

استفاده از سورفکتانت ها برای احیای خاک های آلوده: یک مقاله مروری

چکیده

به دلیل ضرر زیادی که در اثر آلودگی خاک ایجاد می شود، علاقه فزاینده ای برای بکارگیری سورفکتانت ها برای احیای انواع خاکهای آلوده در کل دنیا وجود دارد. این مقاله مروری خلاصه ای از یافته های متون علمی اخیر راجع به احیای خاکهای/محللهای آلوده با استفاده از سورفکتانت ها به عنوان یک ماده فعال تشدید کننده می باشد. برای تکنولوژی احیای مبتنی بر سورفکتانت، رفتارهای جذب سطحی سورفکتانتها به خاک، قابلیت محلول سازی سورفکتانت ها، و سمیت و قابلیت سازگاری زیستی سورفکتانت ها ملاحظات مهمی می باشد. سورفکتانت ها می تواند باعث تقویت جذب سطحی آلاینده ها از خاک و ایجاد احیای زیستی مواد ارگانیک با افزایش قابلیت دسترسی زیستی آلاینده ها بشوند. گرفتن فلزات سنگین و مواد هسته ای رادیواکتیو از خاک مستلزم مکانیسم های حل سازی، تشکیل کمپلکس با سورفکتانت و تبادل یونی می باشد. علاوه بر سورفکتانت های یونی و غیریونی متداول، سورفکتانت های دوتایی و سورفکتانت های زیستی نیز برای احیای خاک به دلیل خصوصیات خوب آنها نظیر مقادیر غلظت میسلی بحرانی پایین تر (CMC) و قابلیت سازگاری زیستی بهتر بکار می روند. سیستم های ترکیبی سورفکتانت و استفاده ترکیبی از سورفکتانت ها با سایر مواد افزودنی اغلب برای بهبود عملکرد کلی محلول شستشوی خاک برای آلاینده زدایی اتخاذ می شوند. در کل دنیا مطالعات میدانی و احیا در مقیاس کامل با استفاده از تکنولوژی های مبتنی بر سورفکتانت همچنان محدود است ولی مواردی که قبلا معلوم شده نشان دهنده جنبه خوب بکارگیری تکنولوژی های مبتنی بر سورفکتانت برای احیای خاک می باشد.

1-مقدمه

آلودگی خاک یک مسئله جهانی است و می تواند یک مانع اصلی برای توسعه پایدار باشد. این کار باعث برهم زنی تعادل اکوسیستمی شده و باعث افزایش زیان اقتصادی و صدمه به سلامت انسان می شود. آلودگی خاک اساسا در اثر اقدامات غیرمسئولانه یا نامناسب دفع زباله، مانند تخلیه صنعتی نامناسب، ضایعات حفاری و معدن، دفع زباله ها و ذخایر بوجود می آید. آلاینده های شایع خاک عبارتند از فلزات سنگین، مواد آلی سمی، و مواد هسته ای رادیواکتیوی. افزایش میزان فلزات سنگین در خاک در بسیاری کشورها و نواحی صنعتی گزارش شده است.

فزاات و متالوئیدهای آنها نظیر کروم، کادمیوم، جیوه و سرب می تواند باعث بمخاطره اندازی اکوسیستم و سلامت انسان از طریق زنجیره های غذایی یا تماس مستقیم با خاک/آب آلوده بشود. آلاینده های آلی نظیر حلال های کلردار فرآر، بی فنیل های پلی کلردار (PCB) و محصولات نفتی مسئله تهاجمی دیگری به دلیل سمیت اینها، تحرک و فراوانی گونه ها می باشد. این آلاینده های آلی به ندرت در خاک تجزیه می شوند و به سلامت انسان و محیط زیست از طریق سمیت برای گونه های گیاهی و حیوانی صدمه می زند. فعالیت های انسان نیز باعث الودگی خاک بوسیله مواد هسته ای رادیواکتیو نظیر بارش رادیواکتیو حاصل از آزمایش اتمسفری سلاح های هسته ای، نشت ضایعات رادیواکتیوی، و رویدادهای رادیواکتیو نظیر حوادث چرنوبیل و فوکوشیما می شود. خاکهای آلوده با میزان اندکی از مواد هسته ای رادیواکتیو می تواند مخاطرات تشعشعاتی درازمدتی را برای سلامت انسان از طریق زنجیره های غذایی و سایر مسیرها دربر داشته باشد.

به دلیل ریسک بالا برای سلامت انسان و امنیت اکولوژیکی، خاکهای الوده نیاز به احیا برای بازیابی شان دارند. بسیاری تلاشهای احیا از جمله تکنولوژی های پیشرفته برای دستیابی به احیای برجسته و مقرون به صرفه محیط زیستی زمین های الوده صورت گرفته است. در میان این تکنولوژی ها، شستشوی خاک/آب شویی یک روش با کارایی زمانی و چندکاره می باشد، و توجه روزافزونی را در سالهای اخیر به خود جلب کرده است. شستشوی خاک یک فرایند مکانیکی است که از مایعات، و معمولا محلولهای آبی برای خارج سازی آلاینده های شیمیایی از خاک استفاده می کند. در احیای عملی، به دلیل اینکه الاینده ها به سطوح ذرات خاک می چسبند و معمولا قابلیت حل پایینی در آب دارند، افزودنی هایی مانند اسیدها، سورفکتانت ها و مواد شلاته سازی اغلب به حامل های مولکولی اضافه شده تا الاینده ها را از خاک با حل شدگی جدا سازند. سورفکتانت ها یک گروه از مواد شیمیایی آمفی فیلیک هستند که همزمان در ساختار مولکولی دارای هم بخشهای هیدروفیلیک و هم هیدروفوبیک می باشند. ساختار مولکولی منحصر به فرد سورفکتانت به تقویت قابلیت حل شدگی آلاینده های خاک در آب بویژه برای ترکیبات آلی هیدروفوبیک کمک می کند. انواع سورفکتانتها مانند سورفکتانت های انیونی، کاتیونی، زویتریونی و غیریونی تست شده و یا برای احیای خاک بکار رفته اند. برای یک شستشوی خاک خارج از محل با استفاده از محلول آبی سورفکتانت، روش کلی کار به طور شماتیک در شکل Fig. 1a آمده است. خاک آلوده حفاری شده با پیش عملی آوری شده و با آب حاوی سورفکتانت ها ترکیب می شود و هم زده می

شود. بعد از شستشو، ذرات رس اجازه ته نشست داشته و حاملین مولکولی (یعنی محلولهای شستشو) را می توان جداسازی نمود و برای استفاده مجدد بعدی مجدداً آماده سازی کرد. شستشوی خاک خارج از محل می تواند یک دامنه وسیعی از غلظتهای آلاینده درون ریز را تصفیه کند و امکان بازگشت فراکسیون های زبر و تمیز خاک را به محل با هزینه نسبتاً کمی فراهم آورد. آب شویی خاک در محل با حاملین سورفکتانت راهکار دیگری برای کاربرد عملی می باشد (شکل 1b Fig.). محلولهای آب شویی نظیر مایعاتی که دارای سورفکتانت می باشد، به حیطة آلودگی از طریق چاههای تزریق، تزریق می شود. آلاینده های خاک با محلول سازی (برای مثال تشکیل میسل ها به کمک محلولهای آب شویی) یا تعاملات شیمیایی متحرک می شوند. بعد از عبور از منطقه آلودگی، مایع حامل آلاینده جمع آوری شده و به سطح برای دورریزی، گردش مجدد یا تصفیه در محل و تزریق مجدد آورده می شود. تا کنون، آب شویی خاک یکی از مسیرهای تصفیه معدودی است که می تواند کاملاً فلزات سنگین، مواد آلی و مواد هسته ای رادیواکتیو را از خاکهای آلوده جداسازی نماید. سورفکتانت یک ماده افزودنی است که برای شستشوی خاک یا سایر تکنولوژی های احیا استفاده می شود نظیر احیای زیستی تقویت شده با سورفکتانت، احیای فیتو تقویت شده با سورفکتانت، و احیای الکتروکینتیکی تقویت شده با سورفکتانت.

در این مقاله مروری، ملاحظاتی برای شستشوی خاک تقویت شده با سورفکتانت و مکانیسم خارج سازی انواع مختلف آلاینده ها از خاک ها خلاصه و بحث می شود و هدف آن ارائه یک مرور کلی درباره تاثیر خصوصیات سورفکتانت روی فرایند احیا و تعاملات میان آلاینده های خاک و حاملین حاوی سورفکتانت می باشد. پیشرفتهایی در 15 سال گذشته روی کاربرد سورفکتانت ها برای احیای خاکها و محل های آلوده مورد بررسی مروری و بحث قرار گرفته است از جمله سورفکتانت های یونی، سورفکتانت های غیر یونی، سورفکتانت های دوبخشی، سورفکتانت های زیستی و سورفکتانت های مخلوط. دامنه مطالب این مقاله شامل نه تنها شستشوی خاک تقویت شده با سورفکتانت می باشد بلکه دربردارنده احیای زیستی تقویت شده با سورفکتانتها و احیای فیتوی سورفکتانتها می باشد. توجهات خاصی به پیشرفتهای اخیر برای حذف مواد هسته ای رادیواکتیو با استفاده از سورفکتانتها، به سورفکتانت های دوبخشی، سورفکتانت زیستی و به استفاده مرکب از سورفکتانتها برای احیای خاک مبذول داشته شده است. برای ارجاع خوانندگان، اطلاعات پایه درباره سورفکتانت های ذکر شده در این مقاله در جدول 1 آمده است.

4-1- سورفکتانتهای یونی

سورفکتانتهای یونی شامل سورفکتانتهای کاتیونی، انیونی و زویتریونی می باشند. بیشتر ذرات کلوئیدی خاک بار منفی داشته و می توانند به سورفکتانتهای کاتیونی و انیونی با تبادل یونی و تطابق یون متصل شوند. کاهش کشش بین سطحی منتج بین خاک و آب باعث تسهیل مهاجرت آلاینده ها می گردد. SDS قابل تجزیه زیستی یکی از مواد فعال سطحی یونی متداول است که خصوصیتش حذف کارآمد آلاینده های هیدروفوبیک از خاک می باشد. Davezza ماده 4-متیل فنل، 4-اتیل فنل، و 4-تترا-بوتیل فنل را از رس شنی با استفاده از SDS استخراج کرده و به ترتیب 89.1%، 65.3% و 55.1% کارایی حذف را بدست آورده است. نیز SDS ظرفیت حمل فلزات سنگین را دارا می باشد. Ramamurthy و همکارانش دریافتند که بهترین کارایی حذف مس دوظرفیتی و روی با افزودن 1.25CMC SDS بدست می آید و بالاترین مقدار حذف مس دوظرفیتی و روی با SDS به ترتیب به میزان 1.25mg/L و 36.8mg/L می رسد. به دلیل گروه های حاوی سولفور در مولکولهای SDS، SDS می تواند به فلزات سنگین متصل شده و باعث تسهیل جذب آنها از خاک گردد. سایر سورفکتانها با کاربرد متداول شامل ستیل تری اتیل آمونیوم برومید یا CTAB، سدیم دودسیل بنزن سولفونات یا SDBS، کوکامیدوپروپیل بتائین می باشد. در مقایسه با سورفکتانت های انیونی، سورفکتانتهای کاتیونی به احتمال بیشتری به سطح ذرات خاک با بار منفی و مواد سفره ای جذب سطحی می شوند که به طور گریزناپذیری باعث افزایش مصرف سورفکتانت ها می شود. از اینرو، موارد بیشتری که از سورفکتانت های انیونی استفاده می کند، به جای سورفکتانتهای کاتیونی، برای شستشوی خاک یا آب شویی سفره گزارش شده است. در جدول 2 موارد استفاده از سورفکتانتهای یونی برای احیای خاکهای آلوده خاص محل (در مقیاس آزمایشگاهی، نمایش میدانی و در مقیاس کامل) بعد از سال 2000 خلاصه سازی شده است. یادآوری می شود که سورفکتانتهای یونی به طور موفقیت آمیزی برای حذف انواع آلاینده ها مانند PCB ها، نفت، NAPL های فشرده، NAPL های سبک، BTEX و فلزات سنگین از خاکهای محل خاص در مقیاس آزمایشی یا مقیاس کامل بکار بسته می شود. ولی، نمایش میدانی آب شویی در محل همچنان محدود است. مسائل سمیت راجع به سورفکتانتهای یونی و عدم قطعیت آلودگی یک احیا با عمل آب شویی به عنوان دلایل اصلی شناخته شده است که کاربرد میدانی آب شویی در

محل را محدود می سازد. ایجاد سورفکتانت‌های با سمیت کم و با قابلیت تجزیه زیستی برای مطرح سازی این مسئله مفید خواهد بود.

4-2- سورفکتانت‌های غیر یونی

سورفکتانت‌های غیر یونی به ندرت در آب یونیزه می شوند، و بخش‌های هیدروفیلیک آنها معمولاً متشکل از گروه های حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل و پلی اکسی اتیلن می باشد. مولکول‌های سورفکتانت غیر یونی در فاز آبی از طریق تشکیل باندهای هیدروژنی بین مولکولی بین گروه های هیدروفیلیک و مولکول‌های آبی حل می شوند. تشکیل میسل ها برای سورفکتانت‌های غیر یونی آسانتر می باشد چرا که اساساً به دلیل جذب هیدروفوبیکی در میان زنجیره های غیر قطبی، تجمع رخ می دهد چون زنجیره های هیدروفیلیک به آسانی در یک فاز آبی جداسازی می شوند. سورفکتانت‌های یونی به طور دشوارتری نسبت به سورفکتانت‌های غیر یونی با طول زنجیره آلکیلی یکسان تشکیل میسل ها را می دهند چرا که غلظت‌های بالاتر برای غلبه بر دفت الکترواستاتیکی بین گروه های سر سورفکتانت یونی طی تجمع لازم است. از اینرو، سورفکتانت‌های غیر یونی معمولاً غلظت‌های میسلی بحرانی کمی دارند. به دلیل ظرفیت محلول سازی اینها و سمیت کم شان ، سورفکتانت‌های غیر یونی به طور وسیعی برای تحقیقات روی احیای خاک آلوده بکار می روند. Mulligan درباره اثر سورفکتانت‌ها روی آب شویی پنتاکلروفنل گزارش داده اند. نتایج نشان داده اند که با استفاده از TX-100 (w/w) 1% محلول شوینده، بیش از 84 درصد از پنتاکلروفنل را می توان از خاک شنی نرم و سیلت استخراج نمود. در تحقیق Torres ، 88 درصد از متیل پاراتیون در خاک تحت همان غلظت TX-100 حذف می شود. Rios و همکارانش به بازرسی کارایی های دو نوع سورفکتانت‌های غیر یونی روی جذب سطحی دی کلو دی فنیل تری کلرواتان (DDT) از خاک ها پرداخته اند. وقتی محلول 2 درصد Brij-35 به عنوان حلال استخراج کننده استفاده گردید و زمان شستشوی بدون توقف برابر با 86 دقیقه بود، میزان برداشت به 76.7% رسید، درحالیکه 56.3% ماده DDT توانست با محلول 2 درصدی Tween 80 بعد از 118 دقیقه شستشو جداسازی گردد. در جدول 3، موارد راجع به استفاده از سورفکتانت‌های غیر یونی برای احیای خاک‌های آلوده خاص محل خلاصه سازی شده اند.

4-3- سورفکتانت‌های دوبخشی

در سالهای اخیر، برخی سورفکتانت‌های تازه با ساختار و عملکرد خاص در مرکز توجه بوده است. سورفکتانت‌های دوبخشی گروهی از ترکیبات فعال سطحی هستند که دارای بیش از یک گروه هیدروفوبیک و هیدروفیلیک می باشند. آنها ارزش زیادی برای احیای خاک به دلیل مقادیر کمتر CMC شان در مقایسه با سورفکتانت‌های تک واحدی منومر مربوطه دارند. در ساختار سورفکتانت دوبخشی، دو سورفکتانت زنجیره منفرد متداول با هم بوسیله یک زنجیره فاصله انداز بسته شده و حتی گروه های عاملی بیشتری را می توان برای یک هدف خاص افزود. شمای یک سورفکتانت دوبخشی متقارن به عنوان مثال در شکل Fig. 4a نشان داده شده است. طراحی فاصله انداز می تواند زنجیره های کربن الکیل قابل انعطاف، گروه های فنیل مستحکم، زنجیره پلی استیرنی، و پلی اترهای قطبی باشد که برای فاصله اندازی مناسبند. بخشهای هیدروفیلیک می تواند سولفاتهای انیونی، کربوکسیلاتها، فسفاتها، آمونیومهای چهارتایی کاتیونی، پلی اترهای غیریونی، پلی ساکاریدها و الیگومرهای هیدروفیلیک پیچیده باشد. بخشهای هیدروفوبیک معمولاً زنجیره های هیدروکربنی بلند می باشند.

شکل Fig. 4b تصویر جذب سطحی یک تک لایه سورفکتانت دوبخشی روی سطح یک ذره خاک می باشد. دم هیدروفوبیک به سمت داخل با ذرات خاک پیوند می خورد، درحالیکه سر هیدروفیلیک با فاصله انداز پیوند داشته و به فاز آبی کشیده می شود و تشکیل یک حالت پیوند بینظیری را می دهد. عملکرد یک مولکول دوبخشی تحت تاثیر نه تنها گروه های هیدروفوبی/هیدروفیلی بلکه فاصله انداز می باشد. اول اینکه عملکرد پل زنی فاصله انداز باعث کاهش دفع الکتروستاتیک بین گروه های یونی با بار مشابه می شود و منجر به تشکیل میسل های با بسته بندی محکم به جای سورفکتانت‌های تک واحدی مربوطه می شود. از اینرو، سورفکتانت‌های دوتایی اغلب قابلیت حل شدگی بهتری را دارند. بعد، تغییر نوع فاصله انداز یا طول فاصله انداز نیز بر ماهیت سورفکتانت‌های دوبخشی اثر می گذارد. طبق متون علمی، هرچه زنجیره فاصله انداز کوتاهتر باشد، تعداد تجمع میسلی بیشتر و مقادیر اضافی سطح روی سطح مشترک سیلیکا و آب هم بزرگتر می شود. از اینرو فاصله انداز به طور مستقیم مرتبط با فعالیت سطحی و CMC دوبخشی ها می باشد. Wei درباره قابلیت حل شدگی تقویت شده سورفکتانت‌های سه بخشی با فاصله انداز به طول مختلف تحقیق کرده و قابلیت حل شدگی افزایش یافته نفتالن و پیرن را مشاهده کرد حین اینکه گروه های متیلن به فاصله انداز اضافه گردید. فاصله انداز بلندتر منجر به اضافی سطح پایین تر و مقدار CMC کمتر می شود و به موجب آن باعث تسریع حل شدگی مواد آلی می شود. Zhu

روی یک سری همولوگ دو بخشی های آنیونی با ماهیت فاصله انداز مختلف مطالعه کرد و دریافت که یک فاصله انداز هیدروفیلیک قابل انعطاف برای تشکیل میسلها نسبت به فاصله انداز هیدروفوبیک مستحکم بهتر است و از اینرو میسلهای با ثبات بیشتری و فعالیت سطحی بهتری را بدست می دهد. در شمای شماره 2، چنین سورفکتانت دوبخشی با ساختارهای مختلف و سورفکتانت از نوع دو بخشی با سه گروه هیدروفیلیک و هیدروفوبیک ارائه شده است. این ساختارهای مولکولی نشان دهنده قابلیت تغییر شیمی سورفکتانت دوبخشی و قابلیت ایشان برای سورفکتانت شستشودهنده با عملکرد عالی می باشد. ولی به دلیل فرایند سنتتیک نسبتا پیچیده، هزینه سورفکتانت های دوبخشی همچنان مانع اصلی کاربرد گسترده شان در احیای خاک می باشد.

4-4- بیوسورفکتانت

بیوسورفکتانت ها ترکیبات فعال سطحی زیستی می باشند که اساس در جابجایی حیاتی باکتری ها، قارچها و مخمرها ایجاد می شوند. بیوسورفکتانتها نیز از متابولیت های گیاهان و حیوانات استخراج می شوند. برای نمونه، رامنولیپید می تواند توسط *Pseudomonas aeruginosa* ترشح شود و *Candida* می تواند ایجاد مقدار زیادی سوفورولیپید در فرایند تخمیری نماید. بخشهای هیدروفیلیک بیوسورفکتانتها می تواند همان پلی ساکاریدها، فسفات ها، آمینواسیدها، کربوهیدراتها، ساختارهای پلی هیدروکسی، و پپتیدهای حلقوی باشد درحالیکه بخشهای هیدروفوبیک معمولا از هیدروکربن های آلیفاتیک ساخته شده اند. از لحاظ فنی، سورفکتانتهای زیستی می توانند نیز به شکل انواع یونی و غیر یونی طبقه بندی شوند. بیوسورفکتانتها که معمولا برای احیای خاک استفاده می شوند شامل ترکیبات گلیکولیپید (برای مثال رامنولیپید، فروکتوزلیپید، سوفورولیپید)، لیپوپپتید (برای مثال سورفکتین، پلی میکسین) و مواد گیاخاکی می باشد. به عنوان گسترده ترین ماده آلی طبیعی، اسیدهای هومیک (HA) خصوصیت های آملی فیلک نشان می دهد، که می تواند به سهولت به عنوان بیوسورفکتانتهای دوستانه با محیط زیست استفاده شود. استخراج HA از خاکهای طبیعی نیازمند کار شدید با بازده پایین برای کاربردهای صنعتی می باشد. وانگهی، بیومس ها فرصتی برای بدست آوردن HA از منابع تجدیدپذیر با بازدهی خوب می باشند. این حقیقت اخیرا جامعه علمی و صنعت را تشویق کرد که بیومسها را مانند بیومس ضایعات کشاورزی و ضایعات جامد شهری به عنوان منبع HA در نظر بگیرند.

قابلیت سازگاری محیط زیستی بیوسورفکتانت ها باعث تسهیل تجزیه زیستی آلاینده ها می شود، درحالیکه سورفکتانتها را ترغیب به خودتجزیه ای می کند. علاوه بر اثر مثبت روی حل شدگی و جذب سطحی آلاینده های خاک، بیوسورفکتانتها نیز میکروبوها را تحریک به تجزیه آلاینده ها می کند که برای احیای زیستی آلاینده های خاک در محل مطلوب می باشد. در مقایسه با سورفکتانت های سنتتیک، بیوسورفکتانتها اغلب ساختار مولکولی بزرگتری داشته و گروه های لیگاند بیشتری هم دارند که فعالیت سطحی فوق العاده ای را برای آلاینده زدایی هم مواد آلی هیدروفوبیک و هم فلزات سنگین به آنها می بخشد. Song و همکارانش روی عملکرد ساپونین برای حذف همزمان کادمیوم و فنانترن تحقیق کرده اند. با استفاده از 3750 mg/L محلول ساپونین به عنوان ماده شوینده، 87.7% از کادمیوم دوظرفیتی و 76.2% از فنانترن همزمان حذف شدند. گروه های کربوکسیل خارجی میسل های ساپونین بنا به باور با کادمیوم هماهنگی به عمل آورده تا تحرک را بهبود دهند. Mulligan روی کارایی بیوسورفکتانتها برای حذف فلزات سنگین از خاکها تحقیق کرده است. کمتر از 1 درصد مس و روی با آب خالص استخراج شدند، درحالیکه 25 درصد مس و 6 درصد روی می تواند با یک محلول ابی قلیایی 0.25% سورفکتانت حذف شوند. کارایی حذف مس و روی تا 70 و 22 درصد بعد از پنج دقیقه شستشو بیشتر گردید. Bordas یک سری تست های شستشوی ستونی دینامیک را انجام داد و گفت که رامنولپیدها در یک غلظت بالا (5.0 g/L) می تواند تقریباً 70 درصد پیرن در خاک را حذف کند. در یک دوز پایین به اندازه 0.1wt% مایع شستشوی صمغ لوبیای اقلایا توانست 99.5-99.7% متیل پاراتیون را از خاک آلوده استخراج کند و کارایی حذف بدست آمده با صمغ به اندازه 84.2-99.7% بوده است. Jorfi و همکارانش از بیوسورفکتانت استخراجی از *Pseudomonas aeruginosa* SP4 برای تقویت حذف پیرن از خاک الوده استفاده کردند. نتایج نشان داده اند که با افزودن 250 mg/L بیوسورفکتانت، حذف پیرن به اندازه 84.6% در مقایسه با 59.8% برای نمونه کنترل بدون هر گونه سورفکتانتی بدست آمد. برخلاف سورفکتانت های سنتتیک، بیوسورفکتانت ها می تواند در محل تولید شده و با مدیریت پیگیری کمتری اثر بخش باشد و از لحاظ تکنیک و هزینه هم کارآمد باشد. اگر خاک بهبودیافته به طریق مصنوعی در محیط زیست باعث شود که کشت های زیستی تکثیرشده از میکروارگانیسم های بومی بهتر عمل کند، کار و حمل و نقل کمتری نیاز است و فرایند احیا به طور اکولوژیکی قابل قبول می باشد. Martienssen یک آزمایش میدانی را برای احیا در محل خاک آلوده

به نفت با افزودن مخلوطی از یک بیوسورفکتانت تجاری به نام BioVersal FW و سوسپانسیون میکروبی (حاوی سوش های اجباری مختلف) اجرا نمود. حدود 50g ترکیبات هیدروکربن در یک کیلوگرم خاک بعد از 15 ماه تجزیه گردید.

همچنین HA برای حل نمودن آلاینده های آلی با استفاده از تکنیک شستشوی خاک استفاده شده است. سورفکتانتهای HA که از لئوناردیت و آب جداسازی شده اند و در یک غلظت 10 mg/L استفاده گردیدند، قادر به جداسازی یک مقدار مشابه PAHها و آلاینده های تیوفن شدند. در همان غلظت مشابه 10g/L، HA مشتق از بیومس لیگنوسلولزی به اضافه ضایعات غذایی، بنا به گزارش موثرتر از SDS در حذف PAHها با استفاده از تکنیک شستشوی خاک عمل نموده است. مزیت دیگر HA به عنوان سورفکتانت برای احیای خاک همان تهاجمی بودن آن است. اثر محلول سازی روی مواد آلی هیدروفوبیک و اثر کمپلکس سازی روی یونهای فلزات سنگین باعث می شود که HA برای احیای خاکها با آلاینده های ترکیبی مناسب باشد. با در نظر گیری قابلیت دسترسی اسان به بیوسورفکتانتهای، کاربردهای مهندسی بیوسورفکتانتهای در احیای انواع خاکها کانون توجه آینده خواهد بود.

4-5- سورفکتانتهای مرکب و استفاده ترکیبی از آنها

ترکیب انواع مختلف از سورفکتانتهای می تواند یک اثر سینرجی را برای محلولهای شستشو اعمال سازد. از اینرو، استفاده از سورفکتانتهای ترکیبی برای احیای خاک خیلی متداول است. برای مثال، ترکیب سورفکتانتهای یونی و غیر یونی تمایل به اثر محلول سازی قوی تر نسبت به سورفکتانتهای منفرد دارد چرا که سورفکتانتهای غیر یونی باعث پراکنش سورفکتانتهای یونی و کاهش دفع الکتروستاتیکی بین مولکولهای سورفکتانتهای یونی تا حدودی می شود. از اینرو، یک مقدار اندک سورفکتانت غیر یونی در محلولهای یونی می تواند به طور معنی داری CMC سیستم سورفکتانت مرکب را کاهش بدهد. بعلاوه، ترکیب مناسبی از چندین سورفکتانت می تواند از جذب سطحی سورفکتانت منفرد به خاک جلوگیری کند از اینرو احتمال از دست رفتن سورفکتانت در اثر جذب سطحی به خاک در یک سیستم مرکب نسبتا پایین است. چنین عملیاتی باعث تقویت قابلیت سورفکتانتهای مرکب برای جذب سطحی آلاینده ها می شود. برای مثال، مطالعه نشان داده است که پایین ترین مقدار جذب سطحی کل (15mg/g) سورفکتانتهای وقتی بدست می آید که TX-100 و SDBS در یک نسبت جرمی 1:0

ترکیب شده اند (غلظت کل برابر با 7 g/L بوده است). چنین مقداری خیلی کمتر از دست دادن جذب سطحی TX-100 منفرد (70 mg/g) و SDDBS منفرد (50 mg/g) می باشد. به دلایل فوق، سورفکتانت مرکب اغلب نشان دهنده یک قابلیت محلول سازی بهتر برای آلاینده های خاک نسبت به سورفکتانت منفرد می باشد. برای نمونه، در مقایسه با استفاده از TX-100 خالص، قابلیت محلول سازی آشکار فنانترن در میسل مختلط تا 12 الی 66 درصد افزایش یافت که بسته به نسبت مولی SDS به TX-100 در محلول سورفکتانت مرکب بوده است. وانگهی، ترتیب اثرات چهار سورفکتانت آنیونی-غیریونی مرکب روی حل شدن PAHها برابر با SDS/TX-100 > SDS/Brij-58 > SDS/Brij-35 > SDS/TX-405 می باشد یعنی قابلیت حل آلاینده ها با افزایش مقدار تعادل هیدروفیل-لیپوفیل (HLB) سورفکتانت های غیریونی افزایش یافت. باید ذکر کرد که سورفکتانت مرکب نیز راه دیگری برای بهبود قابلیت سازگاری زیستی سیستم سورفکتانت برای احیای خاک می باشد. برای مثال، حضور یک مقدار اندکی از SDS در یک سیستم سورفکتانت مرکب آنیونی-غیریونی بنا به اثبات تجزیه زیستی فنانترن را بهتر می کند.

5-اظهاراتی برای نتیجه گیری و دیدگاه آتی

آلودگی خاک در کل دنیا به دلیل زیان عظیم آن به انسان و اکوسیستم نگران کننده می باشد. سورفکتانت نقش مهمی را در احیای خاکهای آلوده به دلیل عملکرد منحصر به فردش ایفا می کند که قادر به تقویت آلاینده های جذب سطحی از خاک می باشد. در مقاله حاضر، جنبه های بنیانی استفاده از سورفکتانتها برای احیای خاک آلوده خلاصه سازی شده و موارد کاربرد احیا با تقویت سورفکتانت بررسی و بحث گردیده است. برای یک احیای موفقیت آمیز به کمک تقویت سازی با سورفکتانت، جذب سطحی سورفکتانت روی خاک بنا به انتظار پایین می باشد ولی سورفکتانت ها قابلیت حل کنندگی قوی روی آلاینده های هدف دارند. سورفکتانتها از نظر زیستی برای استفاده بعدی خاکها سازگاری داشته و مطلوب می باشند. حضور سورفکتانت باعث تجزیه آلاینده ها در فاز آبی شده که می تواند احیای زیستی مواد آلی را با افزایش قابلیت دسترسی زیستی آلاینده ها تقویت کند. فلزات سنگین و مواد هسته ای رادیواکتیو در خاکها می تواند از طریق تشکیل کمپلکس مرتبط با سورفکتانت و فرایند تبادل یونی حذف کند. سورفکتانتها با پایه ترکیبات ماکرو حلقوی که انتخاب پذیری برتری بر مواد هسته ای رادیواکتیوی دارند، در احیای خاک آلوده با مواد هسته ای رادیواکتیو نویدبخش می باشند.

سورفکتانت‌های دوبخشی ارزش زیادی برای احیای خاک به دلیل مقادیر CMC کمترشان و قابلیت محلول سازی بهتر در مقایسه با سورفکتانت منومری مربوطه دارند. بیوسورفکتانتها قابلیت سازگاری محیط زیستی خوبی دارند و نه تنها قابلیت جذب سطحی و حل کردن آلاینده ها را دارند بلکه باعث تسهیل تجزیه زیستی آلاینده ها می شوند. سورفکتانت‌های مرکب یا استفاده ترکیبی از سورفکتانتها با سایر مواد فعال راههای دیگری برای بهبود بیشتر عملکرد کلی محلول شستشوی خاک می باشند. هرچند مطالعات میدانی محدودی در مقایسه با بسیاری مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی موجود است، ولی مطالعات میدانی آزمایشی گزارش شده و پروژه های احیای در مقیاس کامل نشان داده اند که تکنولوژی احیا برمبنای سورفکتانت می تواند به طور موفقیت آمیزی انواع خاکها و محل‌های آلوده را احیا کند.

هرچند تحقیقات بیشتر راجع به رفتار بیوسورفکتانت‌های مورد نظر و حمل و نقل آلاینده های خاک همچنان لازم است، بیوسورفکتانتها ظاهرا یک انتخاب جذاب برای تکنولوژی احیا براساس سورفکتانت می باشد. داده های موجود در حال حاضر، نشان می دهد که ارزش پولی احتمالی بیوسورفکتانتها بین 1-60 یورو در کیلوگرم در مقایسه با هزینه تولید 0.10-0.30 یورو در کیلوگرم بسته به درجه خلوص و مشخصات محصول که برای آن کاربرد مطلوب لازم است، می باشد. بادر نظرگیری تولید عظیم سورفکتانت‌های سنتتیک و قیمت متوسط پایین ترشان (1 تا 2 یورو به ازای هر کیلوگرم سورفکتانت)، بیوسورفکتانت در حال حاضر یک جانشین رقابتی هزینه در بازار نمی باشد. از اینرو یک تولید انبوه و مقرون به صرفه بیوسورفکتانتها برای ترویج استفاده گسترده از آن بسیار لازم است. نوآوری ها برای شیمی سورفکتانت، بیوتکنولوژی و تکنولوژی مهندسی احیا برای ترویج کاربرد بیوسورفکتانتها و سایر تکنیک های مبتنی بر سورفکتانتها در آینده ضروری می باشد.

References

- [1] H.H. Tabak, P. Lens, E.D. van Hullebusch, W. Dejonghe, Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides -1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4 (2005) 115-156.
- [2] R.A. Wuana, F.E. Okieimen, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *ISRN Ecol.* 2011 (2011) 1-20.
- [3] M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J.-C. Mejuto, L. García-Río, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agric. Ecosyst. Environ.* 123 (2008) 247-260.
- [4] M.P. Elless, S.Y. Lee, Radionuclide-contaminated soils: a mineralogical perspective for their remediation, in: J.B. Dixon, D.G. Schulze (Eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America, 2012, pp. 737-763.
- [5] P.C. Zhang, J.L. Krumhansl, P.V. Brady, Introduction to properties, sources and characteristics of soil radionuclides, in: P.C. Zhang, P.V. Brady (Eds.), *Geochemistry of Soil Radionuclides*, Soil Science Society of America, 2002, pp. 1-20.
- [6] J.C. Fountain, R.C. Starr, T. Middleton, M. Beikirch, C. Taylor, D. Hodge, A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation, *Groundwater* 34 (1996) 910-916.

- [7] D. Leštan, C.-L. Luo, X.-D. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review, *Environ. Pollut.* 153 (2008) 3–13.
- [8] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Laflèche, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1–31.
- [9] L.S. Lee, X. Zhai, J. Lee, INDOT Guidance Document for In-Situ Soil Flushing, Indiana Department of Transportation and Purdue University, West Lafayette, Indiana, 2007, <http://dx.doi.org/10.5703/1288284314230>, report.
- [10] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.* 60 (2001) 371–380.
- [11] M. Pacwa-Plociniczak, G.A. Plaza, Z. Piotrowska-Seget, S.S. Cameotra, Environmental applications of biosurfactants: recent advances, *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2011) 633–654.
- [12] F. Liu, C. Wang, X. Liu, X. Liang, Q. Wang, Effects of alkyl polyglucoside (APG) on phytoremediation of PAH-contaminated soil by an aquatic plant in the Yangtze Estuarine Wetland, *Water, Air, Soil Pollut.* 224 (2013) 1633.
- [13] R.E. Saichek, K.R. Reddy, Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35 (2005) 115–192.
- [14] D. Feng, L. Lorenzen, C. Aldrich, P.W. Maré, Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods, *Miner. Eng.* 14 (2001) 1093–1100.
- [15] S. Paria, Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water, *Adv. Colloid Interface Sci.* 138 (2008) 24–58.
- [16] A. Vishnyakov, M.T. Lee, A.V. Neimark, Prediction of the critical micelle concentration of nonionic surfactants by dissipative particle dynamics simulations, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 797–802.
- [17] B.-K. Kim, K. Baek, S.-H. Ko, J.-W. Yang, Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 116–123.
- [18] C. Zhang, H. Yan, F. Li, X. Hu, Q. Zhou, Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 689–699.
- [19] C.K.-J. Yeh, C.C. Young, Effects of soil fines and surfactant sorption on contaminant reduction of coarse fractions during soil washing, *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38 (2003) 2697–2709.
- [20] Y.C. Lee, M.H. Choi, J.I. Han, Y.L. Lim, M. Lee, A low-foaming and biodegradable surfactant as a soil-flushing agent for diesel-contaminated soil, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 1872–1880.
- [21] J.X. Zhu, W. Shen, Y.H. Ma, L.Y. Ma, Q. Zhou, P. Yuan, D. Liu, H.P. He, The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 301–309.
- [22] S. Chakraborty, D. Shukla, A. Jain, B. Mishra, S. Singh, Assessment of solubilization characteristics of different surfactants for carvedilol phosphate as a function of pH, *J. Colloid Interface Sci.* 335 (2009) 242–249.
- [23] F.J.S. Oliveira, L. Vazquez, N.P. de Campos, F.P. de Franca, Production of rhamnolipids by a *Pseudomonas alcaligenes* strain, *Process Biochem.* 44 (2009) 383–389.
- [24] H.P. Gao, L. Xu, Y.M. Cao, J. Ma, L.Y. Jia, Effects of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and β -cyclodextrin on the distribution and biodegradation of phenanthrene in NAPL-water system, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 83 (2013) 105–110.
- [25] S. Laha, B. Tansel, A. Ussawarujikulchai, Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: a review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 95–100.
- [26] L.Q. Jia, Z.Q. Ou, Z.Y. Ouyang, Ecological behavior of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in soil–plant systems, *Pedosphere* 15 (2005) 216–224.
- [27] C.E. Renshaw, G.D. Zynka, J.C. Fountain, Permeability reductions induced by sorption of surfactant, *Water Resour. Res.* 33 (1997) 371–378.
- [28] D.J. Paustenbach, J.M. Panko, P.K. Scott, K.M. Unice, A methodology for estimating human exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA): a retrospective exposure assessment of a community (1951–2003), *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 70 (2007) 28–57.
- [29] T. Cserhádi, E. Forgács, G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ. Int.* 28 (2002) 337–348.
- [30] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* 61 (2010) 95–110.
- [31] M.G. Santonicola, A.M. Lenhoff, E.W. Kaler, Binding of alkyl polyglucoside surfactants to bacteriorhodopsin and its relation to protein stability, *Biophys. J.* 94 (2008) 3647–3658.
- [32] K.L. Bailey, F. Tilton, D.P. Jansik, S.J. Ergas, M.J. Marshall, A.L. Miracle, D.M. Wellman, Growth inhibition and stimulation of *Shewanella oneidensis* MR-1 by surfactants and calcium polysulfide, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 80 (2012) 195–202.
- [33] L. Elsgaard, S.O. Petersen, K. Debosz, Effects and risk assessment of linear alkylbenzene sulfonates in agricultural soil. 1. Short-term effects on soil microbiology, *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (2001) 1656–1663.
- [34] K.K. Brandt, M. Hesseløe, P. Roslev, K. Henriksen, J. Sørensen, Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate, and microcolony formation of *Nitrosomonas* and *Nitrosospira* Strains, *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (2001) 2489–2498.
- [35] Y.-T. Chang, M. Thirumavalavan, J.-F. Lee, Effects of PAH biodegradation in the presence of non-ionic surfactants on a bacterial community and its exoenzymatic activity, *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 45 (2010) 421–431.
- [36] F.J. Arriaga, B. Lowery, K.A. Kelling, Surfactant impact on nitrogen utilization and leaching in potatoes, *Am. J. Potato Res.* 86 (2009) 383–390.
- [37] S.A. Ostroumov, E.A. Solomonova, Phytotoxicity of a surfactant-containing product towards macrophytes, *Russ. J. Gen. Chem.* 83 (2013) 2614–2617.
- [38] G. Oros, T. Cserhádi, E. Forgács, A. Vrbanova, Relationship between hydrophobicity parameters and the strength and selectivity of phytotoxicity of sulfosuccinic acid esters, *Gen. Physiol. Biophys.* 18 (1999) 283–292.
- [39] S.R. Kim, K.H. Park, D. Kim, S.J. Jung, S.Y. Kang, M.J. Oh, Antimicrobial effects of chemical disinfectants on fish pathogenic bacteria, *Food Sci. Biotechnol.* 17 (2008) 971–975.
- [40] B. Sarkar, M. Megharaj, Y. Xi, G.S.R. Krishnamurti, R. Naidu, Sorption of quarternary ammonium compounds in soils: implications to the soil microbial activities, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 448–456.
- [41] S. Deshpande, B.J. Shiau, D. Wade, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing, *Water Res.* 33 (1999) 351–360.
- [42] C.K. Ahn, Y.M. Kim, S.H. Woo, J.M. Park, Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 153–160.
- [43] J. Gómez, M.T. Alcántara, M. Pazos, M.A. Sanromán, Remediation of polluted soil by a two-stage treatment system: desorption of phenanthrene in soil and electrochemical treatment to recover the extraction agent, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 794–798.
- [44] H. Kim, K. Baek, J. Lee, J. Iqbal, J.-W. Yang, Comparison of separation methods of heavy metal from surfactant micellar solutions for the recovery of surfactant, *Desalination* 191 (2006) 186–192.
- [45] J.B. Allison, M.V. Kudchadker, L.E. Whittington, Demulsification of emulsions produced from surfactant recovery operations and recovery of surfactants therefrom, U.S. Patent, No. 4, 277, 352, (1981).
- [46] H. Liu, X. Cai, J. Chen, Mathematical model for cyclodextrin alteration of bioavailability of organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5835–5842.
- [47] L. Mathurasa, C. Tongcumpou, D.A. Sabatini, E. Luepromchai, Anionic surfactant enhanced bacterial degradation of tributyltin in soil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 75 (2012) 7–14.
- [48] Y. Seo, P.L. Bishop, Influence of nonionic surfactant on attached biofilm formation and phenanthrene bioavailability during simulated surfactant enhanced bioremediation, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7107–7113.
- [49] A.B. Moldes, R. Paradelo, D. Rubinos, R. Devesa-Rey, J.M. Cruz, M.T. Barral, Ex situ treatment of hydrocarbon-contaminated soil using biosurfactants from *Lactobacillus pentosus*, *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 9443–9447.
- [50] J. Zhang, X. Lin, X. Li, R. Yin, Interactive effect of spent mushroom compost and rhamnolipids to enhance the efficiency of alfalfa remediation of aged psh contaminated soil, *Huan Jing Ke Xue* 31 (2010) 2431–2438 (Article in China).
- [51] L.J. Evans, Chemistry of metal retention by soil, *J. Environ. Technol.* 23 (1989) 1047–1056.
- [52] F.J. Ochoa-Loza, J.F. Artiola, R.M. Maier, Stability constants for the complexation of various metals with a rhamnolipid biosurfactant, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 479–485.
- [53] V. Swarnkar, N. Agrawal, R. Tomar, Sorption of chromate and arsenate by surfactant modified erionite (E-SMZ), *J. Dispersion Sci. Technol.* 33 (2012) 919–927.
- [54] I.B. Slizovskiy, J.W. Kelsey, P.B. Hatzinger, Surfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils: efficacy and toxicological consequences to earthworms, *Environ. Toxicol. Chem.* 30 (2011) 112–123.
- [55] S. Langley, T.J. Beveridge, Effect of O-side chain-lipopolysaccharide chemistry on metal binding, *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (1999) 489–498.
- [56] C.M.R. Almeida, A.C. Dias, A.P. Mucha, A.A. Bordalo, M.T.S.D. Vasconcelos, Influence of surfactants on the Cu phytoremediation potential of a salt marsh plant, *Chemosphere* 75 (2009) 135–140.
- [57] W.H.O. Ernst, Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants, *Appl. Geochem.* 11 (1996) 163–167.
- [58] Z. Li, D. Alessi, P. Zhang, R. Bowman, Organo-illite as a low permeability sorbent to retard migration of anionic contaminants, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 583–587.
- [59] J.P. Maity, Y.M. Huang, C.-W. Fan, C.-C. Chen, C.-Y. Li, C.-M. Hsu, Y.-F. Chang, C.-I. Wu, C.-Y. Chen, J.-S. Jean, Evaluation of remediation process with soapberry derived saponin for removal of heavy metals from contaminated soils in Hai-Pu Taiwan, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 1180–1185.
- [60] S. Mukhopadhyay, M.A. Hashim, J.N. Sahu, I. Yusoff, B.S. Gupta, Comparison of a plant based natural surfactant with SDS for washing of As(V) from Fe rich soil, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2247–2256.
- [61] S. Ozturk, T. Kaya, B. Aslim, S. Tan, Removal and reduction of chromium by *Pseudomonas* spp. and their correlation to rhamnolipid production, *J. Hazard. Mater.* 231–232 (2012) 64–69.
- [62] S. Wang, C.N. Mulligan, Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings, *Process Biochem.* 44 (2009) 296–301.
- [63] S. Wang, C.N. Mulligan, Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant, *Appl. Geochem.* 24 (2009) 928–935.
- [64] F. Gabelle, J.M. Wan, T.K. Tokunaga, Removal of uranium(VI) from contaminated sediments by surfactants, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 470–478.
- [65] C. Willms, Z. Li, L. Allen, C.V. Evans, Desorption of cesium from kaolinite and illite using alkylammonium salts, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 125–133.
- [66] C.V. Evans, Removal of Heavy Metals and Radionuclides from Soils Using Cationic Surfactant Flushing, University of Wisconsin Water Resources Institute, 2003, 2014.
- [67] A.M. Donia, A.A. Atia, E.M.M. Moussa, M. A.M.E.I.-Sherif, M.O.A.E.I.-Magied, Removal of uranium(VI) aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 183–189.
- [68] M. Gavrilescu, L.V. Pavel, I. Cretescu, Characterization and remediation of soils contaminated with uranium, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 475–510.
- [69] H. Li, C. Han, Host-molecule-coated quantum dots as fluorescent sensors, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 1437–1444.
- [70] S.-Y. Lin, S.-W. Liu, C.-M. Lin, C.-H. Chen, Recognition of potassium ion in water by 15-crown-5 functionalized gold nanoparticles, *Anal. Chem.* 74 (2002) 330–335.

- [71] D.-S. Guo, Y. Liu, Calixarene-based supramolecular polymerization in solution, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5907–5921.
- [72] I. Chevrier, J.L. Sagué, P.S. Brunetto, N. Khanna, Z. Rajacic, K.M. Fromm, Rings, chains and helices: new antimicrobial silver coordination compounds with (iso-) nicotinic acid derivatives, *Dalton Trans.* 42 (2013) 217–231.
- [73] P.K. Mohapatra, A. Sengupta, M. Iqbal, J. Huskens, S.V. Godbole, W. Verboom, Remarkable acidity independent actinide extraction with a both-side diglycolamide-functionalized calix[4]arene, *Dalton Trans.* 42 (2013) 8558–8562.
- [74] L.H. Delmau, P.V. Bonnesen, B.A. Moyer, A solution to stripping problems caused by organophilic anion impurities in crown-ether-based solvent extraction systems: a case study of cesium removal from radioactive wastes, *Hydrometallurgy* 72 (2004) 9–19.
- [75] M.G. Gorbunova, P.V. Bonnesen, N.L. Engle, E. Bazelaire, L.H. Delmau, B.A. Moyer, New amino-functionalized 1,3-alternate calix[4]arene bis- and mono-(benzo-crown-6 ethers) for pH-switched cesium nitrate extraction, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 5397–5401.
- [76] A. Boda, M. Sheikh, Density functional theoretical investigation of remarkably high selectivity of the Cs⁺ ion over the Na⁺ ion toward macrocyclic hybrid calix-bis-crown ether, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 8615–8623.
- [77] D.R. Raut, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, A highly efficient supported liquid membrane system for selective strontium separation leading to radioactive waste remediation, *J. Membr. Sci.* 390 (2012) 76–83.
- [78] R. Margesin, F. Schinner, Biodegradation of diesel oil by cold-adapted microorganisms in presence of sodium dodecyl sulphate, *Chemosphere* 38 (1999) 3463–3472.
- [79] M. Davezza, D. Fabbri, A.B. Prevot, E. Pramauro, Removal of alkylphenols from polluted sites using surfactant-assisted soil washing and photocatalysis, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (2011) 783–789.
- [80] A.S. Ramamurthy, D. Vo, X.J. Li, J. Qu, Surfactant-enhanced removal of Cu(II) and Zn(II) from a contaminated sandy soil, *Water Air Soil Pollut.* 190 (2008) 197–207.
- [81] C.K. Ahn, Y.M. Kim, S.H. Woo, J.M. Park, Removal of cadmium using acid-treated activated carbon in the presence of nonionic and/or anionic surfactants, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 209–213.
- [82] A. Giannis, E. Gdarakos, A. Skouta, Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil, *Desalination* 211 (2007) 249–260.
- [83] L.G. Torres, R.B. Lopez, M. Beltran, Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing, *Phys. Chem. Earth* 37–39 (2012) 30–36.
- [84] D.-H. Lee, H.-W. Chang, C. Kim, Mixing effect of NaCl and surfactant on the remediation of TCB contaminated soil, *Geosci. J.* 12 (2008) 63–68.
- [85] J. Xu, X. Yuan, S. Dai, Effect of surfactants on desorption of aldicarb from spiked soil, *Chemosphere* 62 (2006) 1630–1635.
- [86] R.S. Ranjan, Y. Qian, M. Krishnapillai, Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils, *Environ. Technol.* 27 (2006) 767–776.
- [87] R. Khalladia, O. Benhabilesa, F. Bentahara, N. Moulai-Mostefa, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1179–1184.
- [88] B.J.B. Shiao, J.M. Brammer, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, R.C. Knox, Recent development of low concentration surfactant flushing for NAPL-impacted site remediation and pollution prevention, in: *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water/Prevention, Assessment, and Remediation Twentieth Annual Conference and Exposition*, Costa Mesa, CA, 2003.
- [89] M. Svab, M. Kubal, M. Müllerova, R. Raschman, Soil flushing by surfactant solution: pilot-scale demonstration of complete technology, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 410–417.
- [90] L. Strbak, *In Situ Flushing with Surfactants and Cosolvents*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2000, report.
- [91] U.S. Environmental Protection Agency, *Cost and Performance Report for LNAPL Characterization and Remediation*, U.S. Environmental Protection Agency, 2005, report.
- [92] D. Douroumis, A. Fahr, *Drug Delivery Strategies for Poorly Water-soluble Drugs*, John Wiley & Sons Ltd., 2013, pp. 413.
- [93] G. Zheng, A. Selvam, J.W.C. Wong, Enhanced solubilization and desorption of organochlorine pesticides (OCPs) from soil by oil-swollen micelles formed with a nonionic surfactant, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12062–12068.
- [94] C.N. Mulligan, F. Eftekhari, Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil, *Eng. Geol.* 70 (2003) 269–279.
- [95] L.G. Torres, F. Ramos, M.A. Avila, I. Ortiz, Removal of methyl parathion by surfactant-assisted soil washing and subsequent wastewater biological treatment, *J. Pestic. Sci.* 37 (2012) 240–246.
- [96] L.E. Rios, M. David, J. Vazquez-Arenas, W.A. Anderson, Use of surfactants and blends to remove DDT from contaminated soils, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 238–244.
- [97] J.M. Rosas, F. Vicente, A. Santos, A. Romero, Enhancing *p*-cresol extraction from soil, *Chemosphere* 84 (2011) 260–264.
- [98] D. Fabbri, A.B. Prevot, V. Zelano, M. Ginepro, E. Pramauro, Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis, *Chemosphere* 71 (2008) 59–65.
- [99] C.A. Ramsburg, K.D. Pennell, L.M. Abriola, G. Daniels, C.D. Drummond, M. Gamache, H.-I. Hsu, E.A. Petrovskis, K.M. Rathfelder, J.L. Ryder, T.P. Yavaraski, Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced pce solubilization at the bachman road site. 2. System operation and evaluation, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1791–1801.
- [100] M.N.P.F.S. Couto, M.C.P. Basto, M.T.S.D. Vasconcelos, Suitability of *Scirpus maritimus* for petroleum hydrocarbons remediation in a refinery environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 86–95.
- [101] M. Lee, H. Kang, W. Do, Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site, *Water Res.* 39 (2005) 139–146.
- [102] K. Elgh-Dalgren, Z. Arwidsson, A. Camdzija, R. Sjöberg, V. Ribé, S. Waara, B. Allard, T. von Kronhelm, P.A.W. van Hees, Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: changes in concentration and toxicity, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1033–1040.
- [103] R. Iturbe, C. Flores, C. Chavez, G. Bautista, L.G. Tortes, Remediation of contaminated soil using soil washing and biopile methodologies at a field level, *J. Soils Sediments* 4 (2004) 115–122.
- [104] S. Vreysen, A. Maes, Remediation of a diesel contaminated, sandy-loam soil using low concentrated surfactant solutions, *J. Soils Sediments* 5 (2005) 240–244.
- [105] K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, Adsorption and desolubilization by monomeric dimeric, or trimeric quaternary ammonium surfactant at silica/water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 539–545.
- [106] Y. Wang, Y. Han, X. Huang, M. Cao, Y. Wang, Aggregation behaviors of a series of anionic sulfonate gemini surfactants and their corresponding monomeric surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 534–541.
- [107] S.K. Hait, S.P. Moulik, Gemini surfactants: a distinct class of self-assembling molecules, *Curr. Sci.* 82 (2002) 1101–1111.
- [108] Z. Wang, Y. Li, X.-H. Dong, X. Yu, K. Guo, H. Su, K. Yue, C. Wesdemiotis, S.Z.D. Cheng, W.-B. Zhang, Giant gemini surfactants based on polystyrene-hydrophilic polyhedral oligomeric silsesquioxane shape amphiphiles: sequential click chemistry and solution self-assembly, *Chem. Sci.* 4 (2013) 1345–1352.
- [109] C. Chorro, M. Chorro, O. Dolladille, S. Partyka, R. Zana, Adsorption of dimeric (gemini) surfactants at the aqueous solution/silica interface, *J. Colloid Interface Sci.* 199 (1998) 169–176.
- [110] R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs, Adsorption of 12-s-12 gemini surfactants at the silica-aqueous solution interface, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2978–2985.
- [111] M.J. Rosen, L.D. Song, Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 8. Effect of spacer on dynamic properties of gemini surfactant solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 261–268.
- [112] J. Wei, G. Huang, S. Wang, S. Zhao, Y. Yao, Improved solubilities of PAHs by multi-component gemini surfactant systems with different spacer lengths, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 423 (2013) 50–57.
- [113] S. Zhu, L. Liu, F. Cheng, Influence of spacer nature on the aggregation properties of anionic gemini surfactants in aqueous solutions, *J. Surfactants Deterg.* 14 (2011) 221–225.
- [114] Y. Liu, M. Gao, Z. Gu, Z. Luo, Y. Ye, L. Lu, Comparison between the removal of phenol and catechol by modified montmorillonite with two novel hydroxyl-containing gemini surfactants, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 71–80.
- [115] P. Kang, H. Xu, Synthesis and properties of dissymmetric gemini surfactants, *J. Surfactants Deterg.* 16 (2013) 921–925.
- [116] C.L. Chun, J.-J. Lee, J.-W. Park, Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants, *Environ. Pollut.* 118 (2002) 307–313.
- [117] H. Chen, B. Zhu, A new anionic oxalamide lauryl succinate sodium sulfonate gemini surfactant: microwave-assisted synthesis and surface activities, *J. Surfactants Deterg.* 17 (2014) 937–942. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-11014-11585-11742>.
- [118] X.F. Geng, X.Q. Hu, X.C. Jia, L.J. Luo, Effects of sodium salicylate on the microstructure of a novel zwitterionic gemini surfactant and its rheological responses, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 915–921.
- [119] B. Gao, M.M. Sharma, A family of alkyl sulfate gemini surfactants. I. Characterization of surface properties, *J. Colloid Interface Sci.* 404 (2013) 80–84.
- [120] M. Wang, C. Wu, Y. Tang, Y. Fan, Y. Han, Y. Wang, Interactions of cationic trimeric, gemini and monomeric surfactants with trianionic curcumin in aqueous solution, *Soft Matter* 10 (2014) 3432–3440. <http://dx.doi.org/10.1039/C40345M00086B>.
- [121] C.N. Mulligan, Environmental applications for biosurfactants, *Environ. Pollut.* 133 (2005) 183–198.
- [122] N.P.J. Price, K.J. Ray, K.E. Vermillion, C.A. Dunlap, C.P. Kurtzman, Structural characterization of novel sophorolipid biosurfactants from a newly identified species of *Candida* yeast, *Carbohydr. Res.* 348 (2012) 33–41.
- [123] P.K.S.M. Rahman, E. Gakpe, Production, characterisation and applications of biosurfactants-review, *Biotechnology* 7 (2008) 360–370.
- [124] S. Salati, G. Papa, F. Adani, Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications, *Biotechnol. Adv.* 29 (2011) 913–922.
- [125] T.M.S. Lima, L.C. Procópio, F.D. Brandão, A.M.X. Carvalho, M.R. Tótola, A.C. Borges, Biodegradability of bacterial surfactants, *Biodegradation* 22 (2011) 585–592.

- [126] M. Martienssen, M. Schirmer, Use of surfactants to improve the biological degradation of petroleum hydrocarbons in a field site study, *Environ. Technol.* 28 (2007) 573–582.
- [127] D.P. Sachdev, S.S. Cameotra, Biosurfactants in agriculture, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97 (2013) 1005–1016.
- [128] S.S. Song, L.Z. Zhu, W.J. Zhou, Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 1368–1370.
- [129] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, S. James, H.P.J. Bennett, Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3812–3820.
- [130] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil, *Environ. Prog.* 18 (1999) 50–54.
- [131] F. Bordas, P. Lafrance, R. Villemur, Conditions for effective removal of pyrene from an artificially contaminated soil using *Pseudomonas aeruginosa* 57S] rhamnolipids, *Environ. Pollut.* 138 (2005) 69–76.
- [132] S. Jorfi, A. Rezaee, G.-A. Mobeheh-Ali, N.A. Jaafarzadeh, Application of biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 for bioremediation of soils contaminated by pyrene, *Soil Sediment Contam. Int. J.* 22 (2013) 890–911.
- [133] P. Conte, A. Agretto, R. Spaccini, A. Piccolo, Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils, *Environ. Pollut.* 135 (2005) 515–522.
- [134] E. Montoneri, V. Boffa, P. Savarino, F. Tambone, F. Adani, L. Micheletti, C. Gianotti, R. Chiono, Use of biosurfactants from urban wastes compost in textile dyeing and soil remediation, *Waste Manage.* 29 (2009) 383–389.
- [135] J. Lee, J.-S. Yang, H.-J. Kim, K. Baek, J.-W. Yang, Simultaneous removal of organic and inorganic contaminants by micellar enhanced ultrafiltration with mixed surfactant, *Desalination* 184 (2005) 395–407.
- [136] K. Yang, L.Z. Zhu, B.S. Xing, Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4274–4280.
- [137] W. Zhou, L. Zhu, Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant, *Water Res.* 42 (2008) 101–108.
- [138] W.J. Zhou, L.Z. Zhu, Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 213–220.
- [139] H. Yu, L. Zhu, W. Zhou, Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil–water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 354–361.
- [140] C. Zheng, M. Wang, Y. Wang, Z. Huang, Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge, *Bioresour. Technol.* 110 (2012) 338–342.
- [141] J. Childs, E. Acosta, M.D. Annable, M.C. Brooks, C.G. Enfield, J.H. Harwell, M. Hasegawa, R.C. Knox, P.S.C. Rao, D.A. Sabatini, B. Shiao, E. Szekeres, A.L. Wood, Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware, *J. Contam. Hydrol.* 82 (2006) 1–22.
- [142] Y. Wen, W.D. Marshall, Simultaneous mobilization of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds from soil with a nonionic surfactant and [S,S]-EDDS in admixture: metals, *J. Hazard. Mater.* 197 (2011) 361–368.
- [143] M.T. Alcantara, J. Gomez, M. Pazos, M.A. Sanroman, Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma* 173 (2012) 128–133.
- [144] M. Cao, Y. Hu, Q. Sun, L. Wang, J. Chen, X. Lu, Enhanced desorption of PCB and trace metal elements (Pb and Cu) from contaminated soils by saponin and EDDS mixed solution, *Environ. Pollut.* 174 (2013) 93–99.
- [145] J. Mouton, G. Mercier, J.F. Blais, Amphoteric surfactants for pah and lead polluted-soil treatment using flotation, *Water Air Soil Pollut.* 197 (2009) 381–393.
- [146] T.M.S. Lima, L.C. Procópio, F.D. Brandão, A.M.X. Carvalho, M.R. Tótola, A.C. Borges, Simultaneous phenanthrene and cadmium removal from contaminated soil by a ligand/biosurfactant solution, *Biodegradation* 22 (2011) 1007–1015.
- [147] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.H. Woo, Effect of chitosan addition on phenanthrene solubilization in anionic or cationic surfactant solutions, *Desalin. Water Treat.* 37 (2012) 253–258.
- [148] J. López, R. Iturbe, L.G. Torres, Washing of soil contaminated with pahs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: effect of salt addition, *J. Environ. Sci. Health, Part. A: Environ. Sci. Eng. Toxic/Hazard. Subst. Control* 39 (2004) 2293–2306.

