

## تأثیر بافت و رطوبت خاک در استخراج PCBs

علیرضا فرارویی، مسعود نوشادی\* و سیف اله امین<sup>۱</sup>

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

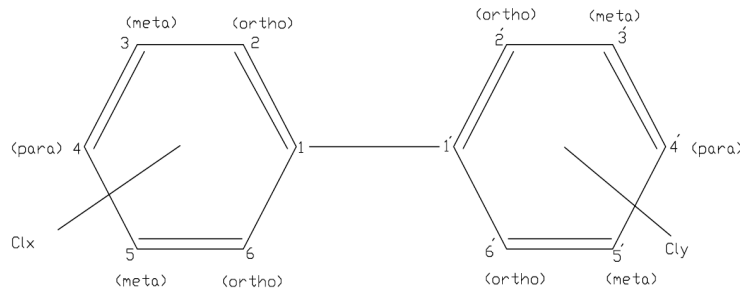
### چکیده

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

پی‌وی‌سی، پوشش‌های سیم، آفت‌کش‌ها، لوازم ضد حریق، صنایع چسب‌سازی، چوب‌های مصنوعی کف ساختمان، صنایع ریخته‌گری، ترکیبات ضد آب، کابل‌سازی، لامپ‌های فلئورسنت، روغن‌های هیدرولیک، توربین‌های 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 ۵۰۰ ppm باشد به نام PCB ترانسفورماتور
۲. در صورتی که PCB در روغن ترانسفورماتور (To) به اندازه ۵۰-۵۰۰ ppm باشد به نام PCB آلاینده
۳. در صورتی که PCB در روغن ترانسفورماتور (To) به اندازه کمتر از ۵۰ ppm باشد به نام PCB غیرترانسفورماتور شناخته می‌شود.

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 حالت‌های غیر از "اورتو" باشد، سمی‌تر و به عبارت دیگر برای طبیعت سخت‌تر تجزیه است (۱). ترکیبات و مشتقات PCBs به صورت فعال در خاک و ذرات معلق در هوا وجود دارد و تقریباً غیرقابل حل در آب است. از طرف دیگر PCBs به صورت تجمعی در موجودات زنده و در زنجیره غذایی می‌ماند و می‌تواند از خاک به هوا، از هوا به موجودات زنده و خاک، از خاک به گیاه، از گیاه به حیوانات

ماده پلی‌کلرینتید 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 می‌دهد (شکل ۱). این ماده در سال ۱۸۸۱ اختراع و در سال ۱۹۲۹ به تولید صنعتی رسید (۷). این ماده در ابتدا به‌عنوان جایگزینی برای روغن‌های مایع معدنی در مایع‌های دی‌الکتریک به خاطر ریسک زیاد در آتش گرفتن به کار گرفته شد. مشتقات PCBs بی‌بو، بی‌مزه با رنگ زرد کم‌رنگ متمایل به شفاف، با گرانش 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 حلال‌های آلی، روغن و چربی‌ها، هدایت گرمایی بسیار زیاد، مقاومت زیاد در مقابل تجزیه حرارتی، نقطه اشتعال زیاد (حدود  $380-170^\circ\text{C}$ )، جرم مخصوص از ۱/۱۸۲ تا  $1.566 \text{ g/m}^3$  است. این ماده فرار بوده و هدایت الکتریکی پایینی دارد و هرچه درجه کلره شدن آن بالا رود، نقطه ذوب و همچنین حلالیت در چربی و روغن افزایش یافته ولی فشار بخار و حلالیت در آب کاهش می‌یابد.

کمپانی مونسانتو (Monsanto) از سال ۱۹۳۰ تا ۱۹۷۷ این ماده (PCB) را با نام تجاری آروکلر (Aroclor) تولید کرد. موارد استفاده این ماده در خازن‌ها، مایع‌های دی‌الکتریک، ترانسفورماتورها، مایع پمپ‌های وکیوم، صنایع لاستیک‌سازی، رنگ‌سازی، کفش، نرم‌کننده در صنایع رنگ و سیمان، صنایع

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، بیوپلیمر، 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  $5 \text{ mg/kg soil}$  و در مناطق صنعتی و تجاری را  $33 \text{ mg/kg soil}$  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 به طور 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 به عنوان گاز تمیز کننده (Make-up gas) استفاده شد که به وسیله یک کمپرسور هوا به داخل دستگاه با شدت جریان ۳۰ ml/min تزریق شد. گاز حامل گاز هلیوم با فشار ۱ psi و سرعت ۴۰ cm/s بود (۱۳).

درجه حرارت اولیه آن در ۷۵ درجه سانتی گراد برای مدت دو دقیقه تنظیم شد و با نرخ  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا  $150^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد زیاد شد و بلافاصله تا  $290^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $2/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش یافت. درجه حرارت واقعی قسمت تزریق همیشه پایین تر از درجه آن بود. برای بیشتر آزمایش‌ها برای شروع احتیاج به حداقل ۲ 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 نمونه برداری 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، به وسیله 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 $\mu\text{m}$  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 (به عنوان 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 به صورت دقیق امکان‌پذیر نیست. برای ترکیبات آلی که آلودگی محیط زیست را به دنبال دارد، استفاده از GC بهترین روش برای شناخت است. در این تحقیق از دستگاه اجیلنت مدل HP۷۸۹۰A جهت تخمین میزان PCBs در نمونه‌های استخراجی خاک استفاده شده است. روش آزمایش با GC به عنوان 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

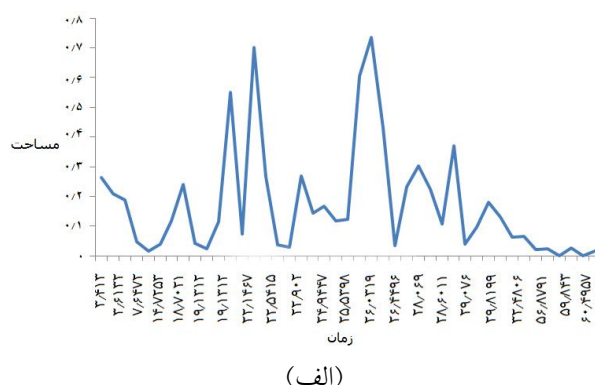
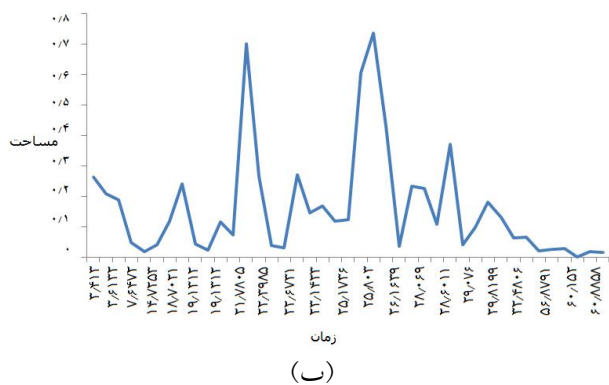
جدول ۲. مشخصات دانه‌بندی خاک‌های مورد آزمایش

شناسه خاک	بافت خاک	چگالی ظاهری ( $\text{kg/m}^3$ )	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 ۲. یک نمونه طیف خروجی آروکلر استخراجی از خاک: الف) بافت سیلتی لوم در رطوبت ۲۰ درصد و ب) بافت سیلتی لوم در رطوبت ۱۰ درصد

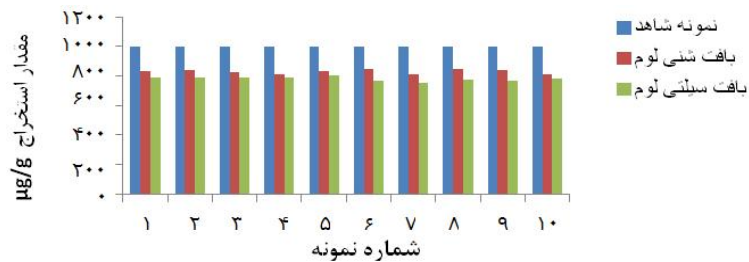
حلال شستشو شد و آماده تزریق نمونه بعدی شد. آخرین مشتق، PCB 209 است که همیشه قبل از  $28^{\circ}\text{C}$  در طی برنامه حرارتی شسته می‌شود. به نظر می‌رسد که با یک تداخل در بعضی از انواع مشتقات از شروع آزمایش ابتدا کم کلرین‌ها و در پایان کلرین‌های بالا (Octachloro Biphenyl) جداسازی می‌شوند. پیک‌های تیز و بلند در محدوده جداسازی می‌شوند. پیک‌های تیز و بلند در محدوده مشتق کمتر باشد، پیک کوچک‌تر بوده و در زمان کمتری رخ می‌دهد (ابتدای گراف). اگر مقدار کلرین مشتق متوسط باشد پیک بزرگ‌تر و در زمان متوسط (اواسط گراف) و هر چه کلرین بیشتر باشد پیک کوچک‌تر و در زمان بیشتری رخ می‌دهد (انتهای گراف در شکل ۲). این پیچیدگی مربوط به انطباق پیک PCBهای مشابه و جدا شدن مشتق در محدوده مشتقات PCB غیرمشابه است. در واقع در مشتقات ۴ و ۵ و ۶ کلرینه تداخل زیاد وجود داشت. برای مشخص کردن میزان استخراج آروکلر از هر بافت خاک خاص و تعیین اینکه این مقدار در شرایط مساوی آیا تفاوت معنی‌دار دارد، مقدار کل استخراج را در ۱۰ تکرار برای هر سطح رطوبتی مشخص و با انجام تست مقایسه میانگین‌ها و آنالیز واریانس نسبت به تعیین تفاوت مقدار استخراج در هر بافت خاک اقدام شد.

### نتایج

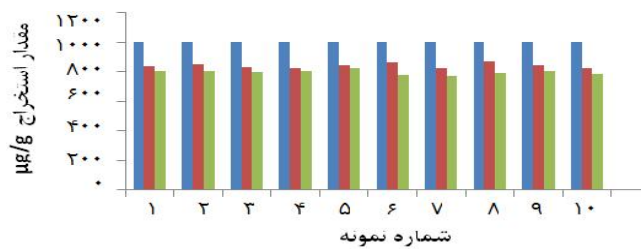
میزان استخراج آروکلر از دو خاک شنی لوم و سیلتی لوم در

در هگزان استوک استاندارد در ظرف ۱/۵ میلی‌لیتر شیشه‌ای به‌صورتی ساخته شد که با سایز سرنگ متناسب باشد محلول در ظرف کوچک نمونه ۱ تا ۲ دقیقه به‌وسیله مخلوط‌کن کاملاً مخلوط شد. برای مشخص کردن حد تشخیص، PCB استاندارد با غلظت کم آماده شد. برای این کار ۵۰ میکرو لیتر محلول استاندارد ۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر در ظرف ۱/۵ میلی‌لیتر ریخته شد و در ۹۵۰ میکرو لیتر هگزان حل شد. کل مایعات استاندارد در ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این محلول‌ها مطابق جدول (۱) ساخته شدند. برای تکرارپذیری دستگاه دوباره نمونه استاندارد تزریق شد. ارتفاع هر پیک در بار دوم باید بین به‌اضافه و منهای ۱۵ درصد هر یک از زمان‌های تأخیر بار اول باشد (باید پیک‌ها حداکثر به‌اضافه و منهای ۱۵ درصد اختلاف داشته باشند) که در این تحقیق تنها پیک‌هایی مورد محاسبه قرار گرفتند که ارتفاع پیک در بار دوم بین به‌اضافه و منهای ۱۲ درصد بود. مجدداً ۲ میکرو لیتر از نمونه تزریق شد که باید تمام شرایط GC مشابه شرایط تزریق کالیبره استاندارد باشد.

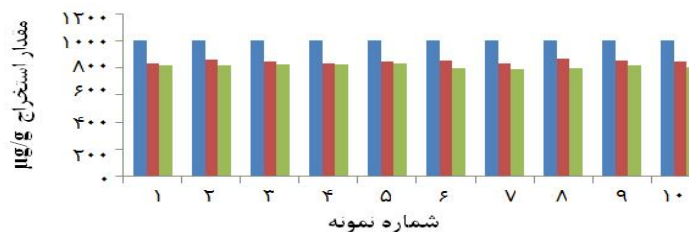
برای به حداقل رساندن حمل بیش از ظرفیت در نمونه‌های با غلظت زیاد، بین تزریق‌ها با سرنگ، گاز هگزان جهت شستشو تزریق شد. همچنین کلیه سرنگ‌های استفاده شده برای تزریق نمونه بین کارها شسته شد تا حمل بیش از ظرفیت به حداقل برسد. نمونه استاندارد برای هر ۱۰ نمونه یک‌بار تزریق شد و همچنین در انتهای یک مجموعه نمونه، یک‌بار نمونه استاندارد تزریق شد. بعد از اتمام هر نمونه، سرنگ ۲ بار توسط



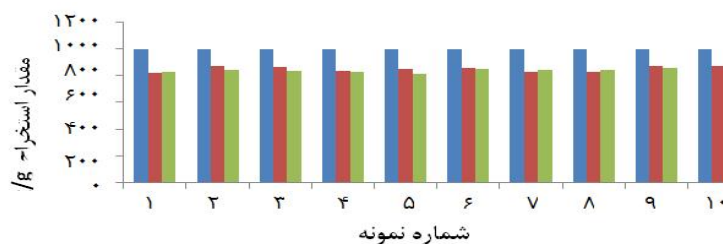
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

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

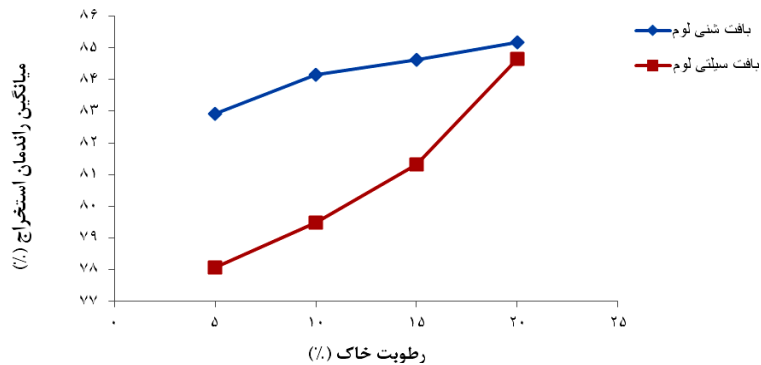
جدول ۴. آنالیز واریانس بافت خاک و سطوح مختلف رطوبت اولیه در ارتباط با میانگین استخراج آروکلر

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	معنی داری	خطای استاندارد	میانگین اختلافات (۲-۱)	متغیر رطوبت خاک (۲)	متغیر رطوبت خاک (۱)
حد بالا -۰/۳۲۱۰	۰/۰۴۲	۴/۸۹۶۸۴	-۱۳/۲۰۰۰	۱۰	
حد پایین -۱۱/۸۷۱۰	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	-۲۴/۷۵۰۰	۱۵	۵
	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	-۴۱/۴۰۰۰	۲۰	
	۰/۰۴۲	۴/۸۹۶۸۴	۱۳/۲۰۰۰	۵	
	۰/۰۹۵	۴/۸۹۶۸۴	-۱۱/۵۵۰۰	۱۵	۱۰
	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	-۲۸/۲۰۰۰	۲۰	
	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۲۴/۷۵۰۰	۵	
	۰/۰۹۵	۴/۸۹۶۸۴	۱۱/۵۵۰۰	۱۰	۱۵
	۰/۰۰۶	۴/۸۹۶۸۴	-۱۶/۶۵۰۰	۲۰	
	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۴۱/۴۰۰۰	۵	
	۰/۰۰۰	۴/۸۹۶۸۴	۲۸/۲۰۰۰	۱۰	۲۰
	۰/۰۰۶	۴/۸۹۶۸۴	۱۶/۶۵۰۰	۱۵	

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 CF<sub>2</sub> 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. Amin<sup>1</sup>

(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