساپونین این ماده تشکیل میسل داده سپس با استفاده از بارهای منفی در ناحیه قطبی خود با فلز مورد نظر کمپلکس تشکیل داده و فلز سنگین را به دام می‌اندازد. پس از جذب فلز مورد نظر، در فاز آبی فرایند رهاسازی فلز در فاز آبی انجام شده و فلز مورد نظر از سامانه حذف می‌شود. شکل ۱ به طور دقیق مکانیسم اثر یک فعال کننده سطحی زیستی بر فلز سنگین موجود در خاک و چگونگی حذف آن از خاک را نشان می‌دهد.

پژوهش‌های زیادی در مورد حذف فلزهای سنگین از خاک انجام شده است. *سینگ*[۱] و *همکاران* با استفاده از بیوفعال کننده سطحی رامنولیپید موفق به حذف فلزهایی مانند مس و روی از خاک‌های آلوده شدند [۱۰]. *لو*[۲] و *همکاران* با استفاده از ماده EDTA فلزهایی مانند سرب و کادمیم را از خاک حذف کردند [۱۱]. در پژوهش دیگری *مونیر*[۳] و *همکاران* با استفاده از فعال کننده سطحی های شیمیایی و با استفاده از روش خاک شویی موفق به حذف فلزهای سنگینی مانند مس و کروم از خاک شدند [۱۲]. با این‌که مطالعه‌های زیادی در مورد حذف فلزهای سنگین از خاک‌های آلوده آنجام شده است. ولی مطالعه‌های خیلی کمی در مورد حذف فلزهای سنگین از خاک‌های آلوده به منابع نفتی با استفاده از فعال کننده سطحی زیستی ساپونین انجام شده است. یکی از مهم‌ترین مطالعه‌های انجام شده با ساپونین در مورد حذف فلزهای سنگین از خاک با استفاده از هوادهی می‌باشد که توسط *مایتی*[۴] و *همکاران* انجام شده است[۱۳] و با توجه به نبود سایر آلاینده های نفتی بازدهی خوبی نسبت به غلظت ساپونین استفاده شده به دست آمده است و به نظر می‌رسد مدت هوادهی اولیه خاک آلوده می تواند موضوع خوبی برای پژوهش باشد. در یک پژوهش دیگر *فرانزتی* و *همکاران*

(۱) Singh
(۲) Luo et al
(۳) Munir et al
(۴) Maity et al

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ـ مکانیسم اثر یک فعال کننده سطحی بر فلز سنگین موجود در خاک و چگونگی حذف آن از خاک [۹].

کاربرد کلی بیوفعال کننده سطحی‌ها را در مورد حذف فلزهای سنگین از خاک‌ها مطالعه کردند و برتری‌ها و عیب‌های انواع فعال کننده سطحی‌ها را نشان دادند [۱۴]. فعال کننده سطحی زیستی ساپونین به راحتی با استفاده از ریشه گیاهانی مانند شیرین بیان، چوبک و ساقه درخت زبان گنجشک به دست می‌آید. نسبت به سایر فعال کننده سطحی ها ارزان بوده و اثرهای زیست محیطی کم‌تری نسبت فعال کننده سطحی های شیمیایی دارد. درنتیجه این مطالعه می‌کوشد تا با بررسی عامل‌های مؤثر در حذف فلزهای سنگین از خاک های آلوده به منابع نفتی با استفاده از ساپونین گامی هرچند کوچک در راستای پاکسازی محیط زیست بردارد.

بخش تجربی

تهیه نمونه خاک

در این پژوهش یک نمونه خاک از باغ‌های کشاورزی اطراف شهرستان اهر تهیه شد. در مرحله بعد خاک مورد نظر با دو اندازه گوناگون الک ۵۰۰µm و ۸۵۰µm الک شد پس از خشک کردن خاک در دستگاه اتوکلاو و تعیین ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی آن، مقدار ۱۰mL از نفت خام سنگین با آنالیز مشخص فلزهای سنگین که با روش ASTM4614[۱] اندازه گرفته شده است به ۲۰g از هر نوع خاک آلوده شد و سپس به طور کامل هم‌زده شد. آنالیز نهایی فلزهای سنگین و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد نظر در جدول ۱ آمده است.

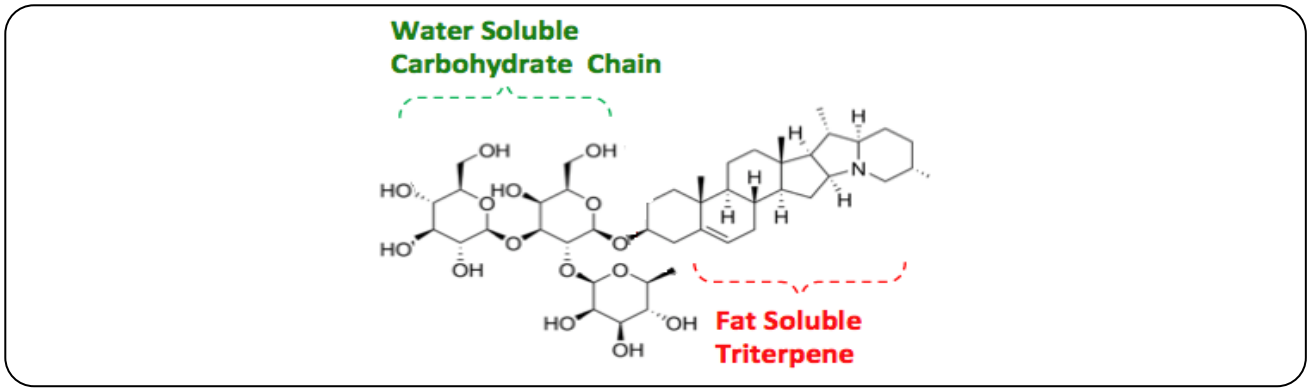
جدول ۱ـ آنالیز نهایی فلزهای سنگین و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد نظر.

پارامتر	غلظت
شن ریز	۲۳٪
شن	۷۲٪
سیلیس	۲٫۵ ppm
خاکستر	۲٪
pH	۷٫۲
ترکیب‌های آلی	۶ppm
نیکل	۳۴ppm
سرب	۵۵ppm
کروم	۴۲ppm

(۱) American Standard Test Method

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲ـ ساختار بیوفعال کننده سطحی ساپونین [۱۵].

تهیه فعال کننده سطحی زیستی ساپونین

ساختار فعال کننده سطحی زیستی ساپونین در شکل ۲ آمده است. این ماده از شرکت سیگما آلدریچ آلمان با ویژگی‌های (EC No:2324626) و از یک گیاه با نام علمی *Glycyrrhiza glabra* استخراج شده است. همچنین SDS[1] مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان با ویژگی‌های (CAS No. 151-21-3) خریداری شد.

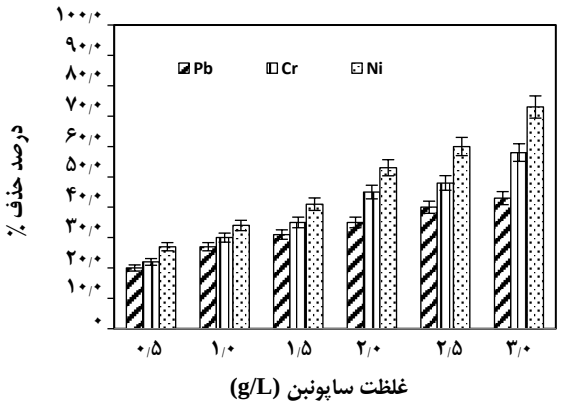
بررسی اثرغلظت ساپونین بر میزان حذف فلزهای سنگین

مقدار ۴۰mL از غلظت‌های گوناگونی از ساپونین (۰٫۵g/L، ۱g/L، ۱٫۵g/L، ۲g/L، ۲٫۵g/L، ۳ g/L) به ۱۰g از هر نمونه خاک افزوده شده و مقدار حذف در حالت‌های گوناگون دما و pH اندازه گیری شد. با توجه به این‌که CMC مربوط به ساپونین مقدار ۰٫۵ – ۰٫۸g/L می‌باشد [۱۶]. مقدار اولیه غلظت ساپونین استفاده شده کم‌ترین مقدار CMC آن باشد تا فرایند تشکیل میسل برای حذف فلزهای سنگین مورد نظر به سرعت و در غلظت زیاد انجام شود. پس از استخراج فلزهای سنگین توسط فعال کننده سطحی زیستی ساپونین محلول رویی از فاز جامد خاک با استفاده از سانتریفیوژ جدا شده و مقدار غلظت فلزهای سنگین موجود در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (240FS ، 280FS) اندازه گرفته شد. مقدار حذف فلزهای سنگین با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود.

(۱) درصد حذف = [(مقدار اولیه) /(مقدار نهایی – مقدار اولیه)] × ۱۰۰

بررسی تأثیر دما و pH محیط بر میزان حذف

با توجه به این‌که فرایند حذف فلزهای سنگین از خاک‌های آلوده به منابع نفتی به شدت تابع دما و pH محیط می‌باشد درنتیجه



شکل ۳ـ تأثیر افزایش غلظت بیوفعال کننده سطحی ساپونین بر میزان حذف فلزهای سنگین($T=25^{\circ}C$ و$pH=4$).

بررسی دقیق دما و pH بهینه حذف فلزهای مورد نظر ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش با استفاده از دماهای گوناگون و تزریق محلول بیوفعال کننده سطحی به سامانه با pH های گوناگون حالت بهینه دما و pH برای حذف فلزهای بررسی می‌شود. تنظیم pH با استفاده از محلول های اسید کلردریک ۱۵٪ و محلول سود ۱۰٪ انجام شد. برای بررسی تأثیر pH فرایند استخراج، تغییر pH در بازه ۴ تا ۱۰ بررسی شد. برای تنظیم دمای فرایند حذف فلزها از یک گرم‌کن برقی با دور همزن مشخص استفاده شد. برای بررسی تأثیر دما بر حذف فلزهای موردنظر آزمایش در دماهای۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵، ۶۵ و۷۵°C در درون یک آون (ساخت شرکت شیماز) انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

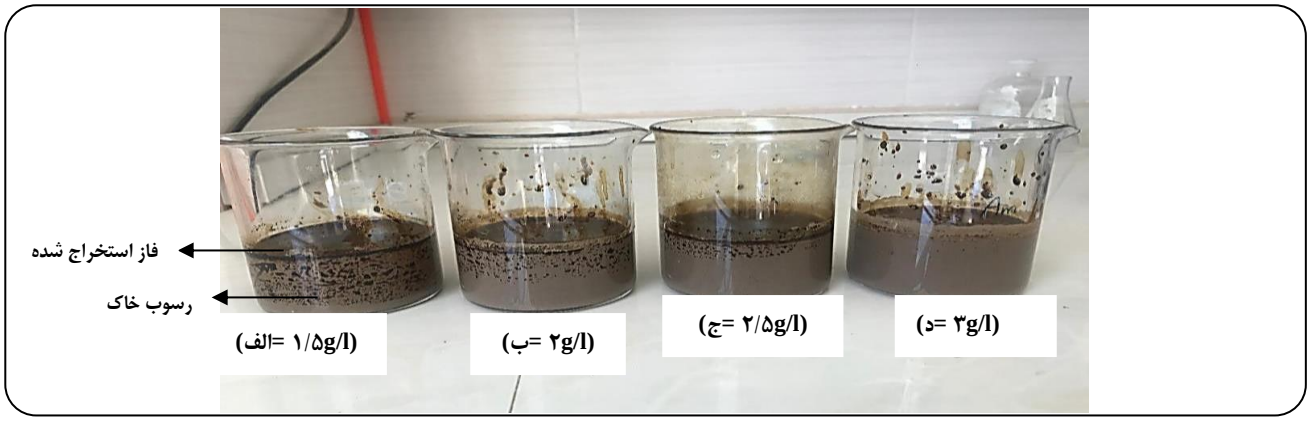
تأثیر غلظت بیوفعال کننده سطحی ساپونین

شکل ۳ تأثیر افزایش غلظت بیوفعال کننده سطحی ساپونین بر میزان حذف فلزهای سنگین را در مش ریز با اندازه ۵۰۰µm نشان می‌دهد

(۱) Sodium Dodecyl Sulfate

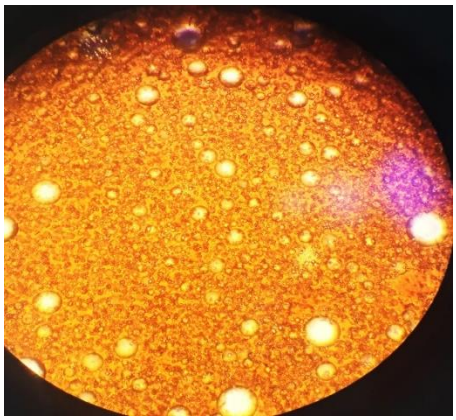
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۴ـ فرایند استخراج (T=۲۵˚C و pH=۴) .

همان‌گونه که از شکل پیداست دیده می‌شود افزایش ۶ برابری غلظت فعال کننده سطحی زیستی منجر به حذف نزدیک به ۳ برابری فلزهای سنگین شده است. این فرایند حذف بدین صورت توضیح داده می‌شود که با افزایش غلظت ساپونین با توجه به این‌که توانایی این فعال کننده سطحی زیستی در تشکیل میسل و همچنین نفوذ بیش‌تر این فعال کننده سطحی زیستی به روزنه‌های خاک باعث جذب بیش‌تر فلز سنگین و همچنین تشکیل کمپلکس فعال کننده سطحی– فلز سنگین شده که باعث به دام اندازی بیش‌تر فلزها و در نتیجه باعث افزایش مقدار حذف فلزهای سنگین تا ۲ الی ۳ برابر می‌شود. در بین فلزهای نیکل، کروم وسرب با توجه به اینکه پیوند نیکل با خاک آلوده ضعیف‌تر از پیوند بین اتم‌های کروم و سرب بوده و فلز سرب قوی‌ترین پیوند را با خاک دارد [۱۷]. بنابراین درصد حذف فلز نیکل نسبت به دو فلز کروم و سرب بیش‌تر است. البته وجود آنیون‌ها بازده فرایند را به دلیل جذب با کاتیون‌های فلزی کاهش می‌دهد و با توجه به بار مثبت فلزهای سنگین آنیونی بودن فعال کننده سطحی زیستی تأثیر مثبتی بر فرایند حذف فلزهای سنگین دارد. شکل‌های۴ و ۵ به ترتیب فرایند استخراج و تصویر میکروسکوپی فاز استخراج شده (محلول رویی) با ساپونین را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ با افزایش غلظت ساپونین در غلظت۳g/L دیده شد شستشوی خاک آلوده به خوبی انجام شده است. در شکل ۵ دیده می‌شود قطره‌های آب به صورت امولسیون آب در نفت در فاز استخراج شده درآمده است و دیده می‌شود فرایند تشکیل میسل برای حذف فلزها به خوبی انجام شده و قطره‌های آب در فاز نفت به طور یکنواخت پخش شده اند که در فرایند استخراج نقش اساسی بازی می‌کنند. در پژوهشی که توسط *مایتی*[۱] و *همکاران* انجام شده است [۱۳] و با توجه به نبود سایر آلاینده های نفتی بازدهی



شکل ۵ـ تصویر میکروسکوپی فاز استخراج شده با ساپونین، قطره‌های آب پخش شده در فاز نفت(T=۲۵˚C و pH=۴).

خوبی نسبت به غلظت ساپونین استفاده شده یه دست آمده است و هوادهی خاک مربوطه تأثیری مثبتی روی مقدار حذف فلزهای سنگین داشته است.

بررسی تأثیر pH و دما در میزان حذف

افزایش یا کاهش pH با توجه به اینکه با تغییرهای pH تعادل یون‌ها در داخل محلول بهم میخورد تأثیر بسزایی در حذف فلزهای سنگین از خاک دارد. شکل(۶) تأثیر pH در میزان حذف فلزهای سنگین از خاک را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل پیداست با افزایش pH مقدار حذف فلزهای کاهش می‌یابد که دلیل این امر به این شکل توضیح داده می‌شود که با توجه به این‌که بیوفعال کننده سطحی ساپونین جزو فعال کننده سطحی های آنیونی است ، افزایش غلظت OH^- و Na^+ در سامانه باعث تشکیل پیوند saponin-Na به جای پیوند saponin-cation شده و در نتیجه بازده حذف را کاهش می‌دهد.

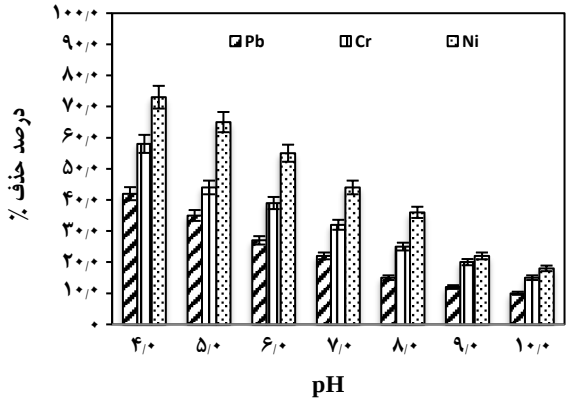
(۱) Maity et al

www.SID.ir

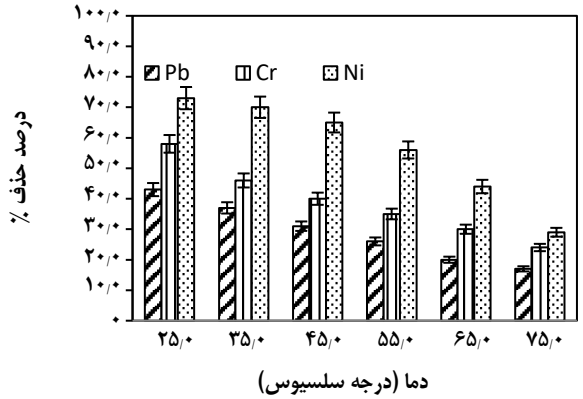
Archive of SID

جدول ۲ـ بازده حذف فلزهای با استفاده از ساپونین و SDS را در دو حالت مش ریز و مش بزرگ(T= ۲۵°C، C=۳g/L ، pH=۴).

فلز	ساپونین (مش ریز)	ساپونین (مش بزرگ)	SDS (مش ریز)	SDS (مش بزرگ)
Ni	۷۳٪	۸۲٪	۶۶٪	۶۹٪
Pb	۴۳٪	۵۰٪	۴۸٪	۵۶٪
Cr	۶۵٪	۷۳٪	۶۳٪	۷۰٪



شکل ۶ ـ تاثیر pH بر میزان حذف فلزهای سنگین (C=۳g/L وT=۲۵°C).



شکل ۷ـ تأثیر دما بر میزان حذف فلزهای سنگین (pH=۴ وC=۳g/L).

با توجه به این‌که در pHهای خیلی پایین احتمال تخریب فعال کننده سطحی زیستی ساپونین وجود دارد، در pH های پایین‌تر از ۴ بازدهی حذف فلزهای سنگین تغییر چندانی نداشت. شکل۷ بازدهی حذف فلزهای با تغییرهای دما را نشان می‌دهد. بر طبق شکل ۷ در مورد میزان بازدهی حذف فلزها با افزایش دما به نظر می‌رسد تشکیل میسل در فعال کننده سطحی ها به خوبی انجام نشده و میسل‌های تشکیل شده حالت ناپایدتری دارند همچنین این پدیده در مورد pH های بالا نیز صادق است. بنابراین بهترین حالت برای تشکیل میسل های پایدار برای فرایند امولسیون سازی و سرانجام حذف فلزهای سنگین، دمای۲۵C° و pH برابر ۴ می‌باشد[۱۸].

مقایسه بازده حذف با مش‌های ریز و بزرگ و فعال کننده سطحی‌های شیمیایی

در این قسمت بازده حذف فلزهای سنگین با استفاده از بیوفعال کننده سطحی ساپونین و یک فعال کننده سطحی شیمیایی، سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان یک فعال کننده سطحی آنیونی در شرایط یکسان مورد مقایسه قرار گرفت[۱۹]. با توجه به جدول ۲ در شرایط بهینه، (دما برابر ۲۵°C، و pH برابر عدد ۴ و غلظت فعال کننده سطحی زیستی ساپونین(۳g/L) بازده حذف دوفلز نیکل و کروم بیش‌تر از SDS می‌باشد.

به هر حال با توجه به جدول ۲ دیده می‌شود که بازده فعال کننده سطحی زیستی آنیونی ساپونین بازده خوبی در مقایسه با فعال کننده سطحی آنیونی SDS دارد. همچنین با توجه به این‌که امکان تشکیل میسل در حالت اندازه مش بزرگ به دلیل وجود فضای بیش‌تر بین دانه های خاک بیش‌تر از مش ریز است بنابراین بازدهی در حالت مش بزرگ بیش‌تر است.

نتیجه گیری

در این پژوهش حذف فلزهای سنگین از خاک‌های آلوده به منابع نفتی با استفاده از فعال کننده سطحی زیستی ساپونین بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد فعال کننده سطحی زیستی ساپونین در مقایسه با فعال کننده سطحی‌های شیمیایی برای فلزهای نیکل و کروم بازده بیش‌تری دارد. به طوری که در شرایط یکسان میزان حذف فلز نیکل در مش بزرگ ۸۲٪ بود در حالیکه این مقدار برای SDS برابر با ۶۹٪ بود. در غلظتg/L۳ از ساپونین بازده حذف فلز نیکل، کروم و سرب به ترتیب ۷۳٪ ، ۵۸٪ و ۴۳٪ بود. همچنین با افزایش دانه‌بندی خاک موردنظر بازدهی حذف فلزهای سنگین افزایش یافت. افزایش pH تا مقدار ۱۰ اثر منفی و همچنین افزایش دما تا ۷۵°C اثر منفی بر بازدهی حذف

www.SID.ir

Archive of SID

فلزهای سنگین داشت. با توجه به اثرهای منفی زیست محیطی استفاده از فعال کننده سطحی‌های شیمیایی، استفاده از فعال کننده سطحی زیستی ساپونین گامی مهم در راستای حفظ محیط زیست خواهد بود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

مراجع

[1] Smolders E., Oorts K., Van Sprang P., Schoeters I., Janssen C.R., McGrath S.P., McLaughlin, M.J., Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected By Soil Type and Aging after Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards, *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, **28(8)**: 1633-1642 (2009).

[2] Comte I., Davidson R., Lucotte M., de Carvalho C.J.R., de Assis Oliveira F., da Silva B.P., Rousseau G.X, Physicochemical Properties of soils in the Brazilian Amazon Following Fire-Free Land Preparation and Slash-and-Burn Practices, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **156**:108- 115 (2012).

[3] Jien S.H., Wang C.S., Effects of Biochar on Soil Properties and Erosion Potential in a Highly Weathered Soil, *Catena*, **110**: 225-233 (2013).

[4] Oomen A.G., Rompelberg C.J.M., Van de Kamp E., Pereboom, DPKH., De Zwart L.L., Sips A.J.A.M, Effect of Bile Type on the Bioaccessibility of Soil Contaminants in an *in Vitro* Digestion Model, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **46(2)**: 183-188 (2004).

[5] Abramov O.V., Abramov V.O., Myasnikov S.K. Mullakaev M.S, Extraction of Bitumen, Crude Oil and its Products from Tar Sand and Contaminated Sandy Soil under Effect of Ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16(3)**: 408-416 (2009).

[6] Pannu J.K., Singh A., Ward O.P., Vegetable Oil as a Contaminated Soil Remediation Amendment: Application of Peanut Oil for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, *Process biochemistry*, **39(10)**: 1211-1216 (2004).

[7] Khan S., Cao Q., Zheng Y.M., Huang Y.Z., Zhu Y.G., Health Risks of Heavy Metals in Contaminated Soils and Food Crops Irrigated with Wastewater in Beijing, China, *Environmental Pollution*, **152(3)**:686-692(2008).

[8] Wuana R.A., Okieimen F.E., Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *Isrn Ecology*, **1**: 23-34 (2011).

[9] Tang J., He J., Liu T., Xin X., Removal of Heavy Metals with Sequential Sludge Washing Techniques Using Saponin: Optimization Conditions, Kinetics, Removal Effectiveness, Binding Intensity, Mobility and Mechanism, *RSC Advances*, **7(53)**: 33385-33401 (2017).

[10] Singh A.K., Cameotra S.S., Efficiency of Lipopeptide Biosurfactants in Removal of Petroleum Hydrocarbons and Heavy Metals from Contaminated Soil, *Environmental Science and Pollution Research*, **20(10)**: 7367-7376 (2013).

www.SID.ir

Archive of SID

[11] Luo C., Shen Z., Li X., Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS, *Chemosphere*, **59(1)**:1-11(2005).

[12] Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., Blais J.F., Comparison Between Electrocoagulation and Chemical Precipitation for Metals Removal from Acidic Soil Leachate, *Journal of Hazardous Materials*, **137(1)**: 581-590(2006).

[13] Maity J.P., Huang Y.M., Fan C.W., Chen C.C., Li C.Y., Hsu C.M., Chang Y.F., Wu C.I., Chen C.Y., Jean J.S., Evaluation of Remediation Process with Soapberry Derived Saponin for Removal of Heavy Metals from Contaminated Soils in Hai-Pu, Taiwan, *Journal of Environmental Sciences*, **25(6)**: 1180-1185 (2013).

[14] Franzetti A., Gandolfi I., Fracchia L., Van Hamme J., Gkorezis P., Marchant R., Banat I.M., Biosurfactant Use in Heavy Metal Removal from Industrial Effluents and Contaminated Sites. Biosurfactants: Production and Utilization—Processes, *Technologies, and Economics*, **3**;159:361 (2014).

[15] Liu S., Cui M., Liu Z., Song F., Mo W., Structural Analysis of Saponins from Medicinal Herbs Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **15(2)**: 133-141 (2004).

[16] Reichert C.L., Salminen H., Weiss J., Quillaja Saponin Characteristics and Functional Properties. *Annual Review of Food Science and Technology*, **25**: 10 (2019).

[17] Shah A., Niaz A., Ullah N., Rehman A., Akhlaq M., Zakir M., Suleman Khan M., Comparative Study of Heavy Metals in Soil and Selected Medicinal Plants, *Journal of Chemistry*. **18**; 2013 (2013).

[18] Maity J.P., Huang Y.M., Hsu C.M., Wu C.I., Chen C.C., Li C.Y., Jean J.S., Chang Y.F., Chen C.Y., Removal of Cu, Pb and Zn by foam Fractionation and a Soil Washing Process from Contaminated Industrial Soils Using Soapberry-Derived Saponin: a Comparative Effectiveness Assessment, *Chemosphere*, **92(10)**:1286-1293 (2013).

[19] Faustino C.M., Serafim C.S., Ferreira I.N., Branco M.A., Calado A.R., Garcia-Rio L., Mixed Micelle Formation Between an Amino Acid-Based Anionic Gemini Surfactant and Bile Salts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. ,**10;53(24):** 10112-10118 (2014).

www.SID.ir