

تأثیر بافت و رطوبت خاک در استخراج PCBs

علیرضا فرارویی، مسعود نوشادی* و سیف اله امین^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۵/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹)

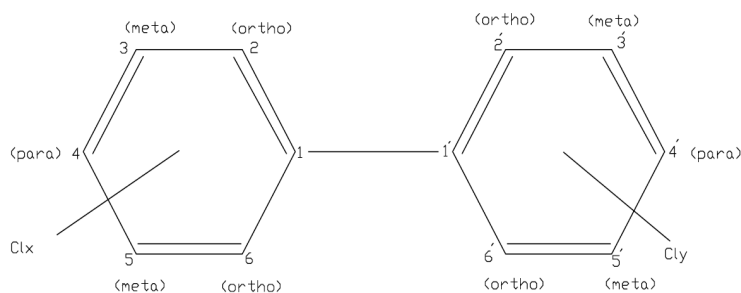
چکیده

آلاینده PCBs (Polychlorinated biphenyl) که ساخته بشر و جزء مواد آلی آلاینده پایدار است، با توجه به خطرات زیاد زیست محیطی باید در محیط زیست ردیابی، تعیین مقدار و تجزیه شود تا از خطرات آن کاسته شود. جهت ردیابی این ماده در خاک باید روش استخراج و شرایط مناسب اندازه گیری آن بررسی شود. دو نمونه خاک دو کیلو گرمی با دو بافت خاک مختلف انتخاب و محلول های خاک با اختلاط آروکلر ۱۲۵۴ به میزان ۱۰۰۰ µg/ml جهت استفاده در دستگاه GC ساخته شد. برای اندازه گیری آروکلر ۱۲۵۴ ساخته شده در نمونه خاک، از دستگاه GC-MS با فاز ساکن CP ۷۴۷۷ شرکت اجیلنت استفاده شد. آنالیز واریانس و تست میانگین استخراج آروکلر ۱۲۵۴ (در دو سطح پنج درصد و یک درصد) در دو بافت خاک با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که میانگین استخراج آروکلر ۱۲۵۴ در بافت خاک سبک تر (لوم شنی) بیشتر از بافت خاک ریزتر (لوم سیلتی) بوده و این اختلاف در سطح یک درصد ($P \leq 0/01$) معنی دار بود. این امر تأثیرگذاری بافت خاک را بر میزان استخراج نشان می دهد. با توجه به گران تر بودن قیمت حلال ها نسبت به آب، در این تحقیق برای استخراج بهینه، اقدام به افزایش رطوبت اولیه خاک در سطوح ۵ درصد، ۱۰ درصد، ۱۵ درصد، ۲۰ درصد شد تا میزان استخراج در رطوبت های متفاوت مشخص شود. نتایج نشان داد که در رطوبت اولیه ۲۰ درصد بیشترین میانگین استخراج رخ داد که نسبت به سایر رطوبت ها در سطح یک درصد ($P > 0/01$) معنی دار بود. البته تفاوت رطوبت از ۱۰ درصد به ۱۵ درصد اختلاف معنی داری نشان نداد ($P > 0/05$)، ولی رطوبت ۱۰ درصد نسبت به رطوبت ۵ درصد ($P > 0/05$) دارای اختلاف معنی دار بود.

واژه های کلیدی: بافت خاک، رطوبت خاک، آروکلر ۱۲۵۴، GC

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: noshadi@shirazu.ac.ir



شکل ۱. ساختار نهایی PCBs

مقدمه

ماده پلی کلرینتد بیفنیل (Polychlorinated biphenyl (PCBs)) یکی از ترکیبات آلی ساخته بشر با فرمول $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ است که با حداکثر ۱۰ اتم کلر متصل شده به دو حلقه بنزن تشکیل یک مولکول PCBs را می دهد (شکل ۱). این ماده در سال ۱۸۸۱ اختراع و در سال ۱۹۲۹ به تولید صنعتی رسید (۷). این ماده در ابتدا به عنوان جایگزینی برای روغن های مایع معدنی در مایع های دی الکتریک به خاطر ریسک زیاد در آتش گرفتن به کار گرفته شد. مشتقات PCBs بی بو، بی مزه با رنگ زرد کم رنگ متمایل به شفاف، با گرانبوی زیاد و حلالیت کم در آب (حدود $4 - 0.076 \text{ g/m}^3$) است. حلالیت در آب معدنی به علت یونیزه بودن کمتر از آب معمولی است. مشتقات PCB دارای فشار بخار کم در دمای اطاق، حلالیت بسیار زیاد در حلال های آلی، روغن و چربی ها، هدایت گرمایی بسیار زیاد، مقاومت زیاد در مقابل تجزیه حرارتی، نقطه اشتعال زیاد (حدود $380-170^\circ\text{C}$)، جرم مخصوص از $1/182$ تا $1/566 \text{ g/m}^3$ است. این ماده فرار بوده و هدایت الکتریکی پایینی دارد و هرچه درجه کله شدن آن بالا رود، نقطه ذوب و همچنین حلالیت در چربی و روغن افزایش یافته ولی فشار بخار و حلالیت در آب کاهش می یابد.

کمپانی مونسانتو (Monsanto) از سال ۱۹۳۰ تا ۱۹۷۷ این ماده (PCB) را با نام تجاری آروکلر (Aroclor) تولید کرد. موارد استفاده این ماده در خازن ها، مایع های دی الکتریک، ترانسفورماتورها، مایع پمپ های وکیوم، صنایع لاستیک سازی، رنگ سازی، کفش، نرم کننده در صنایع رنگ و سیمان، صنایع

پی وی سی، پوشش های سیم، آفت کش ها، لوازم ضد حریق، صنایع چسب سازی، چوب های مصنوعی کف ساختمان، صنایع ریخته گری، ترکیبات ضد آب، کابل سازی، لامپ های فلئورسنت، روغن های هیدرولیک، توربین های گازی، جوهرهای پرینتر، آسفالت و ... است (۷ و ۹).

با توجه به استفاده این ماده در داخل ترانسفورماتورها، برنامه سازمان ملل در محیط زیست (United nations environmental program (UNEP)) مقدار PCBs در روغن ترانسفورماتور (TO)) را به شرح زیر ارائه نمود:

۱. در صورتی که PCB در روغن ترانسفورماتور (To) به اندازه بیشتر از 500 ppm باشد به نام PCB ترانسفورماتور
۲. در صورتی که PCB در روغن ترانسفورماتور (To) به اندازه $50-500 \text{ ppm}$ باشد به نام PCB آلاینده
۳. در صورتی که PCB در روغن ترانسفورماتور (To) به اندازه کمتر از 50 ppm باشد به نام PCB غیر ترانسفورماتور شناخته می شود.

سمیت PCBs در مشتقات آن متفاوت است و به ساختار مولکولی آن بستگی دارد. هر چه مولکول تخت (coplanar) و مکان قرارگیری یون کلرین در حالت های غیر از "اورتو" باشد، سمی تر و به عبارت دیگر برای طبیعت سخت تجزیه است (۱). ترکیبات و مشتقات PCBs به صورت فعال در خاک و ذرات معلق در هوا وجود دارد و تقریباً غیر قابل حل در آب است. از طرف دیگر PCBs به صورت تجمعی در موجودات زنده و در زنجیره غذایی می ماند و می تواند از خاک به هوا، از هوا به موجودات زنده و خاک، از خاک به گیاه، از گیاه به حیوانات

PCBs با کلرین زیاد که به ذرات خاک جذب می‌شوند حتی در مقابل نفوذ عمقی هم مقاومت می‌نمایند و به راحتی جذب گیاه هم نمی‌شوند. مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب و دفع PCBs از خاک، ترکیب خاک و اندازه دانه‌های خاک است.

مواد آلی طبیعی در خاک و رسوب به‌طور مؤثری بر ظرفیت جذب PCB به خاک تأثیر می‌گذارد که بیشتر شامل هوموس، بیوپولیمیر، لیپید، پروتئین، لیگنین و کربن سیاه است. مواد هوموس سهم بسیار زیادی در مواد آلی در خاک و رسوب دارند (۸ و ۱۵). این مواد سهم به‌سزایی در جذب PCB دارند (۲) و به سه گروه کلی اسیدفولیک، هیومین و اسید هیومیک تقسیم می‌شوند (۶).

در این بین تحقیقات عمده‌ای درخصوص تأثیر اندازه ذرات خاک بر میزان جذب PCB انجام شده است (۲، ۶، ۱۰، ۹، ۱۱ و ۱۷) توافق عمومی نسبت به تأثیر اندازه دانه‌های خاک بر جذب PCBs وجود ندارد. در یک تحقیق در نمونه‌های جمع‌آوری شده، به غیر از دانه‌های با اندازه $990-293 \mu\text{m}$ و کمتر از $69 \mu\text{m}$ آلاینده PCB به‌صورت یکنواخت بین ذرات خاک با اندازه‌های مختلف پخش شده بود (۲). آنها به این نتیجه رسیدند که در خاک‌های فشرده یا شیشه مانند اندازه دانه خاک بر مقدار جذب PCBs (قسمت یا سهم PCB در خاک) تأثیری ندارد و همچنین لای و رس تأثیر محسوسی بر دفع PCBs در نمونه‌هایشان نداشته است. آنها همچنین نتیجه گرفتند تا زمانی که به هر علتی توزیع اندازه‌های دانه خاک تغییری نکند، تأثیری بر دفع PCBs به‌وجود نمی‌آید. در تحقیق دیگری محققین دریافتند که مشتقات آبگریز که کلرین کمی دارند، بیشترین تغییرات از سریع تا کند را برای دفع دارند و در نتیجه دارای بیشترین مقاومت نسبت به جذب را در خاک دارا هستند. برعکس غالب مشتقات آبگریز که کلرین زیادی دارند، تغییرات قابل ملاحظه‌ای را در شدت جذب نشان نمی‌دهند و در طول ۴۸۰ ساعت آزمایش کمترین ضریب مقاومت به جذب را داشتند. دفع قسمت‌های عمده‌ای از PCBs ها می‌تواند توسط مدل دو قسمتی که شامل یک شدت دفع ابتدایی زیاد که بعداً تبدیل به یک شدت ملایم‌تر می‌شود، بیان شود. اما باید توجه

گیاه‌خوار و از آن به حیوانات رده بالاتر، انتقال یابد (۱۲ و ۱۴). این ماده به راحتی در پوست نفوذ و در بافت‌های چربی رسوب می‌کند که باعث تغییرات خون، تخریب کبد، لاغر شدن غده تیموس و غدد تناسلی، تغییرات هورمونی، کم کردن رشد یادگیری در کودکان و سرطان کبد می‌شود. مثلاً دفن غیراصولی ۲۸۰ کیلوگرم این ماده (آروکلر) داخل مزارع برنج ژاپن و سپس استفاده از سبوس برنج به‌عنوان خوراک طیور در سال ۱۹۶۸ باعث یک مسمومیت وسیع به‌عنوان یوشو برای ۱۴۰۰۰ نفر شد (۱). با توجه به گستردگی پخش و تأثیرات بسیار خطرناک PCBs، در کنفرانس ۱۹۷۶ آمریکا و پیمان‌نامه ۲۰۰۱ استکهلم این ماده به‌عنوان یک ماده ممنوعه در محیط باز نام برده شده است. به همین علت سازمان بهداشت جهانی و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) آن را جزء آلاینده‌های آلی پایدار که ماده‌ای آلاینده با درجه‌بندی B۲ که از نظر سرطان‌زایی خطرناک است، می‌داند (۵). راهنمای کیفی محیط زیست کانادا ((CEQG))، میزان مجاز این ماده در خاک کشاورزی و همچنین در زمین‌های فضای سبز شهری را 5 mg/kg soil و در مناطق صنعتی و تجاری را 33 mg/kg soil اعلام نموده است. این مشخصات لزوم تعیین مقدار دقیق آروکلر را در خاک نشان می‌دهد که دلیل انجام این تحقیق است. در آب تجمع PCBs با کلرین کم به علت حلالیت زیادتر بیشتر است. در خاک و رسوب برعکس مشتقات با کلرین بیشتر جذب ذرات آلی خاک می‌شوند. پارامترهایی که عمدتاً بر حرکت PCB در خاک تأثیر می‌گذارند، شامل چگالی ظاهری خاک، توزیع اندازه ذرات خاک، شرایط رطوبتی و نفوذپذیری است (۱۶). منشأ حرکت PCBs از آب و خاک است و تجمع PCB بیشتر در مجاورت مناطق صنعتی و کف دریاچه‌ها است (۴).

جذب PCB به ذرات خاک، با مقدار کلرین، سطح مؤثر ذرات خاک و مقدار ماده آلی خاک افزایش می‌یابد. جذب بیشتر PCBs از ذرات خاک توسط گیاهان برای مشتقات با کلرین کمتر و با حلالیت بیشتر است (۱۶). آن قسمت از مشتقات

۴. جداسازی سایر ترکیبات هالوژنه، که به‌طور خلاصه در زیر آمده است. در این تحقیق از GC-MS و ستون $CP-Sil\ 5/C18\ CB\ 50\ x\ 0.25\ (0.1)$ استفاده شد. برای این دستگاه، گاز نیتروژن خشک فشرده شده به‌عنوان گاز تمیز کننده (Make-up gas) استفاده شد که به‌وسیله یک کمپرسور هوا به داخل دستگاه با شدت جریان $30\ ml/min$ تزریق شد. گاز حامل گاز هلیم با فشار $1\ psi$ و سرعت $40\ cm/s$ بود (۱۳).

درجه حرارت اولیه آن در 75 درجه سانتی‌گراد برای مدت دو دقیقه تنظیم شد و با نرخ $15^\circ\ C/min$ تا 150 درجه سانتی‌گراد زیاد شد و بلافاصله تا $290^\circ\ C$ با نرخ $2/5^\circ\ C/min$ افزایش یافت. درجه حرارت واقعی قسمت تزریق همیشه پایین‌تر از درجه آن بود. برای بیشتر آزمایش‌ها برای شروع احتیاج به حداقل 2 دقیقه زمان بود تا درجه قسمت تزریق به درجه آن برسد. پارازیت‌ها (Interference) در آزمایش می‌تواند بر اثر آلودگی در حلال، ظرف نمونه، شیشه آزمایش، و سایر وسائل نمونه‌برداری ایجاد شود و باعث بالا بردن خطا در نتایج کروماتوگرام شود. بنابراین تمام تجهیزات توسط هگزان شسته شدند. برای تمیز کردن سرنگ تزریق از هگزان استفاده شد.

برای هر روش تشخیص PCB یک ستون مشخص باید مورد استفاده قرار گیرد. آنالیز پیشنهادی EPA معمولاً براساس ECD (Electron capture detector) انجام می‌شود. در این تحقیق جهت ایجاد استاندارد مناسب‌تر برای عدم استفاده از رادیوکتیو و جدا کردن پیک‌های متداخل و تخمین مناسب‌تر از (MSD) که از آشکار سازهای انتخابی جرمی (Mass detector selective) بود، استفاده شد و در نتیجه مشکل یکجا بودن پیک‌ها که در دیگر آشکارسازها اتفاق می‌افتد، به‌وسیله این فاز ساکن مرتفع شد. به همین دلایل در این تحقیق برای جلوگیری از هر گونه خطایی اقدام به خرید فاز ساکن از شرکت اجیلنت با مشخصه $CP-Sil\ 5/C18\ CB\ 50m,0.25mm,0.1\ \mu m$ مدل CP 7477 و آشکارساز MSD شد.

داشت که مولکول‌های PCBs با وزن مولکولی زیاد رفتار متفاوتی نشان می‌دهند (۱۸ و ۱۱).

به جهت اندازه‌گیری مقدار PCB در خاک روش‌های متعددی برای استخراج محلول از محیط خاک وجود دارد که $Dionex\ (ASE\ 200)$ و $SOXHLET$ دو مورد از این روش‌ها است. برای مثال در یک تحقیق استخراج PCB را با روش $Dionex\ (ASE\ 200)$ مناسب دانستند و به نتایج قابل قبولی نیز رسیدند (۱۵). از طرف دیگر در یک تحقیق به این نتیجه رسیدند که در مجموع روش Soxhlet نتایج دقیق‌تری را در تحقیقات گذشته ارائه نکرده است (۱۳).

بنابراین تحقیقی لازم است تا ضمن بررسی تأثیر بافت خاک بر میزان جذب PCB عامل دیگری که ممکن است مبنای این اختلافات بر میزان جذب را نشان دهد، بررسی نماید. در این تحقیق با در نظر گرفتن دو بافت خاک متفاوت شنی لومی و سیلتی لوم و تأثیر هم‌زمان رطوبت بر آنها (به‌عنوان عامل پنهان اختلاف تحقیقات گذشته) بررسی شد تا تفاوت میزان جذب PCB در آنها مشخص شود.

مواد و روش‌ها

با توجه به اینکه از PCBs ترکیبات پیچیده‌ای ساخته می‌شود، لذا تجزیه (تشخیص انواع مشتقات) و تعیین مقدار آن در دنیا بسیار مشکل و در ایران با توجه به کمبود امکانات و عدم وجود تجربه کافی به‌صورت دقیق امکان‌پذیر نیست. برای ترکیبات آلی که آلودگی محیط زیست را به‌دنبال دارد، استفاده از GC بهترین روش برای شناخت است. در این تحقیق از دستگاه آجیلنت مدل $HPV890A$ جهت تخمین میزان PCBs در نمونه‌های استخراجی خاک استفاده شده است. روش آزمایش با GC به‌عنوان مهم‌ترین روش برای جداسازی و آنالیز و شناخت مواد تبخیر و نیمه‌تبخیر پذیر استفاده می‌شود. فعالیت‌هایی که در کل برای تشخیص ماده PCBs با دستگاه GC انجام شد عبارتند از: ۱. انتخاب و تنظیمات ستون ۲. تهیه گاز حامل مناسب ۳. تنظیمات و برنامه زمانی درجه حرارت آن و قسمت تزریق و

جدول ۱. رقیق‌سازی و ساخت محلول استوک استاندارد آروکلر ۱۲۵۴ در هگزان

تکرار	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
غلظت استاندارد استفاده شده برای محلول (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۰/۵	۱	۱	۱

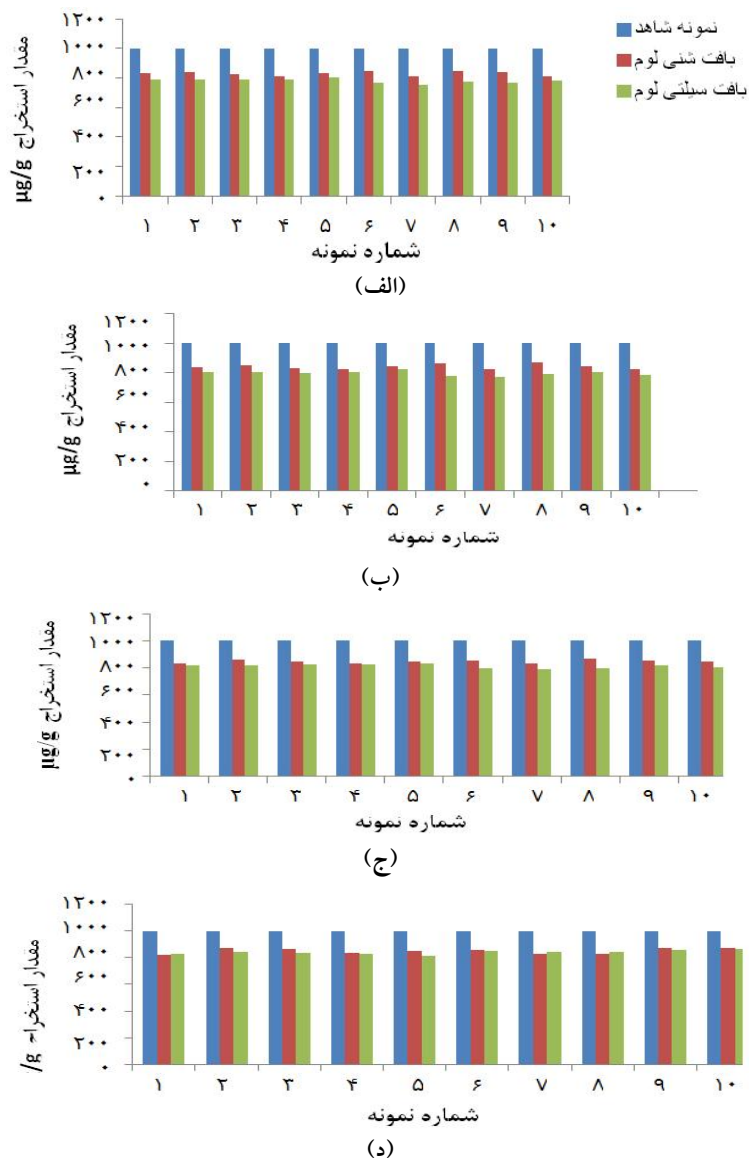
جدول ۲. مشخصات دانه‌بندی خاک‌های مورد آزمایش

شناسه خاک	بافت خاک	چگالی ظاهری (kg/m^3)	درصد شن	درصد سیلت	درصد رس
نمونه ۱	شنی لومی	۱۸۲۰	۶۳	۱۹	۱۸
نمونه ۲	سیلتی لوم	۱۹۵۰	۲۱	۶۲	۱۷

مخلوط‌کن به‌هم زده شد و تقسیم‌بندی‌های یک میکرولیتری آماده شدند. مواد آلی آلاینده از خاک، جداسازی شد. یک سلول جدا کننده با فیلتر توری از آب پر شد و سپس با یک مخلوط‌کن با سرعت زیاد جداسازی انجام شد و اجازه داده شد که نشست نماید. سپس مایع خارج و سلول دوباره پر شد. بعد از سه بار تکرار، آب به سلول اضافه شد تا آب روی سطح نمونه سرریز شود. پس از خروج آب اجازه داده شد که سلول خشک شود. با سه تکرار و با مقایسه با نمونه استاندارد بین ۹۱ تا ۹۴ درصد راندمان جداسازی اتفاق افتاد. شناسائی نمونه مجهول توسط مقایسه زمان تأخیر، شکل پیک و الگوی نمونه نسبت به استاندارد مشخص شد. تعیین مقدار براساس سطح زیر منحنی نمونه یا ارتفاع پیک نسبت به پیک استاندارد انجام گرفت. برای تزریق یک میکرولیتری محلول استاندارد از سرنگ ۱۰ میکرولیتری استاندارد استفاده شد. دستگاه قابلیت برنامه‌ریزی درجه حرارتی از دمای اطاق تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون محدودیت زمان اندازه‌گیری را داشت. جهت تعیین تأثیر سطح رطوبت خاک بر راندمان استخراج، یک سری آزمایش غربالگری با استفاده از آب در حرارت ۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

در شروع کار و پس از روشن کردن دستگاه GC، مدتی زمان داده شد تا درجه حرارت‌های جریان گاز و آون به تعادل برسند. درجه حرارت آون طبق برنامه‌ریزی‌های ارائه شده قبلی انجام شد. ابتدا یک محلول آروکلر ۱۲۵۴، یک میکروگرم بر میلی‌لیتر.

برای اطمینان از آلوده نبودن خاک به PCB از دو منطقه دور در شهرستان‌های اقلید و مرودشت فارس دور از ترانسفورماتورها و شبکه برق دو نمونه خاک ۲ کیلوگرمی از دو محل با دو بافت مختلف انتخاب و بافت آنها تعیین شد. نتایج دانه‌بندی و مشخصات فیزیکی نمونه‌های خاک در جدول (۲) ارائه شده است. طبق این جدول که براساس روش هیدرومتر (USDA) انجام شد، نمونه‌های خاک دارای بافت شن لوم و سیلتی لوم بودند. یک گرم از خاک نمونه با آب دو بار تقطیر، در یک لوله آزمایشگاهی ترکیب کرده و به سطح رطوبتی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد رسانده شد. شاخه برگ کوچک و سنگریزه از نمونه حذف و یک گرم از نمونه در لوله آزمایشگاهی چهار میلی‌لیتری گذاشته شد. جهت اضافه کردن آروکلر، برای تمام نمونه‌ها از نمونه استاندارد که میزان PCB آن به‌صورت آروکلر ۱۲۵۴ بود با مقدار ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر بود استفاده شد. در این تحقیق از آروکلر ۱۲۵۴ با کد ۴۸۵۸۶ با خلوص ۱۰۰ درصد به مقدار ۵۰ میلی‌گرم در هر بسته تولید شرکت سوپلکو استفاده شد. با توجه به نیمه‌فرار بودن این ترکیب، بلافاصله ۵۰ میلی‌گرم آروکلر ۱۲۵۴ در هگزان مایع با خلوص ۹۹/۵ درصد حل شد و سپس به غلظت‌های استاندارد طبق جدول (۱) رسانده شد. در حالی‌که در سایر روش‌های معمول از حلال جهت استخراج استفاده می‌شود، در این تحقیق از آب به‌عنوان حلال استفاده شد که آب با نسبت ۲:۱ با خاک ترکیب شد. نمونه یک دقیقه به‌وسیله



شکل ۳. مقایسه مقدار استخراج PCB از خاک با آب مقطر: الف) رطوبت ۵٪، ب) رطوبت ۱۰٪، ج) رطوبت ۱۵٪، د) رطوبت ۲۰٪.

درصد به ۸۵/۱۷ درصد در رطوبت ۲۰ درصد افزایش یافت. این افزایش راندمان استخراج در بافت خاک ریز با افزایش رطوبت بیشتر شد (راندمان استخراج از ۷۸/۰۷ درصد در رطوبت ۵ درصد به ۸۴/۶۶ درصد در رطوبت ۲۰ درصد افزایش یافت) که نشان از تأثیر بیشتر رطوبت بر بافت خاک ریزتر در میزان استخراج آروکلر دارد. در تمام رطوبت‌ها بافت خاک به‌تنهایی بر میزان استخراج آروکلر نقش مؤثر داشت. میانگین استخراج آروکلر با توجه به میزان رطوبت اولیه در سطح یک درصد به میزان معنی‌داری با یکدیگر متفاوت بودند (جدول ۴).

رطوبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد در شکل (۳) نشان داده شده است. همچنین میزان راندمان استخراج در بافت خاک با رطوبت‌های مختلف در جدول (۳) آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در بافت خاک سبک‌تر (شنی‌لوم) میزان استخراج نسبت به بافت خاک ریزتر خطای کمتری نسبت به شاهد وجود داشت و در شرایط یکسان رطوبتی و مقدار آروکلر تزریقی، میزان استخراج در بافت خاک درشت‌تر بیشتر بود. میزان خطا در بافت خاک درشت با افزایش رطوبت اولیه، کاهش یافت، به گونه‌ای که راندمان استخراج از ۸۲/۹۲ درصد در رطوبت ۵

جدول ۳. راندمان استخراج PCB (درصد) از خاک در رطوبت‌های مختلف

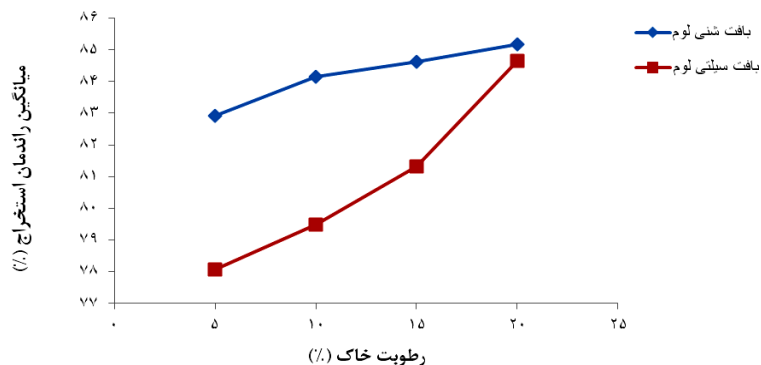
بافت خاک	شماره نمونه	رطوبت خاک (%)			
		۲۰	۱۵	۱۰	۵
شنی لوم	۱	۸۲/۳	۸۳/۳	۸۳/۵	۸۳/۱
	۲	۸۷	۸۶/۱	۸۵/۱	۸۴/۱
	۳	۸۶/۷	۸۴/۵	۸۳/۳	۸۲/۳
	۴	۸۳/۸	۸۳/۱	۸۲/۷	۸۱/۴
	۵	۸۴/۹	۸۴/۴	۸۴/۵	۸۳/۲
	۶	۸۶/۱	۸۵/۵	۸۶/۳	۸۴/۵
	۷	۸۲/۸	۸۳/۱	۸۲/۴	۸۰/۸
	۸	۸۳/۲	۸۶/۵	۸۶/۹	۸۴/۸
	۹	۸۷/۶	۸۵/۳	۸۴/۴	۸۳/۹
	۱۰	۸۷/۳	۸۴/۵	۸۲/۴	۸۱/۱
	میانگین	۸۵/۱۷	۸۴/۶۳	۸۴/۱۵	۸۲/۹۲
سیلتی لوم	۱	۸۲/۸	۸۱/۷	۸۰/۱	۷۹/۲
	۲	۸۴/۱	۸۲/۱	۸۰/۳	۷۸/۸
	۳	۸۳/۳	۸۲/۳	۷۹/۵	۷۸/۹
	۴	۸۳/۱	۸۲/۴	۸۰/۵	۷۹
	۵	۸۱/۲	۸۳/۳	۸۲/۳	۸۰/۱
	۶	۸۵/۲	۷۹/۷	۷۷/۹	۷۶/۷
	۷	۸۴/۷	۷۸/۹	۷۶/۹	۷۵/۶
	۸	۸۴/۲	۸۰/۱	۷۸/۹	۷۷/۳
	۹	۸۵/۵	۸۲/۲	۸۰/۲	۷۶/۸
	۱۰	۸۶/۹	۸۰/۴	۷۸/۲	۷۸/۳
	میانگین	۸۴/۶۶	۸۱/۳۱	۷۹/۴۸	۷۸/۰۷

جدول ۴. آنالیز واریانس بافت خاک و سطوح مختلف رطوبت اولیه در ارتباط با میانگین استخراج آروکلر

معنی داری	F آزمون	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	مرجع
۰/۰۰۰	۲۸/۱۶۹	۶۷۵۴/۶۴۱	۷	۴۷۲۸۲/۴۸۸	مدل اصلاح شده
۰/۰۰۰	۲/۲۷۰ E ۵	۵/۴۴۲ E ۷	۱	۵/۴۴۲ E ۷	عرض از مبدا
۰/۰۰۰	۱۰۰/۸۶۳	۲۴۱۸۶/۰۱۳	۱	۲۴۱۸۶/۰۱۳	بافت خاک
۰/۰۰۰	۲۵/۷۶۳	۶۱۷۷/۷۱۳	۳	۱۸۵۳۳/۱۳۸	رطوبت
۰/۰۰۱	۶/۳۴۴	۱۵۲۱/۱۱۳	۳	۴۵۶۳/۳۳۸	بافت خاک × رطوبت
			۸۰	۵/۴۴۹ E ۷	مجموع
			۷۹	۶۴۵۴۷/۳۸۸	اصلاح شده کل

امر نشان‌دهنده تأثیر بافت خاک بر میزان استخراج آروکلر است. با توجه به شکل (۲) میانگین آروکلر استخراج شده در رطوبت‌های متفاوت، مختلف بود و با افزایش رطوبت اولیه خاک، مقدار استخراج آروکلر افزایش یافت. این میزان تفاوت

میانگین مقدار استخراج بسته به نوع خاک نیز مطابق جدول (۴) در سطح ۱ درصد کاملاً معنی‌دار بود. به عبارت دیگر در بافت خاک ریزتر (سیلتی لوم) میزان استخراج در تمام رطوبت‌ها از بافت خاک سبک‌تر (شنی لوم) به میزان معنی‌داری کمتر بود. این



شکل ۴. میانگین راندمان استخراج در رطوبت‌های متفاوت و دو بافت خاک متفاوت

جدول ۵. آنالیز واریانس سطوح مختلف رطوبت اولیه در ارتباط با میانگین استخراج آروکلر نسبت به یکدیگر

سطح اطمینان ۹۵ درصد	مغایر رطوبت خاک (۱)	مغایر رطوبت خاک (۲)	میانگین اختلافات (۲-۱)	خطای استاندارد	معنی داری	حد پایین	حد بالا
-۰/۳۲۱۰	۱۰	۱۰	-۱۳/۲۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۴۲	-۲۶/۰۷۹۰	۰/۳۲۱۰
-۱۱/۸۷۱۰	۱۵	۱۵	-۲۴/۷۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	-۳۷/۶۲۹۰	۱۱/۸۷۱۰
-۲۸/۵۲۱۰	۲۰	۲۰	-۴۱/۴۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	-۵۴/۲۷۹۰	۲۸/۵۲۱۰
۲۶/۰۷۹۰	۵	۵	۱۳/۲۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۴۲	۰/۳۲۱۰	۲۶/۰۷۹۰
۱/۳۲۹۰	۱۵	۱۵	-۱۱/۵۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۹۵	-۲۴/۴۲۹۰	۱/۳۲۹۰
-۱۵/۳۲۱۰	۲۰	۲۰	-۲۸/۲۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	-۴۱/۰۷۹۰	۱۵/۳۲۱۰
۳۷/۶۲۹۰	۵	۵	۲۴/۷۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	۱۱/۸۷۱۰	۳۷/۶۲۹۰
۲۴/۴۲۹۰	۱۰	۱۰	۱۱/۵۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۹۵	-۱/۳۲۹۰	۲۴/۴۲۹۰
-۳/۷۷۱۰	۲۰	۲۰	-۱۶/۶۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۶	-۲۹/۵۲۹۰	-۳/۷۷۱۰
۵۴/۲۷۹۰	۵	۵	۴۱/۴۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	۲۸/۵۲۱۰	۵۴/۲۷۹۰
۴۱/۰۷۹۰	۱۰	۱۰	۲۸/۲۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۰	۱۵/۳۲۱۰	۴۱/۰۷۹۰
۲۹/۵۲۹۰	۱۵	۱۵	۱۶/۶۵۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۰/۰۰۶	۳/۷۷۱۰	۲۹/۵۲۹۰

بافت به یکدیگر نزدیک‌تر شد (شکل ۴). بنابراین در نظر گرفتن هر دو عامل بافت خاک و رطوبت اولیه خاک در زمان نمونه‌گیری بسیار مهم است. در جدول (۴) تفاوت میانگین استخراج دو بافت خاک بدون در نظر گرفتن سطح رطوبتی آمده است. این جدول، نتایج نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح یک درصد بین دو بافت خاک بود. از آنجا که میزان استخراج در کلیه سطوح رطوبتی (از ۵ تا ۲۰ درصد) میانگین‌گیری شده است، بنابراین تنها عامل مؤثر، بافت خاک بوده و در نتیجه بافت خاک به گونه‌ای معنی‌دار بر میزان استخراج مؤثر بود. در جدول (۵) آنالیز واریانس سطوح مختلف رطوبتی بدون در نظر گرفتن بافت خاک آمده است. این

راندمان عصاره‌گیری براساس رطوبت معین در سطح یک درصد معنی‌دار بود جدول (۴) و نشان‌دهنده این است که میزان رطوبت اولیه خاک به گونه‌ای معنی‌دار بر میزان استخراج PCB از خاک مؤثر بود و هرچه رطوبت اولیه خاک به مقدار ۲۰ درصد نزدیک می‌شد، میزان استخراج به مقدار واقعی (شاهد) نزدیک‌تر بود.

براساس جدول (۴) تأثیر متقابل و بافت خاک در راندمان عصاره‌گیری نیز در سطح یک درصد معنی‌دار بود. میانگین مقدار استخراج آروکلر در هر بافت خاک از رطوبت اولیه ۵ درصد به سمت رطوبت اولیه ۲۰ درصد افزایش یافت. با افزایش رطوبت خاک به ۲۰ درصد میانگین میزان استخراج دو

را داشت و اختلاف مقدار استخراج آن با سایر سطوح رطوبتی در سطح یک درصد معنی دار بود که نشان دهنده الزام افزایش رطوبت نمونه‌ها حداقل تا ۴۸ ساعت قبل از فرایند استخراج است. نتایج استخراج آروکلر در هر سطح رطوبتی در دو بافت خاک نیز نشان داد که استخراج آروکلر از بافت خاک سبک‌تر (شنی لومی) تقریباً چهار درصد بیشتر از بافت خاک ریزتر (سیلتی لوم) بود که از نظر آماری در سطح یک درصد اختلاف معنی دار نشان می‌دهد. همچنین اختلاف مقدار استخراج آروکلر در دو بافت خاک در سطح رطوبت ۲۰ درصد اندک بود که تأیید مجددی بر بالا بردن رطوبت اولیه نمونه در زمان آزمایش برای رسیدن به دقت بیشتر استخراج است. این تحقیق می‌تواند توجیه یکی از دلایل اختلاف نتایج تحقیقات (۳) و (۲) و بسیاری از تحقیقات دیگر باشد.

آنالیز نشان دهنده اختلاف معنی دار سطوح مختلف رطوبتی با رطوبت در سطح پنج درصد بود (به غیر از رطوبت ۱۰ با ۱۵ درصد در مقایسه با یکدیگر) (جدول ۵). طبق جدول (۳) و شکل (۴) هر چه رطوبت افزایش می‌یابد، اختلاف بین میانگین استخراج بین دو بافت خاک کاهش می‌یابد. این کاهش اختلاف در رطوبت ۲۰ درصد به حدی رسید که در سطح پنج درصد اختلاف معنی دار بین میانگین استخراج دو بافت خاک وجود نداشت و در این رطوبت، میزان استخراج به بافت خاک وابستگی ندارد.

نتیجه گیری

نتایج تأثیر رطوبت اولیه خاک بر راندمان استخراج آروکلر نشان داد که سطح رطوبتی ۲۰ درصد حداکثر مقدار استخراج آروکلر

منابع مورد استفاده

- Ahlborg, U. G., G. C. Becking, L. S. Birnbaum, A. Brouwer. 1994. Toxic equivalency factor for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*. 28: 1049-1067.
- Carroll, K.M., M. R. Harkness, A. A. Bracco and R. R. Balcarcel. 1994. Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson river sediments. *Environ. Sci. and Tech*. 28(2): 253-258.
- Donnelly, J. R. 1996. Modular methodology for determination of polychlorinated biphenyls in polyvinyl chloride and soil organic matter. *Environ. Sci. and Tech*. 31(3): 792-799.
- Erickson, M. D. 1997. Analytical chemistry of PCBs, 2nd. PP. 52-172. *In: CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.*
- Health Effects of PCBs. PP. 12-40. *In: U.S. Envir. Protection Agency*. 13 June 2013
- Huang, H. D., J. T. Horng, C. C. Lee and B. J. Liu. 2003. ProSplicer: a database of putative alternative splicing information derived from protein, mRNA and expressed sequence tag sequence data. *Geno. Bio*. 4: 29-40.
- Hurst, R. W. 1987. Practical solutions to PCB problems. PP. 77-152. *In: Industry and PCBs*, 1. The Canadian Electricity Forum Inc., Pickering.
- Imamoglu, S. and A. Karademir. 2002. The characterization and disposal methods of the flotation deinking sludge in the recycled fiber mill. Appropriate environmental and solid waste management and technologies for developing countries. Vol. 3, ISWA International Congress 2002 Istanbul.
- Jakher, A., G. Achari and C. H. Langford. 2007. An investigation in to solvent extraction of PCBs from weathered soils. *Environ. Tech*. 28(1): 49-57.
- King, A., P. Grathwohl and W. P. Ball. 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soil, sediments and rocks. *Adv. in Water Resour*. 25:985-1016.
- Lamoureux, E. M. and B. J. Brownawell. 1999. Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. *Environ. Toxicol. and Chem*. 18(8): 1733-1741.
- Meckes, M. C., J. Tillman, L. Drees and E. Saylor. 1997. Removal of PCBs from a contaminated soil using CF₂ systems solvent extraction process. *J. Air Waste Manage. Assoc*. 47: 1119-1124.
- O'Connell, M. 2009. Optimizing solvent extraction of PCBs from soil. MSc. Thesis in Waterloo University.
- Waid, J. S. 1986. PCBs and the environment. PP. 22-30. *In: CRC Press, Inc. Boca Raton, FL.*
- Weber, W. J., E. J. LeBoeuf, T. M. Young and W. Huang. 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences. *Water Resour. Res*. 35(4): 853-868.

16. Wood, L. W., G. Y. Rhee, B. Bush and E. Barnard. 1987. Sediment desorption of PCB congeners and their bio-uptake by dipteran larvae. *Water Resour.* 21(8): 875-884.
17. Wu, S.C. and P. M. Gschwend. 1988. Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles. *Water Resour. Res.* 24(8): 1373-1383.
18. Xing, B. and J. J. Pignatello. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy soil as aroclors and individual congeners. *J. of AOAC International.* 79(4): 953-961.

The Effect of Soil Texture and Water Content on the Extraction of PCBs from Soil

A. Fararoei, M. Noshadi* and S. Amin¹

(Received: July 27-2015; Accepted: March 10-2018)

Abstract

PCBs are persistent organic pollutants which, due to high environmental hazards, must be traced, determined, and decomposed to reduce their risks. . To detect this material in the soil, the method of extraction and appropriate measuring conditions should be investigated. Two soil samples with two kg weight were selected with two different soil textures and the solutions of soil were made with the 1000 µg/ml aroclor 1254 mixture in a GC device. . Agilent GC-MS with stationary phase (CP 7477) was used to measure aroclor 1254. The analysis of variance and the test of the extraction mean of aroclor 1254 were compared in two soil textures. The results suggested that coarse texture soil (sandy loam) had a higher extract than the fine one (silty loam). The difference was statistically significant ($P < 0.01$). These findings suggested that the soil texture affected the extraction of aroclor from soil. In addition, four different levels of moisture (5%, 10%, 15% and 20%) produced in two soil textures and aroclor were measured. The highest level of extraction was obtained at 20% moisture, which was significantly higher than that in other levels ($P < 0.01$). The difference between the mean of extractions in the soil samples with 10% and 15% levels of moisture was non-significant ($P > 0.05$).

Keywords: Soil texture, Soil moisture, Aroclor 1254, GC.

1. Dept. of Water Eng., Faculty of Agric., Shiraz Univ., Shiraz, Iran.

*: Corresponding Author, Email: noshadi@shirazu.ac.ir