

Concentrations and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soil of Industrial Areas in City of Hamedan, Iran

ABSTRACT

Background and Aim: Polycyclic aromatic hydrocarbons are a large group of ubiquitous environmental pollutants with teratogenic, mutagenic and carcinogenic potential, which are the products of incomplete combustion and pyrolysis of fossil fuels, and combustion of organic matter. This research was conducted in 2021 to investigate and identify the origin, concentration, and source of PAHs compounds in the surface soils of industrial regions in Hamedan, Iran.

Material and Methods: In this descriptive study, 36 surface soil specimens were collected from 12 sampling sites in the industrial areas. After the extraction of analytes based on soxhlet method, the gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) method was used to determine PAHs compounds in the samples. Molecular diagnostic ratios (MDRs) were used to determine the origin of PAH compounds. In addition, soil samples were evaluated for their pH, electrical conductivity (EC), and total organic carbon (TOC) parameters. SPSS statistics 20 software was used to process statistical data.

Results: The results showed that the total concentrations of 16 identified isomers ranged from 2417 to 16279 $\mu\text{g/kg}$ with a median of 7675 $\mu\text{g/kg}$ and a dominance of 4-6 rings hydrocarbons (66% of total PAHs). Furthermore, fluoranthene (Fla), pyrene (Pyr) and benzo(b)fluoranthene (BbF) were the most abundant compounds in soil and the average of compounds, such as benzo(a)anthracene (BaA), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(a)pyrene (BaP) and dibenzo(a,h)anthracene (DB(ah)A) were higher than MPC established by Dutch Ministry of Health, Welfare and Sport (MHWS). The results of MDRs method indicated that pyrogenic and petrogenic sources are the origin of PAHs in the study area.

Conclusion: This study's results indicates the high impact of anthropogenic activities on the contamination of study area with PAH compounds. Thus, appropriate soil remediation (especially bioremediation) approaches should be considered.

Keywords: Soil pollutants, Environmental pollution, Carcinogens, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Hazardous substances

Azim Rabieimesbah

PhD, Candidate, Department. of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

Soheil Sobhanardakani

* Professor, Department. of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran. (Corresponding Author):
E-mail: s_sobhan@iauh.ac.ir

Mehrdad Cheraghi

Associate Professor, Department. of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

Bahareh Lorestani

Associate Professor, Department. of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

Received: 2021/11/03

Accepted: 2022/01/18

Document Type: Research article

► **Citation:** Rabiei Mesbah A, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Lorestani B. Concentrations and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil of industrial areas in city of Hamedan, Iran. *Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2022; 8(1): 68-82.

تعیین غلظت و منشأیابی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در خاک سطحی مناطق صنعتی شهرستان همدان

عظیم ربیعی مصباح

دانشجوی دکتری تخصصی محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

سهیل سبحان اردکانی

* استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران. (نویسنده مسئول): پست الکترونیک: s_sobhan@iauh.ac.ir

مهرداد چراغی

دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

بهاره لرستانی

دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۸

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)، گروهی از آلاینده‌های محیط‌زیستی با قابلیت ناهنجاری‌زایی، جهش‌زایی و سرطان‌زایی هستند که از احتراق ناقص و پیرولیز سوخت‌های فسیلی و یا احتراق مواد آلی تولید می‌شوند. این مطالعه با هدف شناسایی، تعیین محتوی و منشأیابی ترکیبات PAH در خاک سطحی مناطق صنعتی شهرستان همدان در سال ۱۳۹۹ انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش توصیفی-آزمایشگاهی، ۳۶ نمونه خاک سطحی از ۱۲ ایستگاه مستقر در مناطق صنعتی جمع‌آوری شد. پس از استخراج آنالیت‌ها به روش سوکسله، از روش کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS) برای شناسایی و تعیین محتوای ترکیبات PAHs در نمونه‌ها استفاده شد. برای تعیین منشأ ترکیبات PAH از روش نسبت‌های تشخیصی مولکولی (MDRs) استفاده شد. همچنین، مقادیر پارامترهای pH، هدایت الکتریکی (EC) و کربن آلی کل (TOC) نمونه‌های خاک نیز اندازه‌گیری شد. پردازش آماری داده‌ها نیز با استفاده از نسخه ۲۰ نرم‌افزار SPSS انجام شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج، مجموع غلظت ۱۶ ایزومر شناسایی شده از ۲۴۱۷ تا ۱۶۲۷۹ میکروگرم در کیلوگرم متغیر و میانگین مقادیر آن‌ها ۷۶۸۵ میکروگرم در کیلوگرم بود. به‌علاوه، مشخص شد که هیدروکربن‌های ۴-۶ حلقه‌ای ۶۶٪ از کل مقادیر ترکیبات PAH را به‌خود اختصاص داده‌اند. از طرفی، فلورانتین (Fla)، پایرن (Pyr) و بنزو (بتا) فلورانتین (B(b)F) فراوان‌ترین ترکیبات شناسایی شده در خاک بودند و میانگین محتوی ترکیبات بنزو (آلفا) آنتراسن (B(a)A)، بنزو (بتا) فلورانتین (B(b)F)، بنزو (آلفا) پایرن (B(a)P) و دی بنزو (آ) اچ آنتراسن (DB(ah)A) از بیشینه رواداری کیفیت خاک هلند بیش‌تر بود. نتایج روش MDRs نشان داد که هر دو منابع پیروژنیک و پتروژنیک منشأ ترکیبات PAH در منطقه مورد مطالعه هستند.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه حاکی از تأثیر بالای فعالیت‌های انسانی بر آلودگی خاک منطقه مورد مطالعه به ترکیبات PAH است و از این‌رو، نسبت به اعمال راهکارهای مدیریتی از جمله پالایش و پاکسازی خاک‌های آلوده برای حفظ سلامت محیط و انسان توصیه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: آلاینده‌های خاک، آلودگی محیط، ترکیبات سرطان‌زا، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، مواد خطرناک

◀ **استناد:** ربیعی مصباح ع، سبحان اردکانی س، چراغی م، لرستانی ب. تعیین غلظت و منشأیابی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در خاک سطحی مناطق صنعتی شهرستان همدان. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. بهار ۱۴۰۱؛ ۸(۱): ۶۸-۸۲.

مقدمه

ترکیبات آلی و معدنی، از مهم‌ترین آلاینده‌های خاک محسوب می‌شوند (۱) و در این میان، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) از مشهورترین آلاینده‌های آلی هستند که بیش‌تر از طریق فعالیت‌های انسانی به محیط‌زیست وارد می‌شوند (۲). ترکیبات PAH از انحلال‌پذیری به نسبت کمی در آب برخوردار بوده که به تشدید پایداری آن‌ها در محیط منجر می‌شود. لذا، به سادگی جذب فاز جامد خاک شده و پیوندهای محکمی با مواد آلی خاک تشکیل می‌دهند (۳-۵). همچنین، این ترکیبات به دلیل فرار بودن، می‌توانند به دور از منبع تولید در انواع محیط‌ها مانند هوا، آب، خاک، ذرات گردوغبار، رسوب و مواد غذایی تجمع یافته و به واسطه پایداری در محیط‌های مختلف و برخورداری از خواص ناهنجاری‌زایی، جهش‌زایی و سرطان‌زایی و از طرفی مقاومت در برابر تجزیه زیستی، از اهمیت بالایی برای مطالعه برخورداری هستند (۶-۸).

تاکنون ۱۶ ترکیب از PAHs شامل نفتالن (Nap)^۱، اسنافتیلن (Acy)^۲، اسنافتن (Ace)^۳، فلورین (Flu)^۴، فنانترن (Phe)^۵، آنتراسن (Ant)^۶، فلورانتن (Fla)^۷، پیرین (Pyr)^۸، بنزو (آلفا) آنتراسن (B(a)A)^۹، کریسن (Chy)^{۱۰}، بنزو (بتا) فلورانتن (B(b)F)^{۱۱}، بنزو (کاپا) فلورانتن (B(k)F)^{۱۲}، بنزو (آلفا) پیرین (B(a)P)^{۱۳}، دی بنزو (آی) آنتراسن (DB(ah)A)^{۱۴}، بنزو (جی) آی) پیریلین (B(ghi)P)^{۱۵} و ایندن (۱،۲،۳-سی. دی) پیرین (۱۲۳-cd)P^{۱۶} به دلیل

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2. Naphtalene
3. Acenaphtylene
4. Acenaphtene
5. Flurene
6. Phenantrene
7. Anthracene
8. Fluranten
9. Pyrene
10. Benzo(a)anthracene
11. Chrysene
12. Benzo(b)Fluoranthene
13. Benzo(k) Fluorantene
14. Benzo(a)pyrene
15. Dibenz(ah)anthracene
16. Benzo(ghi)prylene
17. Indeno(1.2.3-cd)Pyrene

دارا بودن مخاطره بیش‌تر برای انسان و سایر جانداران از یک سو و از طرفی، پایداری محیطی، توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA)^{۱۸} به عنوان آلاینده‌های دارای اولویت شناخته شده‌اند (۹، ۱۰). بنابراین، شناسایی و تعیین مقادیر این ترکیبات در خاک، شاخص خوبی برای کنترل آلودگی محیط‌زیست و خطر برای سلامت انسان محسوب می‌شود (۱۱).

ترکیبات PAH از دو طریق طبیعی و انسان‌زاد تولید و به محیط وارد می‌شوند که PAHs با منشأ انسان‌زاد را می‌توان به دو گروه پیروژنیک^{۱۹} و پتروژنیک^{۲۰} دسته‌بندی کرد. ترکیبات PAH با منشأ پیروژنیک با احتراق ناقص مواد آلی و سوخت‌های فسیلی و منابع طبیعی نیز با آتش‌سوزی جنگل‌ها مرتبط هستند (۱۲)، اما ترکیبات PAH با منشأ پتروژنیک شامل نفت خام نسوخته و مشتقات آن مانند بنزین، سوخت دیزل و روغن بوده و بنابراین در همه‌جا یافت می‌شوند (۱۳، ۱۴). لازم به ذکر است که مهاجرت، انتقال و نیز سرنوشت محیط‌زیستی ترکیبات PAH به خواص شیمیایی، شرایط محیطی و ویژگی‌های خاک بستگی دارد (۱۲، ۱۵-۱۷).

علی‌رغم اینکه تاکنون چندین مطالعه در اقصی نقاط جهان در مورد شناسایی و منشأیابی ترکیبات PAH در خاک مناطق صنعتی انجام شده است (۱۸-۲۲)، ولی مطالعه مشابهی در این خصوص در استان همدان انجام نشده است. از این رو، با توجه به فعالیت واحدها و صنایع مختلف انتشار دهنده ترکیبات PAH به محیط در شهرستان همدان، مطالعه حاضر برای اولین بار با هدف شناسایی، تعیین مقادیر و منشأیابی ترکیبات PAH در خاک سطحی مناطق صنعتی این شهرستان در سال ۱۳۹۹ انجام شد.

روش کار

معرفی منطقه مورد مطالعه

استان همدان در گستره‌ای به مساحت ۱۹۴۹۱ کیلومتر مربع، در غرب

18. U.S. Environmental Protection Agency
19. Pyrogenic
20. Petrogenic

از گل اشباع و برای اندازه‌گیری مقدار کربن آلی کل (TOC) ^۴ از روش کاهش در اثر سوختن ^۵ استفاده گردید (۲۶-۲۸)؛ بدین صورت که ۱۰ گرم نمونه خاک خشک از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس، ۲۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر به آن افزوده و مخلوط با همزن شیشه‌ای به هم زده شد. در مرحله بعد، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه به حال خود رها گردید و پس از آن مقادیر pH سوسپانسیون توسط دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۲۰ اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری EC، نسبت به عصاره‌گیری و سپس صاف کردن سوسپانسیون تهیه شده با استفاده از دستگاه سانتیفریوژ اقدام شد. در نهایت، عصاره اشباع حاصل با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج Jenway مدل ۴۵۲۰ اندازه‌گیری شد (۲۷). همچنین، برای تعیین مقادیر TOC، ۲ گرم نمونه خاک خشک که به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده بود، به دسیکاتور منتقل شده تا به دمای محیط برسد. سپس، تفاوت وزن حاصل در اثر سوختن بر میزان اولیه نمونه خاک تقسیم و در عدد ۱۰۰ ضرب شد. در نهایت میزان مواد آلی کل بر عدد ۱/۸ تقسیم گردید (۲۶).

جدول ۱. مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک سطحی در منطقه مورد مطالعه

شماره ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	محل نمونه‌برداری
۱	۳۷° ۳۳' ۵۴"	۴۰° ۵۵' ۳۴"	شهرک صنعتی بوعلی
۲	۵۹° ۴۴' ۵۴"	۳۳° ۴۱' ۵۳"	شهرک صنعتی گنبد
۳	۴۱° ۲۵' ۵۴"	۱۰° ۵۲' ۵۳"	ناحیه صنعتی چشمه قصابان
۴	۵۰° ۳۵' ۵۴"	۳۶° ۵۷' ۵۳"	انبار نفت همدان
۵	۲۸° ۳۳' ۵۴"	۵۶° ۴۷' ۵۳"	شهرک صنعتی الوند
۶	۲۵° ۳۱' ۵۴"	۳۶° ۴۸' ۵۳"	ناحیه صنعتی گلچهره
۷	۲۳° ۳۴' ۵۴"	۱۸° ۵۵' ۵۳"	شهرک صنعتی بوعلی
۸	۲۹° ۳۲' ۵۴"	۴۸° ۵۴' ۵۳"	کارخانه شیشه همدان
۹	۴۴° ۳۳' ۵۴"	۱۵° ۴۸' ۵۳"	کارخانه آسفالت
۱۰	۲۲° ۳۵' ۵۴"	۱۹° ۵۷' ۵۳"	پتروشیمی هگمتانه
۱۱	۱۲° ۲۵' ۵۴"	۱۰° ۵۲' ۵۳"	ناحیه صنعتی چشمه قصابان
۱۲	۱۱° ۴۵' ۵۴"	۴۹° ۴۱' ۵۳"	شهرک صنعتی گنبد

4. Total Organic Carbon
5. Loss on Ignition

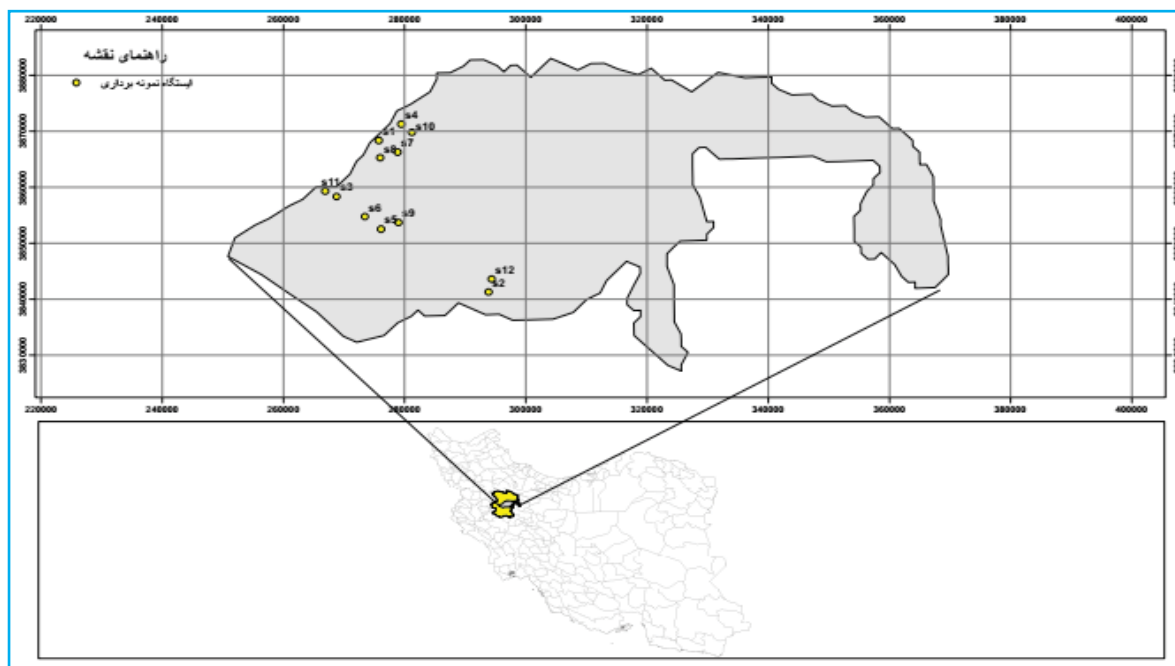
ایران بین ۳۳ درجه و ۵۹ دقیقه تا ۳۵ درجه و ۴۴ دقیقه عرض شمالی و ۴۷ درجه و ۴۷ دقیقه تا ۴۹ درجه و ۳۰ دقیقه طول شرقی از نصف‌النهار گرینویچ قرار گرفته است. شهرستان همدان با ۲۸۳۱ کیلومتر مربع وسعت و ۶۵۱۸۲۷ نفر جمعیت و تراکم نسبی ۲۳۰ نفر در کیلومتر مربع، دارای ۲ بخش، ۴ شهر و ۹ دهستان است و اولین قطب جمعیتی استان محسوب می‌شود (۲۳). از طرفی، شهرک‌ها و واحدهای صنعتی استان از جمله شهرک صنعتی بوعلی، شهرک صنعتی گنبد، منطقه صنعتی چشمه قصابان و واحدهای صنایع غذایی، پتروشیمی، رنگرزی، تولیدرنگ، نیروگاه برق، تولید آسفالت، صنایع فلزی، پلیمری، تعمیرگاه وسایل نقلیه، تردد وسایل نقلیه، ذخیره مواد نفتی و صنایع کشاورزی منابع تولید کننده انواع آلاینده‌ها از جمله PAHs هستند که می‌توانند به آلودگی منابع آب و خاک منجر شوند.

نمونه‌برداری از خاک و تعیین مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی

در این پژوهش توصیفی- آزمایشگاهی با در نظر گرفتن محدودیت‌های مالی و زمانی، در فصل تابستان سال ۱۳۹۹، نسبت به انتخاب ۱۲ ایستگاه نمونه‌برداری به روش تصادفی سیستماتیک در مناطق صنعتی و در مجموع برداشت ۳۶ نمونه از خاک سطحی هر کدام به وزن یک کیلوگرم از عمق ۰-۲۰ سانتی‌متری با استفاده از بیلچه چوبی اقدام شد. پس از جدا کردن سنگ‌ریزه و شاخ و برگ از نمونه‌های برداشت شده و همگن کردن آن‌ها با هاون چینی، نمونه‌ها به کیسه‌های پلی‌اتیلنی زیپ‌دار برچسب‌گذاری شده منتقل شدند. سپس، نمونه‌ها بلافاصله منجمد شده ۱ و تا زمان آنالیز آزمایشگاهی در دمای ۱۵- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند (۲۴)، (۲۵). موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری نیز با استفاده از دستگاه GPS مدل ETREX 32X ساخت شرکت گارمین ثبت شد. مختصات نقاط نمونه‌برداری در جدول ۱ و نقشه موقعیت استقرار ایستگاه‌ها نیز در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این مطالعه، برای اندازه‌گیری مقادیر (pH) ^۲ و هدایت الکتریکی (EC) ^۳ خاک به ترتیب از روش گل اشباع و عصاره‌گیری

1. Freeze-dried
2. Hydrogen Power
3. Electrical Conductivity



شکل ۱. نقشه موقعیت استقرار ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک

شناسایی و تعیین محتوی ترکیبات PAH در نمونه‌ها

شیشه‌ای حاوی سلیکاژل ۵٪ که به وسیله آب غیرفعال شده بود، اضافه شده و با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱، ترکیبات غیرقطبی شامل آلکان‌ها، ترکیبات PAH و غیره جدا شدند. پس از آن، نمونه‌های حاصل از کروماتوگرافی ستونی مرحله اول با استفاده از حلال پیران چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن، به حجم ۱ میلی‌لیتر رسانده شدند؛ بدین‌صورت که برای جداسازی ترکیبات PAH، از ۱۴ میلی‌لیتر مخلوط دی کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ استفاده شد و بخش جدا شده، حلال‌پرانی و به ویال ۱/۵ میلی‌لیتری منتقل شد. در مرحله بعد نمونه‌ها با جریان نسبتاً آرام گاز نیتروژن تقریباً خشک شده و به منظور تصحیح خطای تزریق و آنالیز کمی ترکیبات به وسیله GC-MS، ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی پارا ترفنیل -d₁₂، قبل از تزریق به ویال‌های حاوی نمونه اضافه شد و سپس نمونه‌ها به دستگاه گاز کروماتوگراف مدل ۷۸۹۰ ساخت کارخانه Agilent واجد طیف‌سنج جرمی Agilent Technologies تزریق شد (۲۹، ۳۰).

به‌منظور شناسایی و تعیین محتوی ترکیبات PAH در نمونه‌ها، ۱۰ گرم از هر نمونه خاک خشک به‌دقت توزین شد و برای استخراج آنالیت‌ها مورد استفاده قرار گرفت. استخراج، جداسازی و پاک‌سازی طی ۲ مرحله کروماتوگرافی ستونی^۱ و کروماتوگرافی گازی^۲ با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف گازی-طیف‌سنج جرمی (GC-MS)^۳ انجام شد. همه ظروف قبل از استفاده به منظور زدودن آلودگی‌های آلی با آب دو بار تقطیر، متانول، استون و n-هگزان ۳ بار شسته شده و به‌مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند (۲۹، ۳۰). برای استخراج آنالیت‌ها از دستگاه سوکسله و ۲۷۰ میلی‌لیتر حلال دی کلرومتان در مدت زمان ۱۰ ساعت استفاده شد. همچنین، برای حذف گوگرد به نمونه‌های استخراج شده چند قطعه مس فعال شده اضافه گردید. سپس، حجم نمونه‌ها با استفاده از دستگاه حلال‌پیران چرخشی^۴ تا میزان ۲ میلی‌لیتر تقلیل یافت. در مرحله بعد، نمونه‌ها روی ستون

1. Column Chromatography
2. Gas – Chromatography
3. Gas Chromatography- Mass Spectrometry
4. Rotary Evaporator

در این مطالعه، به‌منظور تخمین میزان هدرروی نمونه‌ها،

بیان گر انتشار به واسطه احتراق زیست توده و زغال سنگ است (۳۱). در نسبت $Ant / Ant + Phe$ ، مقادیر کوچک تر از ۰/۱۰۰ نشان دهنده آلودگی نفتی (پتروژنیک) و مقادیر بالای ۰/۱۰۰ بیان گر انتشار ناشی از سوخت ناقص زیست توده و منشأ ترکیبی (پیروژنیک) است (۳۲). علاوه بر این، در نسبت $(B(ghi)P + I(123-cd)P) / (B(ghi)P + I(123-cd)P) / I(123-cd)P$ مقادیر کوچک تر و بزرگ تر از ۰/۲۰۰ به ترتیب نشان دهنده منشأ پتروژنیک و پیروژنیک، مقادیر بین ۰/۲۰۰ تا ۰/۵۰۰ منشأ با احتراق سوخت های فسیلی مایع و از طرفی، مقادیر بزرگ تر از ۰/۵۰۰ حاکی از انتشار ترکیبات PAH ناشی از سوخت زیست توده و زغال سنگ هستند (۳۲). همچنین، در نسبت $B(a)A / Chy$ مقادیر کوچک تر و بزرگ تر از ۰/۴۰۰ به ترتیب بیانگر منشأ پتروژنیک و پیروژنیک ترکیبات PAH است. در نسبت Fla / Pyr مقادیر کوچک تر از ۱، نشان دهنده منشأ پتروژنیک و مقادیر بزرگ تر از آن نیز بیانگر منشأ پیروژنیک است. در نسبت Phe / Ant مقادیر بزرگ تر از ۱۰ بیانگر تخلیه PAHs از منبع پتروژنیک و مقادیر کوچک تر از ۱۰ نیز نشان دهنده انتشار PAHs از منبع پیروژنیک است (۳۱). از جمله دیگر تکنیک های منشأ یابی استفاده از نفتالین و نسبت مقادیر ترکیبات با وزن مولکولی کم (LMW) ^۶ به مقادیر ترکیبات با وزن مولکولی زیاد (HMW) ^۷ است که در این نشانگر مولکولی غلبه PAHs با وزن مولکولی کم بیانگر آلودگی پتروژنیک و غلبه PAHs با وزن مولکولی زیاد هم نشان دهنده آلودگی پیرولیتیک هستند (۳۲-۳۴).

پردازش آماری داده ها

برای پردازش آماری داده ها از نرم افزار آماری SPSS، ورژن ۲۰ استفاده شد؛ بدین صورت که پس از بررسی نرمال بودن توزیع داده ها توسط آزمون شاپیرو-ویلک ^۸، گروه بندی آماری ایستگاه های نمونه برداری از حیث میانگین غلظت باقی مانده ترکیبات PAH توسط آزمون

میزان ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت (با غلظت ۱۰۰ نانوگرم در گرم) شامل ترکیبات دوتریت شده (Naphtalene-d8، Anthracene-d10، Chrysene-d12، perylene-d12) به آن ها اضافه شد و متوسط نرخ بازیابی ^۱ در محدوده ۸۰٪ تا ۹۴٪ به دست آمد. پس از آن، غلظت های حاصل از بازیابی، تصحیح و غلظت های واقعی محاسبه شد. همچنین، به منظور کنترل کیفیت ^۲ روش، نمونه شاهد با هر سری از نمونه ها گذاشته شد و برای جلوگیری از خطا از یک مرحله به مرحله دیگر دستگاه، نمونه شاهد بین سایر نمونه ها به دستگاه تزریق شد. به علاوه، برای تعیین حد تشخیص ^۳ دستگاه از روش تبدیل سیگنال به نویز ^۴ استفاده و میزان حد تشخیص و حد تعیین ^۵ ترکیبات PAH محاسبه شد (۲۹، ۳۰). در نهایت، مقادیر ۱۶ ترکیب PAH دارای اولویت شامل: Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Fla, Pyr, B(a)A, Chy, B(a)P, DB(ah)A, B(ghi)P و B(b)F, I(123-cd)P در نمونه های خاک سطحی کاربری صنعتی اندازه گیری شدند.

منشأ یابی ترکیبات PAH

برای تعیین منشأ ترکیبات PAH، به دلیل اختلاف در واکنش پذیری، حلالیت و ویژگی های ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAH از نسبت های بین ترکیب های PAHs به شرح مندرج در ذیل استفاده شد:

در نسبت $Fla / (Fla + Pyr)$ مقادیر کوچک تر از ۰/۴۰۰ نشان دهنده آلودگی پتروژنیک، مقادیر بزرگ تر از ۰/۴۰۰ پیروژنیک، مقادیر بین ۰/۴۰۰ تا ۰/۵۰۰ منشأ با سوخت فسیلی و مقادیر بزرگ تر از ۰/۵۰۰ بیان گر سوخت ناقص زیست توده و منشأ ترکیبی است (۳۱). در نسبت $B(a)A / (B(a)A + Chy)$ مقادیر کوچک تر از ۰/۲۰۰ نشان دهنده آلودگی نفتی (پتروژنیک) و مقادیر بزرگ تر از ۰/۳۵۰ نشان دهنده آلودگی پیروژنیک است، در حالی که، مقادیر بین ۰/۲۰۰ تا ۰/۵۰۰

1. Recovery Rate
2. Quality Control
3. Limit of Detection
4. Signal-to-Noise Ratio
5. Limit of Quantification

6. Low Molecular Weight
7. High Molecular Weight
8. Shapiro-Wilk

۷/۴۹ از ۷/۳۵ تا ۷/۶۷، مقادیر TOC خاک (%) با میانگین ۰/۹۷۸ از ۰/۵۴۰ تا ۲/۵۱ و مقادیر EC نمونه‌های خاک نیز با میانگین ۳۸۴۴ از ۱۱۷۰ تا ۸۴۹۰ میکروزیمنس در سانتی‌متر متغیر بوده است. نتایج آزمون همبستگی پیرسون به‌منظور بررسی همبستگی بین میانگین غلظت PAHs و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک در جدول ۴ آورده شده است. نتایج ماتریس پیرسون نشان‌دهنده همبستگی مثبت بین مقادیر بیش‌تر ترکیبات PAH با هم و نیز بین مقادیر برخی ترکیبات PAH با TOC خاک بود.

نتایج محاسبه نشانگرهای روش MDRs به‌منظور شناسایی منابع تولید ترکیبات PAH در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه (جدول ۵) نشان داد که میانگین نسبت‌های $Ant/(Ant + Phe)$, $B(a)A / (B(a)A + Chy)$, $B(a)A / Chy$, $Fla / (Fla + Pyr)$, Fla / Pyr , $I(123-cd)P / I(123-cd)LMW-PAHs/ HMW-PAHs$ و $P + B(ghi)P$, Phe / Ant به‌ترتیب برابر ۰/۲۲۱، ۰/۴۲۰، ۰/۸۵۲، ۰/۵۳۰، ۰/۱۹، ۰/۴۸۴، ۳/۵۵ و ۰/۵۱۶ بود که بر این اساس، در تحلیل نتایج MDRs مشخص شد که منشأ PAHs از هر دو نوع پتروژنیک و پیروژنیک بوده است؛ به‌طوری‌که منشأ ترکیبات PAH در ایستگاه ۴ ترکیبی از پتروژنیک و پیروژنیک، در ایستگاه‌های ۵ و ۶ از نوع پتروژنیک و در ایستگاه‌های ۱، ۲، ۳، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ از نوع پیروژنیک بوده است.

بحث

بر اساس نتایج، غلظت مجموع ۱۶ ایزومر PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک با میانگین ۷۶۸۵ میکروگرم در کیلوگرم از ۲۴۱۷ تا ۱۶۲۷۹ میکروگرم در کیلوگرم متغیر بود. بیش‌ترین میانگین مقادیر ترکیبات PAH مربوط به ترکیبات $B(b)F$, Fla و Pyr و نیز بیش‌ترین سطح آلودگی مربوط به ایستگاه‌های ۴، ۵ و ۶ بود (جدول ۲). در بررسی توزیع ترکیبات شناسایی شده در خاک سطحی منطقه مورد مطالعه، ۳۴٪ از کل ترکیبات PAH شناسایی

تحلیل واریانس یک‌طرفه^۱ و سپس آزمون تعقیبی دانکن^۲، برای مقایسه میانگین غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های خاک با بیشینه رواداری^۳ وزارت بهداشت، رفاه و ورزش هلند برابر با ۶۹۰ برای Nap، ۱۷۰ برای Acy، ۶۸۰ برای Ace، ۱۶۰۰ برای Flu، ۳۶۰۰ برای Phe، ۳۴۰ برای Ant، ۴۸۰۰ برای Fla، ۱۸۰۰ برای Pyr، ۱۹۰ برای B(a)A، ۱۶۰۰ برای Chy، ۷۹۰ برای B(b)F و B(k)F، ۱۶۰ برای B(a)P، ۱۸۰ برای DB(ah)A، ۴۹۰ برای B(ghi)P و ۳۸۰ میکروگرم در کیلوگرم برای I(123-cd)P (۳۵) و همچنین سازمان حفاظت محیط زیست ایران (میکروگرم در کیلوگرم) برابر با ۳۰۰ برای Nap، ۲۰۰ برای Acy و Ace، ۴۰۰ برای Phe، ۵۰۰ برای Ant و Fla، ۱۵۰ برای Pyr، ۵۰ برای B(a)A، ۱۰۰ برای Chy و B(b)F و B(k)F و B(a)P و DB(ah)A و Flu، ۵۰ برای B(ghi)P و ۷۰ برای I(123-cd)P (۳۶) از آزمون تی تک‌نمونه‌ای^۴ و از طرفی، برای بررسی همبستگی بین مقادیر PAH با هم و با مقادیر EC، pH و TOC خاک از ضریب همبستگی پیرسون^۵ استفاده شد.

یافته‌ها

آماره‌های توصیفی مربوط به محتوی ترکیبات PAH شناسایی شده و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک به‌ترتیب در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

نتایج بیانگر شناسایی ۱۶ ترکیب PAH در نمونه‌های خاک شامل: Nap، Acy، Ace، Flu، Phe، Ant، Fla، Pyr، B(a)A، Chy، B(ghi)P و B(b)F، B(k)F، B(a)P، DB(ah)A، I(123-cd)P با میانگین مقادیر (میکروگرم در کیلوگرم) به‌ترتیب برابر با ۵۱۲، ۱۶۸، ۴۱۷، ۶۴۷، ۸۱۳، ۲۴۱، ۹۰۰، ۸۹۴، ۳۳۱، ۵۷۳، ۹۹۱، ۴۴۹، ۲۱۵، ۲۰۸، ۱۷۳ و ۱۲۶ بود (جدول ۲). به‌علاوه، نتایج مندرج در جدول ۳ نشان‌دهنده آن است که مقادیر pH نمونه‌های خاک با میانگین

1. One-Way ANOVA
2. Duncan's Multiple Range Test
3. Maximum Permissible Concentration
4. One Sample T-Test
5. Pearson's Correlation Coefficient

جدول ۲. محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در نمونه‌های خاک سطحی مناطق صنعتی شهرستان همدان (میکروگرم در کیلوگرم، وزن خشک):*

مجموع ۱۶ PAH	ترکیبات PAH																ایستگاه نمونه‌برداری
	I(123-cd)P	B(ghi)P	DB(ah)A	B(a)P	B(k)F	B(b)F	Chy	B(a)A	Pyr	Fla	Ant	Phe	Flu	Ace	Acy	Nap	
۸۳۴۵	۱۳۷	۲۱۸	۳۲۳	۲۶۵	۱۰۳۱	۱۲۴۹	۴۷۶	۴۰۵	۹۵۰	۱۰۹۷	۳۵۸	۱۰۵۷	۲۰۱	۱۳۰	۱۰۳	۳۴۵	۱
۸۱۹۸	۱۹۷	۲۴۷	۲۵۵	۳۰۹	۷۱۴	۱۸۷۷	۲۲۶	۴۳۷	۸۱۲	۹۲۹	۳۹۵	۸۷۱	۲۴۳	۲۶۲	۱۰۷	۳۱۷	۲
۸۹۹۸	۱۳۴	۱۷۶	۲۱۷	۲۹۳	۱۲۸۹	۱۰۶۳	۳۸۱	۳۱۱	۱۵۷۴	۱۸۴۵	۱۶۲	۶۵۵	۱۹۶	۱۸۸	۷۹/۴	۴۳۵	۳
۱۳۲۸۵	۱۲۱	۲۴۴	۴۰۳	۳۲۷	۴۹۳	۲۶۵۶	۶۲۱	۳۵۵	۱۵۱۵	۱۳۶۱	۴۱۱	۱۴۷۱	۱۶۲۸	۸۸۱	۱۰۶	۶۹۲	۴
۱۶۲۷۹	۱۰۲	۳۹۴	۳۰۷	۳۱۶	۴۴۱	۱۴۷۲	۱۴۷۹	۴۷۰	۱۷۰۴	۱۰۶۰	۵۳۰	۱۸۷۸	۲۳۲۰	۱۲۷۷	۸۷۹	۱۶۳۲	۵
۱۵۳۸۶	۸۱/۰	۳۰۸	۲۸۰	۲۲۳	۵۰۱	۱۰۱۳	۲۱۴۲	۵۴۵	۱۵۷۱	۸۹۰	۴۱۷	۱۶۱۵	۱۹۸۰	۱۴۸۹	۵۱۸	۱۸۱۳	۶
۴۸۷۱	۱۳۶	۱۳۰	۱۰۷	۱۶۱	۲۰۰	۶۲۸	۳۸۳	۴۲۷	۶۵۱	۸۰۹	۱۰۲	۵۱۰	۱۷۷	۱۵۲	۱۳۸	۱۶۰	۷
۴۱۷۳	۱۵۴	۱۰۲	۱۴۰	۶۵	۱۹۰	۵۲۰	۲۰۵	۳۸۶	۵۳۰	۶۵۵	۱۱۶	۳۱۴	۱۸۹	۲۲۰	۶۶/۰	۳۲۱	۸
۳۴۹۶	۱۳۸	۱۴۹	۱۱۲	۱۴۴	۲۱۶	۶۴۴	۱۳۴	۱۷۱	۳۹۴	۵۵۸	۹۸/۰	۳۸۷	۱۱۶	۸۰/۶	۷۳/۸	۸۱/۰	۹
۴۲۰۸	۱۸۶	۴۶/۵	۳۱۹	۲۵۰	۱۵۸	۴۴۲	۳۶۶	۱۸۴	۵۳۳	۵۳۹	۱۱۴	۳۷۵	۲۹۶	۱۶۳	۹۰/۰	۱۴۷	۱۰
۲۴۱۷	۳۹/۷	۴/۰۰	۴۰/۷	۱۱۹	۱۱۲	۲۵۰	۲۰۹	۱۲۶	۱۸۸	۴۷۴	۱۳۶	۲۲۲	۲۰۰	۱۰۱	۶۷/۵	۱۲۸	۱۱
۲۵۶۸	۸۳/۰	۷۲/۳	۳/۸۰	۱۰۸	۵۳/۶	۸۸/۳	۲۵۷	۱۶۰	۳۰۹	۵۹۳	۵۹/۷	۴۰۲	۲۲۷	۷۰/۸	۴/۵۰	۷۶/۰	۱۲
۲۴۱۷	۳۹/۷	۴/۰۰	۳/۸۰	۶۵/۰	۵۳/۶	۸۸/۳	۱۳۴	۱۲۶	۱۸۸	۴۷۴	۵۹/۷	۲۲۲	۱۱۶	۷۰/۸	۴/۵۰	۷۶/۰	کمینه
۱۶۲۷۹	۱۹۷	۳۹۴	۴۰۳	۳۱۶	۱۲۸۹	۲۶۵۶	۲۱۴۲	۵۴۵	۱۷۰۴	۱۸۴۵	۵۳۰	۱۸۷۸	۲۳۲۰	۱۴۸۹	۸۷۹	۱۸۱۳	بیشینه
۷۶۸۵	۱۲۶	۱۷۳	۲۰۸	۲۱۵	۴۴۹	۹۹۱	۵۷۳	۳۳۱	۸۹۴	۹۰۰	۲۴۱	۸۱۳	۶۴۷	۴۱۷	۱۶۸	۵۱۲	میانگین
۴۹۶۱	۴۳/۰	۱۱۲	۱۲۵	۹۱/۰	۳۸۸	۷۳۸	۶۰۹	۱۳۹	۵۵۴	۴۰۰	۱۶۵	۵۶۶	۸۱۵	۵۰۱	۲۵۳	۵۳۹	انحراف معیار
۶۵/۰	۳۴/۰	۶۵/۰	۶۰/۰	۴۲/۰	۸۶/۰	۷۴/۰	۱۰۶	۴۲/۰	۶۲/۰	۴۴/۰	۶۸/۰	۷۰/۰	۱۲۶	۱۲۰	۱۳۶	۱۱۵	ضریب تغییرات (%)

* مقادیر مربوط به میانگین غلظت ۳ تکرار است.

جدول ۳. مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک منطقه مورد مطالعه

ایستگاه نمونه برداری																پارامتر	
ضرب تغییرات (%)	انحراف معیار	میانگین	پیشینه	کدینه	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۱/۳۴	۰/۱۰۰	۷/۴۹	۷/۶۷	۷/۳۵	۷/۳۷	۷/۵۵	۷/۳۵	۷/۵۲	۷/۵۴	۷/۵۷	۷/۴۶	۷/۳۸	۷/۴۴	۷/۶۱	۷/۵۲	۷/۶۷	pH
۶۲/۶	۲۴۰۵	۳۸۴۴	۸۴۹۰	۱۱۷۰	۲۹۸۰	۱۱۹۰	۸۲۱۰	۴۵۴۰	۳۲۳۰	۱۴۰۰	۳۳۴۰	۴۵۷۰	۸۴۹۰	۳۱۷۰	۳۸۴۰	۱۱۷۰	EC (μmhos/cm)
۵۶/۰	۰/۵۴۸	۰/۹۷۸	۲/۵۱	۰/۵۴۰	۰/۶۸۰	۰/۵۴۰	۰/۷۸۰	۰/۷۴۰	۱/۰۸	۰/۵۷۰	۱/۰۸	۱/۳۰	۲/۵۱	۰/۵۴۱	۱/۱۹	۰/۷۳۰	TOC (%)

جدول ۴. ماتریس همبستگی پیرسون بین مقادیر ترکیبات PAH و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

TOC	EC	pH	I(123-cd)P	B(gH)P	DB(aH)A	B(a)P	B(k)F	B(b)F	Chy	B(a)A	Pyr	Fla	Ant	Phe	Flu	Ace	AcV	Nap
۱																		
Nap																		
Acy																		
Ace																		
Flu																		
Phe																		
Ant																		
Fla																		
Pyr																		
B(a)A																		
Chy																		
B(b)F																		
B(k)F																		
B(a)P																		
DB(aH)A																		
B(gH)P																		
I(123-cd)P																		
pH																		
EC																		
TOC																		

* همبستگی در سطح معناداری ۰/۰۵ ** همبستگی در سطح معناداری ۰/۰۱

جدول ۵ - نتایج شناسایی منابع انتشار ترکیبات PAH در خاک منطقه مورد مطالعه

منبع	مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH	منطقه مورد مطالعه
(۴۱)	۱۷۷۰	انگلستان
(۳۸)	۳۹۵	لهستان
(۴۲)	۲۷۸۰	چین
(۴۳)	۳۰۱۴	چین
(۸)	۹۱۹/۸۰	چین
مطالعه حاضر	۷۶۸۵	همدان - ایران

نتایج مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات شناسایی شده PAH در نمونه‌های خاک سطحی منطقه مورد مطالعه با بیشینه رواداری وزارت بهداشت، رفاه و ورزش هلند نشان داد که میانگین محتوی ترکیبات PAH برای B(a)A، B(b)F، B(a)P و DB(a)h و A اختلاف آماری معنی‌داری با حد مجاز داشته ($p < 0.05$) و برای همه این ترکیبات بیش‌تر از بیشینه رواداری بوده است، در حالی‌که، میانگین محتوی سایر ایزومرها با حد مجاز اختلاف آماری معنی‌داری داشته ($p < 0.05$) و برای همه موارد کم‌تر از مقادیر MPC بود. علاوه براین، مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌ها با بیشینه رواداری سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران نشان داد که به‌جز در خصوص ترکیبات Acy و Ant، میانگین غلظت سایر ترکیبات PAH با حد مجاز اختلاف آماری معنی‌داری داشته ($p < 0.05$) و بیش‌تر از مقادیر MPC بوده است. همچنین، بر اساس استاندارد کیفی بومارد و همکاران، خاک‌ها بر مبنای غلظت ترکیبات PAH در ۴ دسته طبقه‌بندی می‌شوند که بر این اساس، مجموع غلظت PAHs (میکروگرم در کیلوگرم) در محدوده ۰-۱۰۰، ۱۰۰-۱۰۰۰، ۱۰۰۰-۵۰۰۰ و بیش از ۵۰۰۰ می‌توانند به‌ترتیب به‌عنوان «آلودگی کم»، «آلودگی متوسط»، «آلودگی زیاد» و «آلودگی خیلی زیاد» طبقه‌بندی شوند (۴۴). بنابراین، در مطالعه حاضر آلودگی خاک به ترکیبات PAH در ایستگاه‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ در محدوده «آلودگی خیلی زیاد» و در ایستگاه‌های ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ در محدوده «آلودگی زیاد» بود.

مشخص شده است که pH و مواد آلی بر سرنوشت آلاینده‌ها در خاک تأثیر می‌گذارند (۳۷، ۴۵). همچنین، ترکیبات PAH به‌دلیل چربی‌دوست بودن، جذب مواد آلی خاک می‌شوند (۳۸). از آنجایی‌که ساختار ماده آلی خاک به‌شدت تحت تأثیر pH است، لذا سرنوشت ترکیبات PAH هم تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد (۳۷، ۴۵، ۴۶). در مطالعه حاضر، بر اساس نتایج ماتریس همبستگی (جدول ۴)، بین میانگین مقادیر TOC با میانگین مقادیر ترکیبات DB(a)h، Flu، Phe، B(b)F و Ant به‌ترتیب با ضریب (r)

برابر با ۰/۸۲۷، ۰/۶۳۸، ۰/۶۲۲، ۰/۶۱۳ و ۰/۶۱۲ همبستگی مثبت و قوی وجود داشت. در این خصوص، هرچند در مطالعه کای و همکاران، میانگین مقادیر PAHs شناسایی شده هیچ ارتباط آماری معنی‌داری با میانگین مقادیر TOC خاک نداشت (۴۷)، ولی هیوود و همکاران، ژو و همکاران، نیو وود و همکاران و تانگو و همکاران، همبستگی مثبت ضعیفی بین میانگین مقادیر TOC خاک با میانگین مقادیر ترکیبات PAH گزارش کردند (۴۸-۵۱). از طرفی، در مطالعه گریسلای و همکاران، میانگین مقادیر تمام ترکیبات PAH شناسایی شده به‌جز BaP و Ant، همبستگی بسیار ضعیفی با میانگین مقادیر TOC داشت (۵۲). همچنین، این پژوهشگران همبستگی مثبت و قوی بین میانگین مقادیر ترکیبات PAH با منشأ مشترک آن‌ها مرتبط دانستند. در مطالعه حاضر نیز وجود همبستگی مثبت و قوی بین میانگین مقادیر ایزومر Nap با ترکیبات B(a)P، Pyr، Phe، Flu، Ace، Acy، A، Chy و B(ghi)P و یا وجود همبستگی مثبت و قوی بین میانگین مقادیر ایزومر Acy با B(a)P، Pyr، Phe، Flu، Ace، A، Chy و B(ghi)P (جدول ۴) را می‌توان به منشأ مشترک آن‌ها نسبت داد.

از طرفی، تحلیل نتایج MDRs (جدول ۵) نشان داد که منشأ آلودگی نمونه‌های خاک به ترکیبات PAH در ایستگاه ۴ ترکیبی از منابع پیروژنیک و پتروژنیک، در ایستگاه‌های ۵ و ۶ از نوع پتروژنیک و در سایر ایستگاه‌ها نیز از نوع پیروژنیک بوده است. همچنین، محتوی Nap در ایستگاه‌های ۵ و ۶ بیش‌تر از ۱۰٪ مجموع مقادیر ۱۶ ترکیب PAH بود که با توجه به حضور زیاد این گونه از PAH در نفت سبک، مقادیر قابل توجه Nap در نمونه‌های خاک می‌تواند نشان‌دهنده منشأ پتروژنیک آن‌ها باشد. در تحقیقات مشابه، سوکلو و همکاران و یانگ و همکاران نتایج مشابهی را گزارش کردند (۳۲، ۳۳). لازم به ذکر است که تحلیل نتایج MDRs در مورد ایستگاه‌های ۵ و ۶ نشان داد که نسبت $(Ant + Phe) / Ant$ برخلاف سایر نسبت‌های تشخیصی، بیان‌گر منشأ پیروژنیک بوده است که این موضوع را می‌توان به

با مقادیر استاندارد نداشت ($p > 0.05$)، میانگین محتوی سایر ترکیبات PAH شناسایی شده بیش تر از بیشینه رواداری سازمان حفاظت محیط زیست ایران بود. از طرفی، تحلیل نتایج MDRs بیان گر منشأ پیروژنیک ترکیبات PAH در همه ایستگاه ها به جز ایستگاه های ۴ (ترکیبی)، ۵ و ۶ بود که می توان آن را با احتراق ناقص مواد آلی، گاز طبیعی و سوخت های فسیلی مایع مانند گازوئیل و مازوت مرتبط دانست. نتایج این مطالعه نشان دهنده تأثیر شدید فعالیت های انسانی بر خاک های منطقه بود که با توجه به آلودگی نمونه های خاک به ترکیبات PAH و اثرات بهداشتی آن ها بر سلامت انسان و محیط، توصیه به پایش دوره ای و به علاوه مدیریت و کنترل منابع انتشار آلاینده های آلی در محیط می شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین، هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله منتج از رساله دکتری تخصصی با عنوان "محتوی، منشأیابی، توزیع مکانی و ارزیابی مخاطره بوم شناختی هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای در خاک نواحی صنعتی و کشاورزی شهرستان همدان" مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۴۸۰۰۶۹۰۷۶۴۲۱۱۳۹۸۱۶۲۲۷۷۰۴۷ می باشد. بدین وسیله از تمام افرادی که ما را در انجام این طرح یاری کردند، تشکر و قدردانی می شود.

حساسیت بالای ایزومرهای Phe و Ant که ترکیباتی سبک بوده و به فرآیندهای محیطی مانند تجزیه زیستی و اکسیداسیون حساس هستند، مرتبط دانست. بنابراین، می توان اذعان داشت که نشان گر $(Ant / (Ant + Phe))$ برای تشخیص منبع ترکیبات PAH چندان قابل اعتماد نیست که این موضوع در سایر پژوهش ها (۱۲، ۳۷) نیز مورد تأکید قرار گرفته است. در نتیجه، منبع PAHs در ایستگاه های ۵ و ۶ پیروژنیک تشخیص داده شد. به علاوه، با توجه به این که ایستگاه ۴ در مجاورت انبار نفت همدان و ایستگاه های ۵ و ۶ در محل تعمیر و نگهداری خودروهای سنگین مستقر هستند، لذا منشأ پیروژنیک ترکیبات PAH در این ایستگاه ها را می توان با ریزش و نشت ترکیبات نفتی نیز مرتبط دانست. این در حالی است که منشأ پیروژنیک ترکیبات PAH در سایر ایستگاه ها را می توان به مجاورت آن ها به محل استقرار فعالیت هایی مرتبط دانست که با احتراق ناقص و پیرولیز سوخت های فسیلی و یا احتراق مواد آلی باعث انتشار PAHs در هوا و سپس فرونشست آن ها در خاک می شوند؛ به طوری که ایستگاه شماره ۸ در مجاورت کارخانه شیشه همدان و ایستگاه های ۹ و ۱۰ به ترتیب در مجاورت کارگاه تولید آسفالت و پتروشیمی هگمتانه قرار داشتند. همچنین، ایستگاه های ۱ و ۷ در شهرک صنعتی بوعلی و در مجاورت واحدهای تولید و فرآوری روغن های صنعتی، تولید محصولات پلی پروپیلن و تولید قطعات خودرو استقرار داشتند. ایستگاه های ۳ و ۱۱ نیز در منطقه صنعتی چشمه قصابان و در مجاورت واحدهای عملیات حرارتی فلزات، آهنگری، تولید ادوات کشاورزی و تولید محصولات غذایی و ایستگاه های ۲ و ۱۲ هم در شهرک صنعتی گنبد و در مجاورت کارگاه های تولید قیر و ایزوگام، فرآوری روغن های سوخته، صنایع غذایی و تولید ادوات کشاورزی مستقر بودند.

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر که با هدف تعیین محتوی و منشأیابی هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای در خاک سطحی مناطق صنعتی شهرستان همدان انجام شد، به جز در مورد ایزومرهای Ant و Acy که میانگین غلظت آن ها اختلاف آماری معنی داری

References

1. Chen M, Huang P, Chen L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Urumqi, China: distribution, source contributions, and potential health risks. *Environmental monitoring and assessment* 2013;185(7):5639-51.
2. Arey J, Atkinson R. Photochemical reactions of PAHs in the atmosphere. *PAHs: An ecotoxicological perspective* 2003;47-63.
3. Akyüz M, Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment* 2010;408(22):5550-8.
4. Masih J, Singhvi R, Kumar K, et al. Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of northern India. *Aerosol and Air Quality Research* 2012;12(4):515-25.
5. Feng T, Lin H, Guo Q, et al. Influence of an arsenate-reducing and polycyclic aromatic hydrocarbons-degrading *Pseudomonas* isolate on growth and arsenic accumulation in *Pteris vittata* L. and removal of phenanthrene. *International biodeterioration & biodegradation* 2014;94:12-8.
6. Kamal A, Malik RN, Martellini T, et al. Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab province (Pakistan). *Science of the total environment* 2014;493:562-70.
7. Zhang G, Pan Z, Wang X, et al. Distribution and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the food web of Nansi Lake, China. *Environmental monitoring and assessment* 2015;187(4):1-12.
8. Gao P, da Silva E, Hou L, et al. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolomics perspective. *Environment international* 2018;119:466-77.
9. Yang Y, Woodward LA, Li QX, et al. Concentrations, source and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Midway Atoll, North Pacific Ocean. *PLoS One* 2014;9(1):e86441.
10. Keith LH. The source of US EPA's sixteen PAH priority pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds* 2015;35(2-4):147-60.
11. Keshavarzifard M, Zakaria MP, Hwai TS, et al. Baseline distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine pollution bulletin* 2014;88(1-2):366-72.
12. Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution* 2012;162:110-9.
13. Lang Y, Wang N, Gao H, et al. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Liaohe estuarine wetland soils. *Environmental monitoring and assessment* 2012;184(9):5545-52.
14. Sun J, Pan L, Tsang DC, et al. Polychlorinated biphenyls in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: regional contamination characteristics, combined ecological effects and human health risks. *Chemosphere* 2016;163:422-8.
15. Neff JM, Stout SA, Gunster DG. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal* 2005;1(1):22-33.
16. Keyte IJ, Harrison RM, Lammel G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. *Chemical Society Reviews* 2013;42(24):9333-91.
17. Wilcke W, Bandowe BAM, Lueso MG, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina. *Science of the total environment* 2014;473:317-25.
18. Liu G, Bi R, Wang S, et al. The use of spatial autocorrelation analysis to identify PAHs pollution hotspots at an industrially contaminated site. *Environmental monitoring and assessment* 2013;185(11):9549-58.
19. Halfadji A, Touabet A, Portet-Koltalo F, et al. Concentrations and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural, urban/residential, and industrial soils, east of Oran (Northwest Algeria). *Polycyclic Aromatic Compounds* 2019;39(4):299-310.
20. Yurdakul S, Çelik I, Çelen M, et al. Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area. *Atmospheric Pollution Research* 2019;10(4):1227-38.
21. Qi P, Qu C, Albanese S, et al. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Caserta provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, source apportionment, and risk assessment. *Journal of hazardous materials* 2020;383:121158.
22. Bandowe BAM, Shukurov N, Leimer S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of an industrial area in semi-arid Uzbekistan: spatial distribution, relationship with trace metals and risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health* 2021:1-15.
23. Taghvaei M, Salehi M. Assess the degree of development in Hamedan province with an emphasis on regional analysis approach. *Journal of Regional Planning Third Year* 2013;11(3):19-30.
24. Melnyk A, Dettlaff A, Kuklińska K, et al. Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and

- polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. *Science of the Total Environment* 2015;530:18-27.
25. Mohammadi SM, Lorestani B, Sobhanardakani S, et al. Concentrations and potential ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from vicinity of Arad-Kouh processing and disposal complex, Tehran, Iran. *Iranian Journal of Soil Research* 2021;34(4):515-29.
 26. Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of paleolimnology* 2001;25(1):101-10.
 27. Khoshand A, Tabiatnejad B, Siddiqua S, et al. Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contamination in Surface Soil along Tehran-Semnan Road, Iran. *AUT Journal of Civil Engineering* 2017;1(1):77-86.
 28. Davodpour R, Sobhanardakani S, Cheraghi M, et al. Honeybees (*Apis mellifera* L.) as a potential bioindicator for detection of toxic and essential elements in the environment (case study: Markazi Province, Iran). *Archives of environmental contamination and toxicology* 2019;77(3):344-58.
 29. Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental science & technology* 2002;36(9):1907-18.
 30. Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, et al. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry* 2009;24(9):1777-87.
 31. Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry* 2002;33(4):489-515.
 32. Soclo H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine pollution bulletin* 2000;40(5):387-96.
 33. Yang Z, Wang L, Niu J, et al. Pollution assessment and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Delta, a newly born wetland in China. *Environmental monitoring and assessment* 2009;158(1):561-71.
 34. Mohammadi SM, Lorestani B, Sobhan Ardakani S, et al. Source identification and health risk assessment of PAHs in surface soils from the vicinity of Arad-Kouh processing and disposal complex, Tehran, Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2021:1-14.
 35. Ministry of Health, Welfare and Sport, National Institute for Public Health and the Environment. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. 2012:339.
 36. Iran DoEI Ro. Soil resource quality standards and guidelines. Deputy of Human Environment. Water and Soil Office 2014(2):161.
 37. Froger C, Saby N, Jolivet CC, et al. Spatial variations, origins, and risk assessments of polycyclic aromatic hydrocarbons in French soils. *Soil* 2021;7(1):161-78.
 38. Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, et al. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland. *Chemosphere* 2008;73(8):1284-91.
 39. Zhao Z, Zeng H, Wu J, et al. Concentrations, sources and potential ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Tajikistan. *International Journal of Environment and Pollution* 2017;61(1):13-28.
 40. Vane CH, Kim AW, Beriro DJ, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. *Applied Geochemistry* 2014;51:303-14.
 41. Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental pollution* 1995;88(1):91-108.
 42. Liu G, Niu J, Guo W, et al. Ecological and health risk-based characterization of agricultural soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of a chemical plant in China. *Chemosphere* 2016;163:461-70.
 43. Wu J, Li K, Ma D, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils around a typical coking plant in Shandong, China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 2018;24(1):225-41.
 44. Baumard P, Budzinski H, Michon Q, et al. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1998;47(1):77-90.
 45. Wenzel K-D, Manz M, Hubert A, et al. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. *Science of the total environment* 2002;286(1-3):143-54.
 46. Aichner B, Bussian B, Lehnik-Habrink P, et al. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils. *Environmental science & technology* 2013;47(22):12703-14.
 47. Cai J, Gao S, Zhu L, et al. Occurrence and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediment from Hanfeng Lake, Three Gorges, China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2017;52(13):1226-32.

48. Heywood E, Wright J, Wienburg CL, et al. Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils. *Environmental Science & Technology* 2006;40(24):7629-35.
49. Xu J, Yu Y, Wang P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. *Chemosphere* 2007;67(7):1408-14.
50. Nieuwoudt C, Pieters R, Quinn LP, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil and sediment from industrial, residential, and agricultural areas in central South Africa: An initial assessment. *Soil and sediment contamination* 2011;20(2):188-204.
51. Tongo I, Ogbeide O, Ezemonye L. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. *Toxicology reports* 2017;4:55-61.
52. Gereslassie T, Workineh A, Liu X, et al. Occurrence and ecological and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Wuhan, central China. *International journal of environmental research and public health* 2018;15(12):2751.