



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

شناسایی و تعیین محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک سطحی مناطق کشاورزی شهرستان همدان

عظیم ربیعی مصباح، سهیل سبحان اردکانی*، مهرداد چراغی، بهاره لرستانی

گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) آلاینده‌های آلی پایداری هستند که به‌طور معمول در اثر فعالیت‌های انسانی تولید شده و با آلوده کردن همه محیط‌ها از جمله خاک، می‌توانند به زنجیر غذایی وارد شوند. از این‌رو، این مطالعه با هدف اندازه‌گیری مقادیر باقیمانده ترکیبات PAH در نمونه‌های خاک سطحی کشاورزی همدان در سال ۱۳۹۹ انجام شد. روش بررسی: در این مطالعه توصیفی، در مجموع ۳۶ نمونه خاک سطحی از ۱۲ ایستگاه منتخب در نواحی کشاورزی جمع‌آوری شد و پس از استخراج آنالیت‌ها به روش سوکسله، از روش کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) برای شناسایی و تعیین محتوای ترکیبات PAH در نمونه‌ها 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 نرم‌افزار SPSS انجام شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۱
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۲/۱۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۰
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۳/۲۱

یافته‌ها: نتایج بیانگر شناسایی ۱۶ ترکیب PAH دارای اولویت در نمونه‌های خاک با کمینه و بیشینه غلظت کل ($\mu\text{g}/\text{kg}$) به ترتیب برابر با ۴۳۵ و ۳۲۹۲ و میانگین مقادیر برابر با $1806 \mu\text{g}/\text{kg}$ بود. به‌علاوه، مشخص شد که ترکیبات PAH با وزن مولکولی زیاد (HMW-PAHs) با ۷۸ درصد از غلظت کل، ایزومرهای غالب در نمونه‌ها بودند. براساس نتایج، میانگین محتوای همه ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی منطقه مورد مطالعه از بیشینه رواداری وزارت بهداشت هلند کوچک‌تر بود. علاوه بر این، مشخص شد که میانگین غلظت ترکیبات B(ghi)P و B(a)P, B(k)F, B(b)F, Chy, B(a)A, Pyr بیشتر از بیشینه رواداری سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران بود.

واژگان کلیدی: آلودگی خاک، پایش دوره‌ای، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، فعالیت کشاورزی، همدان

نتیجه‌گیری: با توجه به تجاوز میانگین غلظت برخی از ایزومرهای شناسایی شده از حد مجاز، به منظور حفظ سلامت محیط و زیست‌مندان نسبت به اعمال اقدامات اصلاحی و کنترلی از جمله پایش دوره‌ای ترکیبات PAH در خاک و محصولات زراعی توصیه می‌شود.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
s_sobhan@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Rabieimesbah A, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Lorestani B. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of agricultural lands in Hamedan, Iran. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):103-20.

مقدمه

خاک بخش مهمی از کره زمین است که دارای نقش‌های متعددی از جمله محیط رشد گیاهان و فعالیت‌های موجودات زنده و منبع تامین غذای انسان و حیوانات است (۱، ۲). آلودگی خاک به ترکیبات آلی و معدنی به‌عنوان منبع تغذیه موجودات زنده، می‌تواند به‌روش‌های مختلفی بر سلامت جانداران و بوم‌سازگان تاثیرگذار باشد (۳) و در این میان، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) از مشهورترین آلاینده‌های آلی با خواص سرطان‌زایی، ناهنجاری‌زایی و جهش‌زایی هستند (۷-۴) که انتقال و سرنوشت محیط‌زیستی آنها به خواص شیمیایی و شرایط محیطی بستگی دارد (۸). تاکنون ۱۶ ترکیب PAH شامل نفتالن (Nap)، اسنافتیلن (Acy)، اسنافتن (Ace)، فلورین (Flu)، فنانترن (Phe)، آنتراسن (Ant)، فلورانتن (Fla)، پایرن (Pyr)، بنزو (آلفا)، آنتراسن (B(a)A)، کرایسن (Chy)، بنزو (بتا)، فلورانتن (B(b)F)، بنزو (کا)، فلورانتن (B(k)F)، بنزو (آلفا)، پایرن (B(a)P)، دی‌بنزو (آچ)، آنتراسن (DB(ah)A)، بنزو (جی‌اچ‌آی)، پرلین (B(ghi)P) و ایندن (۱،۲،۳-سی‌دی)، پایرن (I(123-cd)P) به‌خاطر دارا بودن مخاطرات بیشتر برای انسان و جانوران و پایداری محیطی، توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت شناخته شده‌اند (۹، ۱۰). ترکیبات PAH بیشتر توسط فعالیت‌های انسانی همچون احتراق سوخت‌های فسیلی، گاز طبیعی، زیست‌توده از جمله پسماندهای کشاورزی، زغال سنگ و یا انتشار از مواد مورد استفاده در تولید آسفالت به محیط وارد می‌شوند (۱۱، ۱۲). همچنین، احتمال انتشار ترکیبات PAH در محیط طی عملیات اکتشاف، استخراج، پالایش، توزیع و ذخیره‌سازی نفت و گاز طبیعی وجود دارد (۸، ۱۳). این در حالی است که، انتشار PAHs در خاک از منابع زیستی ولو در مقادیر اندک نیز نباید نادیده گرفته شود (۱۲، ۱۴). PAHs ترکیباتی آبگریز بوده و به‌شدت جذب ذرات و مواد آلی خاک می‌شوند و برای مدت زمان طولانی در خاک باقی می‌مانند (۱۷-۱۵). بسیاری از محققین معتقدند رفتار هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک به مواد آلی موجود در خاک

وابسته است (۱۸، ۱۹). بدین‌صورت که، ترکیبات PAH از طریق جذب غیرقطبی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی و یا پیوند واندروالسی با مواد آلی خاک باند می‌شوند (۲۰). به بیان دیگر، بیشتر هیدروکربن‌های آروماتیک منتشر شده در محیط، درنهایت در خاک رسوب می‌کنند (۱۲، ۲۱). ذرات خاک آلوده به PAHs یا به‌طور مستقیم از طریق بلع و استنشاق گرد و غبار (۲۲) و یا به‌طور غیرمستقیم از طریق زنجیر غذایی با ذخیره شدن در بافت‌های چربی انسان و سایر حیوانات اثرات بالقوه خود را نشان می‌دهند (۲۳). نتایج برخی پژوهش‌ها اثرات قابل ملاحظه‌ای از سمیت محیط‌زیستی ترکیبات PAH بر میکروارگانیسم‌ها و زیست‌مندان از جمله گیاهان، آبزیان، دوزیستان، خزندگان، پرندگان و پستانداران را نشان داده است و اثرات سمی این ترکیبات بر رشد، سوخت و ساز، سمیت مزمن، سمیت سیتوپلاسمی، سمیت ژنی و در نهایت تشکیل تومور و ابتلا به سرطان به اثبات رسیده است (۲۴، ۲۵). بنابراین، شناسایی و اندازه‌گیری این ترکیبات در خاک، شاخص خوبی برای کنترل آلودگی محیط‌زیست و ارزیابی خطرآفرینی برای سلامت انسان محسوب می‌شود (۲۶). علی‌رغم آن که تاکنون چندین مطالعه از جمله تحقیق Nam و همکاران (۲۰۰۳) که با هدف تعیین محتوا و توزیع مکانی PAHs در خاک مزارع برنج در کره جنوبی انجام و مشخص شد که بین توزیع کلی این ترکیبات با منابع آلودگی، اندازه شهر و نوع صنعت ارتباط زیادی وجود داشته است (۲۷)، مطالعه Agarval و همکاران (۲۰۰۹) که در آن با بررسی توزیع و شناسایی ترکیبات PAH در خاک کشاورزی مناطقی از شهر دهلی مشخص شد که مقدار کل هیدروکربن‌ها در محدوده بین ۸۳۰ تا ۳۸۸۰ $\mu\text{g/kg}$ وزن خشک نمونه متغیر بوده است و همچنین مقدار کل PAHs در مناطق نزدیک به شهر دو تا پنج برابر بیشتر از مناطق نزدیک به روستاها بوده است (۲۸) و به‌علاوه، پژوهش Liu و همکاران (۲۰۱۶) که با هدف بررسی PAHs در زمین‌های کشاورزی اطراف یک شهر صنعتی در چین انجام و مشخص شد که غلظت کل ۱۶ ترکیب PAH شناسایی شده در نمونه‌ها با میانگین $917 \mu\text{g/kg}$ از ۹ تا $10514 \mu\text{g/kg}$ متغیر بوده است (۲۹) در خصوص شناسایی و تعیین محتوی ترکیبات

کردن آنها با هاون چینی، نمونه‌ها به کیسه‌های پلی اتیلنی زیپ‌دار واجد برچسب منتقل و پس از انتقال به آزمایشگاه بلافاصله منجمد شده (Freeze-dried) و تا زمان آنالیز دستگاهی در دمای 15°C - نگهداری شدند (۷، ۳۲). موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری نیز با استفاده از دستگاه GPS مدل ETREX 32X ساخت شرکت گارمین ثبت شد. نقشه موقعیت استقرار ایستگاه‌های نمونه‌برداری در شکل ۱ نشان داده شده است.

آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا همه ظروف مورد استفاده با آب دوبر تقطیر و سپس به ترتیب حلال‌های آلی متانول، استون و n-هگزان، سه بار شستشو داده شده و پس از آن به مدت ۴ h در آن 70°C قرار داده شدند. آنالیز شیمیایی آنالیت‌ها شامل استخراج، جداسازی و پاک‌سازی طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی (Column Chromatography) و کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography) با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی-طیف‌سنج جرمی انجام شد. بدین‌صورت که، پس از توزین ۱۰ g از هر نمونه خاک با ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت 0.0001 g ، استخراج PAHs از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سوکسله با ۲۷۰ mL دی‌کلرومتان به مدت ۱۰ h انجام شد. از طرفی، به منظور حذف گوگرد از نمونه‌ها از چند قطعه مس فعال شده با اسید کلریدریک استفاده شد. سپس، با استفاده از دستگاه حلال‌پران چرخشی (Rotary Evaporator)، نمونه‌ها تا رسیدن به حجم ۲ mL تغلیظ و طی کروماتوگرافی ستونی مرحله اول، ترکیبات غیرقطبی شامل آلکان‌ها، PAHs و سایر ترکیبات با استفاده از ۲۰ mL مخلوط دی‌کلرومتان / هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ جدا شدند. در این مرحله از سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب استفاده شد. در کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم، نمونه‌های حاصل از کروماتوگرافی ستونی مرحله اول با استفاده از حلال‌پران چرخشی مجدداً تا رسیدن به حجم ۱ mL تغلیظ شدند. برای جداسازی ترکیبات PAH، از ۱۴ mL مخلوط دی‌کلرومتان / هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ استفاده شد. پس از آن، بخش جدا شده PAHs، حلال پرانی و به ویال mL

PAH در خاک سطحی زمین‌های کشاورزی در سطح جهان انجام شده است، ولی سابقه‌ای از انجام مطالعه‌های مشابه در این خصوص در ایران و به‌ویژه استان همدان در دست نیست. از این‌رو، نظر به اهمیت موضوع، این پژوهش برای اولین بار با هدف شناسایی و تعیین مقادیر ترکیبات PAH در نمونه‌های خاک سطحی جمع‌آوری شده از مناطق کشاورزی شهرستان همدان در سال ۱۳۹۹ انجام شد.

مواد و روش‌ها

معرفی منطقه مورد مطالعه

استان همدان به‌عنوان یکی از قطب‌های کشاورزی غرب کشور با وسعت 19547 km^2 ، حدود ۱/۲ درصد از مساحت کل کشور را به خود اختصاص داده است. مجموع اراضی کشاورزی استان همدان در حدود 100000 ha برآورد شده است که در این میان حدود 70000 ha زیرکشت و بقیه به‌صورت آیش هستند. شهرستان همدان با وسعت 2831 km^2 و 651827 نفر جمعیت و تراکم نسبی ۲۳۰ نفر در کیلومتر مربع، دارای دو بخش و ۹ دهستان بوده و اولین قطب جمعیتی استان محسوب می‌شود (۳۰).

نمونه‌برداری از خاک

در این پژوهش توصیفی-مقطعی (Descriptive Cross-Sectional Study) با در نظر گرفتن محدودیت‌های مالی و زمانی، در فصل تابستان سال ۱۳۹۹، ۱۲ مکان نمونه‌برداری شامل ایستگاه‌های واقع در زمین‌های کشاورزی مستقر در مجاور مناطق مسکونی شهری پر جمعیت (ایستگاه‌های شماره ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵)، ایستگاه‌های واقع در زمین‌های کشاورزی مجاور جاده‌های پرتراфик (ایستگاه‌های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰) و ایستگاه‌های واقع در زمین‌های کشاورزی که از هر گونه ترافیک و فعالیت صنعتی و مراکز جمعیتی دور بودند (ایستگاه‌های ۱۱ و ۱۲) انتخاب شده و با سه تکرار از هر محل (در مجموع ۳۶ نمونه) نسبت به نمونه‌برداری از خاک سطحی (۲۰-۰ cm) هر کدام به وزن 1 kg با استفاده از بیلچه چوبی اقدام شد (۳۱، ۳۲). بدین‌صورت که، پس از جدا کردن زائدات همچون سنگریزه و شاخ و برگ از خاک و همگن

(Loss on Ignition) استفاده شد (۲۹-۳۱). بدین صورت که، ۱۰ g نمونه خاک خشک از الک ۲ μm عبور داده و به یک بشر ۱۰۰ mL منتقل شد. سپس ۲۰ mL آب دوبار تقطیر به آن افزوده و مخلوط با همزن شیشه‌ای بهم‌زده شد. در مرحله بعد، مخلوط به مدت ۳۰ min به حال خود رها شد و پس از آن، مقادیر pH سوسپانسیون توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری EC، نسبت به عصاره‌گیری و سپس صاف کردن سوسپانسیون تهیه شده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ اقدام شد. در نهایت، عصاره اشباع حاصل با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج اندازه‌گیری شد. همچنین، به منظور تعیین مقادیر TOC، مقدار ۲ g نمونه خاک خشک که به مدت ۶ h در کوره با دمای ۴۰۰ °C قرار داده شده بود را به دسیکاتور منتقل کرده 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 نیز، میزان مواد آلی کل بر عدد ۱/۸ تقسیم شد (۳۵، ۳۶).

پردازش آماری داده‌ها

برای پردازش آماری داده‌ها از نسخه ۲۰ نرم‌افزار SPSS استفاده شد. به منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها از آزمون شاپیرو-ویلک (Shapiro-Wilk)، برای گروه‌بندی آماری ایستگاه‌های نمونه‌برداری از نظر میانگین غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌ها از آزمون تحلیل واریانس بین آزمودنی یک‌طرفه (One-Way ANOVA) و به‌دنبال آن آزمون تعقیبی دانکن (Duncan's Multiple Range Test) و برای مقایسه غلظت PAHها در نمونه‌های مورد بررسی با مقادیر استاندارد از آزمون تی تک‌نمونه‌ای (One Sample t-Test) استفاده شد. همچنین، برای بررسی همبستگی بین میانگین مقادیر ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با مقادیر pH، EC و TOC خاک از ضریب همبستگی پیرسون (Pearson Correlation Coefficient) استفاده شد.

۱/۵ منتقل شد. نمونه‌های موجود در ویال با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک شده و سپس نمونه‌ها به دستگاه GC-MS تزریق شدند (۳۳، ۳۴).

آنالیز دستگاهی نمونه‌ها

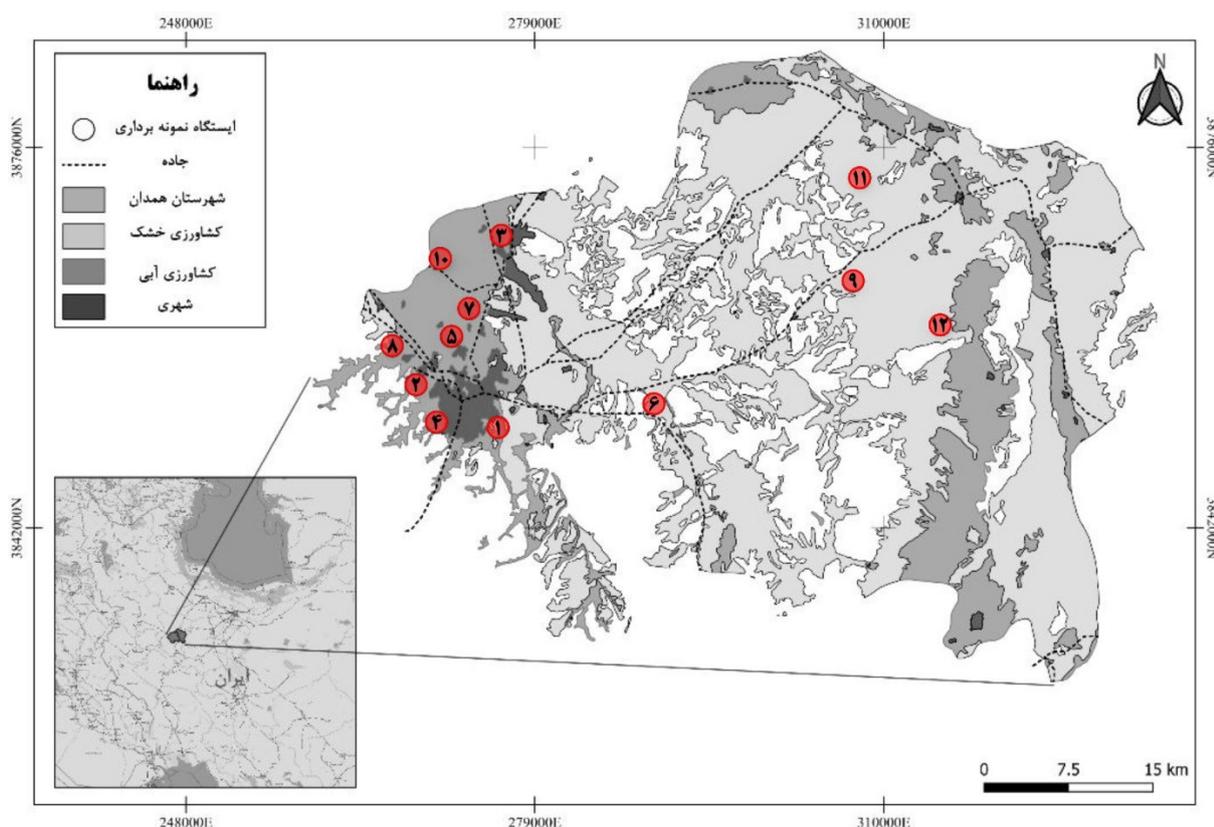
برای تعیین مقادیر ترکیبات PAH، پس از آماده‌سازی و استخراج، نمونه‌ها به دستگاه GC مجهز به دتکتور طیف‌سنج جرمی تزریق شدند. ستون استفاده شده در این دستگاه، ستون کاپیلاری سیلوکسان DB-5f با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۲۵ mm و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ μm بود (۳۳، ۳۴).

کنترل کیفی

به‌منظور تخمین میزان هدرروی نمونه‌ها، میزان ۱۰۰ μL ساروگیت (با غلظت ۱۰۰ ng/g) شامل ترکیبات دوتریت شده (Chrysene-d₁₂, Anthracene-d₁₀, Naphtalene-d₈)، perylene-d₁₂ به آنها اضافه شد و متوسط نرخ بازیابی (Recovery Rate) در محدوده ۸۰ تا ۹۴ درصد به‌دست آمد. پس از آن، غلظت‌های حاصل از بازیابی، تصحیح و غلظت‌های واقعی محاسبه شد. علاوه بر این، به منظور کنترل کیفیت (Quality Control) روش، نمونه شاهد با هر سری از نمونه‌ها گذاشته شد و برای جلوگیری از خطا از یک مرحله به مرحله دیگر دستگاه، نمونه شاهد بین سایر نمونه‌ها به دستگاه تزریق شد. به‌علاوه، برای تعیین حد تشخیص دستگاه از روش تبدیل سیگنال به نویز (Signal-to-Noise Ratio) استفاده و میزان حد تشخیص و حد تعیین ترکیبات PAH محاسبه شد (۳۳، ۳۴). در نهایت، مقادیر ۱۶ ترکیب PAH دارای اولویت شامل: Pyr, Fla, Ant, Phe, Flu, Ace, Acy, Nap, B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P, DB(ah)A, I(123-cd)P و B(ghi)P در نمونه‌های خاک سطحی زمین‌های کشاورزی خوانده شدند.

تعیین مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

در این مطالعه، برای اندازه‌گیری مقادیر pH و هدایت الکتریکی (EC) خاک به ترتیب از روش گل اشباع و عصاره‌گیری از گل اشباع و برای اندازه‌گیری مقدار کربن آلی کل (TOC) از روش کاهش در اثر سوختن



شکل ۱- نقشه موقعیت استقرار محل‌های نمونه‌برداری از خاک

۱۱۱، ۱۱۷، ۵۸/۲ و ۵۹/۵ بوده است. نتایج آزمون تحلیل واریانس یک‌طرفه ایزومرهای PAH (جدول ۲) نشان داد که مکان‌های ۲ و ۳ و از طرفی ۷ و ۱۲ از حیث میانگین غلظت Nap در نمونه‌های خاک سطحی اختلاف معنی‌دار آماری با هم نداشته‌اند ($p > 0.05$)، در حالی‌که، سایر محل‌های نمونه‌برداری از این حیث اختلاف معنی‌دار آماری با هم داشتند ($p < 0.05$). و یا این‌که، محل‌های ۳ و ۵ و یا ۶، ۱۱ و ۱۲ از حیث میانگین غلظت Acy در نمونه‌های خاک سطحی اختلاف معنی‌دار آماری با هم نداشته‌اند ($p > 0.05$) که این تفاسیر را می‌توان برای سایر ایزومرهای شناسایی شده نیز ملحوظ داشت. همچنین، نتایج آزمون همبستگی پیرسون به منظور بررسی همبستگی بین میانگین غلظت ترکیبات PAHs و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک در جدول ۳ آورده شده

یافته‌ها

آماره‌های توصیفی مربوط به مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک و محتوای ایزومرهای PAH شناسایی شده به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که مقادیر pH نمونه‌های خاک با میانگین ۷/۵۳ از ۷/۲۱ تا ۷/۸۲، مقادیر TOC با میانگین ۰/۶۸ درصد از ۰/۳۵ تا ۱/۱۳ درصد و EC با میانگین $\mu\text{s}/\text{cm}$ ۲۲۱۶ از ۱۱۷۰ تا $4130 \mu\text{s}/\text{cm}$ متغیر بوده است (جدول ۱). از طرفی، نتایج مندرج در جدول ۲ نشان داد که میانگین مقادیر $16 \mu\text{g}/\text{kg}$ ترکیب PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک شامل: Nap، Acy، Ace، Flu، Phe، Ant، Fla، Pyr، B(a)A، B(b)F، B(k)F، B(a)P، DB(ah)A، Chy، B(ghi)P و I(123-cd)p به ترتیب برابر با ۴۳/۹، ۳۹، ۴۵/۶، ۱۴۷، ۶۲/۵، ۲۳۵، ۱۵۶، ۱۴۴، ۱۹۳، ۱۴۷، ۱۸۲، ۶۱/۸

I(123-cd)p و B(ghi)P به ترتیب با ضرایب همبستگی برابر با ۰/۶۷۵، ۰/۶۵۵، ۰/۶۳۴، ۰/۷۰۴، ۰/۶۸۸، ۰/۶۱۵ و ۰/۵۷۸ در سطح معنی داری برابر با ۰/۰۵۰ بود. به علاوه، بین Ace و TOC، بین Flu و TOC، بین B(a)A و TOC و بین B(b)F و TOC به ترتیب با ضرایب همبستگی برابر با ۰/۶۸۲، ۰/۶۶۷، ۰/۶۵۴ و ۰/۶۹۰ در سطح معنی داری برابر با ۰/۰۵۰ همبستگی مثبت وجود داشت.

است که نتایج آن نشان دهنده وجود همبستگی مثبت قوی بین Fla با Nap، بین Ace با Ant، بین Fla و Pyr، بین Fla و B(b)F و بین Pyr و B(b)F به ترتیب با ضرایب همبستگی برابر با ۰/۸۴۸، ۰/۷۳۱، ۰/۹۶۴، ۰/۸۱۱ و ۰/۸۶۲ در سطح معنی داری (P) برابر با ۰/۰۱۰ و همبستگی مثبت بین Ace با Fla، بین Fla و Chy، بین Fla و B(ghi)P، بین Pyr و B(ghi)P، بین B(a)A و Chy، بین Chy و B(a)P و بین

جدول ۱- مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک‌های سطحی کشاورزی

| مکان نمونه برداری | pH | EC ($\mu\text{mhos/cm}$) | TOC (درصد) |
|---------------------|-------|----------------------------|------------|
| ۱ | ۷/۵۶ | ۱۴۸۰ | ۱/۰۲ |
| ۲ | ۷/۵۳ | ۱۵۷۰ | ۱/۱۲ |
| ۳ | ۷/۸۱ | ۲۳۲۰ | ۰/۴۰۰ |
| ۴ | ۷/۸۲ | ۱۱۷۰ | ۰/۴۷۰ |
| ۵ | ۷/۳۹ | ۱۳۹۰ | ۰/۴۴۰ |
| ۶ | ۷/۶۴ | ۳۱۷۰ | ۰/۷۹۰ |
| ۷ | ۷/۷۲ | ۲۷۸۰ | ۰/۳۵۰ |
| ۸ | ۷/۲۴ | ۲۰۴۰ | ۰/۹۶۰ |
| ۹ | ۷/۲۶ | ۴۱۳۰ | ۱/۱۳ |
| ۱۰ | ۷/۶۸ | ۱۵۴۰ | ۰/۶۱۰ |
| ۱۱ | ۷/۵۸ | ۱۴۲۰ | ۰/۴۰۰ |
| ۱۲ | ۷/۲۱ | ۳۵۹۰ | ۰/۵۶۰ |
| کمینه | ۷/۲۱ | ۱۱۷۰ | ۰/۳۵۰ |
| بیشینه | ۷/۸۲ | ۴۱۳۰ | ۱/۱۳ |
| میانگین | ۷/۵۳ | ۲۲۱۶ | ۰/۶۸۰ |
| انحراف معیار | ۰/۲۲۰ | ۹۸۳ | ۰/۳۰۱ |
| ضریب تغییرات (درصد) | ۲/۹۲ | ۴۴/۴ | ۴۴/۳ |

بحث

به فرایندهای تجزیه‌زیستی و اکسیداسیون (۳۸) مرتبط دانست. در تحقیقات مشابه Chen و همکاران (۲۰۲۲) (۳۹) و Halfadji و همکاران (۲۰۱۹) (۴۰) ترکیبات با وزن مولکولی زیاد (۶-۴ حلقه‌ای) را ترکیبات غالب گزارش کردند. از طرفی، Agarwal و همکاران (۲۰۰۹) (۲۸) و Zhao و همکاران (۲۰۱۴) (۴۱) نیز ترکیبات با وزن مولکولی کم (۳-۲ حلقه‌ای) را ترکیبات غالب تشخیص دادند. همچنین، Nam و همکاران (۲۰۰۳) (۲۷) مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH را از ۲۳ تا $2830 \mu\text{g/kg}$ Sun و همکاران (۲۰۱۷) (۴۲) از ۸ تا $3380 \mu\text{g/kg}$ Halfadji و همکاران (۲۰۱۹) (۴۰) از ۱۳۳ تا $2068 \mu\text{g/kg}$ و Liu و همکاران (۲۰۱۶) (۲۹) از ۹ تا $10514 \mu\text{g/kg}$ و Agarwal و همکاران (۲۰۰۹) (۲۸) هم از ۸۳۰ تا $\mu\text{g/kg}$ ۳۸۸۰ گزارش کردند. مقایسه نتایج این پژوهش با دستاورد سایر پژوهش‌های مشابه در جدول ۴ نشان داده شده است.

نتایج نشان داد که غلظت مجموع ۱۶ ایزومر PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک با میانگین $1806 \mu\text{g/kg}$ از ۴۳۵ تا $3292 \mu\text{g/kg}$ متغیر بود (جدول ۲). بر این اساس، PAH‌های شناسایی شده در نمونه‌ها عمدتاً ایزومرهای واجد چهار حلقه بنزنی (Fla، Pyr، B(a)A و Chy) و یا ۵-۶ حلقه بنزنی (B(b)F، B(k)F، B(a)P، DB(ah)A، B(ghi)P و I(123-cd)p) در ساختار مولکولی بودند که به ترتیب ۴۱ و ۳۷ درصد از کل ترکیبات را شامل شدند. در حالی که، سهم ایزومرها با ۲-۳ حلقه بنزنی در ساختار مولکولی (Nap، Acy، Ace، Flu، Phe و Ant) از کل ترکیبات شناسایی شده ۲۲ درصد بود که کمتر بودن سهم ایزومرهای سبک (LMW-PAHs) در مقایسه با ترکیبات سنگین (HMW-PAHs) را می‌توان با ناپایداری ایزومرهای سبک در محیط (۳۷) و حساسیت بیشتر آنها

جدول ۲- آمار توصیفی محتوی ایزومرهای PAH در نمونه‌های خاک سطحی مناطق کشاورزی شهرستان همدان ($\mu\text{g}/\text{kg dry w.}$)*

| مجموع PAH ۱۶ | ترکیبات PAH | | | | | | | | | | | | | | محل نمونه برداری | | |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|---------------------|
| | 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 |
| ۳۰۴۵ | ۳۷۰ ^c | ۳۰۷ ^d | ۳۰۷ ^b | ۶۱۳ ^f | ۳۰۰ ⁱ | ۳۲۸ ^j | ۵۵۱ ^k | ۴۶۳ ^k | ۲۸۳ ⁱ | ۵۰۹ ^j | ۵۷۸ ^h | ۲۱۱ ^f | ۷۷۸ ^h | ۵۲۰ ^g | ۳۸۰ ^g | ۶۰۸ ^{g**} | ۱ |
| ۲۹۷۰ | ۱۴۸۰ ^b | ۳۱۰ ^d | ۴۱۷ ^b | ۴۵۷ ^k | ۶۲۶ ^c | ۳۳۹ ⁱ | ۵۱۳ ^j | ۳۷۰ ^j | ۲۳۶ ^h | ۳۹۰ ^h | ۴۸۰ ^f | ۸۸۵ ^e | ۵۸۰ ^e | ۳۳۰ ^d | ۸۴۰ ^b | ۱۴۰ ^d | ۲ |
| ۷۰۶ | ۷۸۰ ^f | ۹۲۰ ^b | ۱۲۰ ^g | ۳۷۰ ^b | ۷۷۳ ^d | ۳۳۰ ^b | ۲۱۳ ^h | ۵۵۸ ^e | ۷۲۰ ^a | ۲۴۰ ^b | ۴۳۹ ^e | ۱۵۲ ^a | ۴۴۰ ^d | ۱۹۰ ^c | ۳۰۰ ^c | ۱۳۰ ^d | ۳ |
| ۳۳۹۲ | ۹۵۵ ^b | ۱۱۰ ^h | ۶۶۰ ^e | ۲۶۰ ^g | ۲۸۵ ^h | ۱۴۱ ^h | ۴۹۳ ⁱ | ۷۳۶ ^c | ۳۲۲ ^j | ۵۸۳ ⁱ | ۲۱۰ ^j | ۲۴۳ ^g | ۲۱۰ ^b | ۱۹۹ ^j | ۹۷۴ ^h | ۹۵۹ ⁱ | ۴ |
| ۲۰۴۲ | ۳۱۶ ^d | ۶۳۰ ^f | ۵۳۷ ^d | ۱۹۰ ⁱ | ۵۱۳ ^k | ۱۳۱ ^g | ۷۱۰ ^d | ۶۸۷ ^d | ۴۵۷ ^f | ۶۶۰ ^f | ۲۰۵ ⁱ | ۳۰۳ ⁱ | ۱۵۲ ^a | ۶۸۷ ^h | ۲۹۹ ^e | ۱۸۵ ^f | ۵ |
| ۱۲۹۶ | ۳۶۳ ^c | ۵۶۰ ^e | ۱۳۶ ^f | ۱۳۰ ^g | ۴۹۰ ^b | ۴۴۰ ^c | ۱۱۴ ^g | ۳۶۷ ⁱ | ۲۷۶ ^c | ۸۵۰ ^g | ۴۹۸ ^g | ۳۳۲ ^j | ۱۴۹ ^a | ۴۵۵ ^a | ۱۴۰ ^c | ۸۶۵ ^b | ۶ |
| ۲۳۷۴ | ۱۳۲ ⁱ | ۱۵۲ ⁱ | ۲۵۳ ⁱ | ۵۷۶ ^c | ۱۰۹ ^e | ۳۳۹ ⁱ | ۱۰۵ ^f | ۱۳۲ ^h | ۳۹۰ ^k | ۵۴۷ ^k | ۱۶۳ ^b | ۲۹۰ ^c | ۷۰۰ ^g | ۹۰۰ ^j | ۳۳۰ ^f | ۱۱۰ ^g | ۷ |
| ۲۵۵۸ | ۸۸۰ ^g | ۹۹۰ ^g | ۲۱۳ ^h | ۴۴۰ ^d | ۲۱۶ ^g | ۳۴۴ ^k | ۸۴۰ ^e | ۱۲۱ ^g | ۳۹۴ ^j | ۴۵۱ ^j | ۵۰۰ ^g | ۲۸۷ ^h | ۶۶۰ ^f | ۳۰۶ ^f | ۲۲۹ ^d | ۳۱۰ ^e | ۸ |
| ۱۱۰۶ | ۷۳۰ ^a | ۶۲۰ ^f | ۴۰۶ ^e | ۳۲۰ ^b | ۱۳۹ ^f | ۱۰۳ ^f | ۴۰۶ ^b | ۱۰۰ ^f | ۴۲۰ ^e | ۵۴۰ ^e | ۳۰۰ ^d | ۲۷۶ ^c | ۱۷۴ ^j | ۲۶۰ ^e | ۱۶۷ ⁱ | ۶۲۰ ^h | ۹ |
| ۱۳۴۴ | ۱۵۷ ^d | ۵۵۰ ^e | ۱۴۰ ^g | ۳۸۰ ^c | ۳۶۰ ^j | ۸۶۰ ^e | ۶۰۰ ^c | ۳۱۳ ^a | ۶۹۰ ^g | ۴۰۰ ^c | ۱۰۹ ^g | ۷۹۰ ^d | ۱۵۴ ⁱ | ۲۵۰ ^a | ۵۲۰ ^a | ۳۳۰ ^f | ۱۰ |
| ۴۳۵ | ۲۴۰ ^c | ۱۹۰ ^h | ۱۴۰ ^g | ۸۹۰ ^h | ۳۱۰ ^a | ۲۲۰ ^a | ۳۶۰ ^a | ۴۳۰ ^a | ۳۴۳ ^d | ۴۳۰ ^d | ۱۰۰ ^a | ۱۷۰ ^b | ۳۱۰ ^c | ۳۳۵ ^a | ۱۳۳ ^c | ۳۰۵ ^a | ۱۱ |
| ۵۱۱ | ۱۵۰ ^b | ۷۲۰ ^a | ۴۱۰ ^e | ۶۳۰ ^g | ۴۹۰ ^b | ۵۷۶ ^d | ۳۹۰ ^b | ۳۳۰ ^a | ۳۶۰ ^b | ۲۱۰ ^a | ۲۴۶ ^e | ۸۸۰ ^e | ۱۶۳ ^a | ۵۸۰ ^b | ۱۴۰ ^c | ۱۰۰ ^c | ۱۲ |
| ۴۳۵ | ۷۳۰ | ۷۲۰ | ۱۴۰ | ۳۱۰ | ۳۱۰ | ۲۲۰ | ۳۶۰ | ۳۳۰ | ۷۲۰ | ۲۱۰ | ۱۰۰ | ۱۷۰ | ۱۴۹ | ۳۳۵ | ۵۲۰ | ۳۰۵ | کمینه |
| ۳۳۹۲ | ۱۵۷ | ۱۵۶ | ۲۵۳ | ۴۵۷ | ۵۱۳ | ۳۴۴ | ۵۵۱ | ۴۲۷ | ۳۹۴ | ۵۸۳ | ۲۱۰ | ۳۳۶ | ۱۷۴ | ۱۹۹ | ۱۶۷ | ۱۸۵ | بیشینه |
| ۱۸۰۶ | ۵۹۰ ^o | ۵۸۰ ^t | ۱۱۷ | ۱۱۱ | ۱۸۲ | ۱۴۷ | ۱۹۳ | ۱۴۴ | ۱۵۶ | ۳۳۵ | ۶۲۰ ^o | ۱۴۷ | ۶۱۸ | ۴۵۶ | ۳۹۰ ^o | ۴۲۹ | میانگین |
| ۹۸۰ | ۴۹۶ | ۴۴۷ | ۱۲۲ | ۱۳۱ | ۱۵۳ | ۱۱۳ | ۲۰۲ | ۱۳۵ | ۱۵۵ | ۳۳۶ | ۶۹۰ ^o | ۱۲۹ | ۵۲۸ | ۵۵۲ | ۴۶۰ ^o | ۵۲۶ | انحراف استاندارد |
| ۵۵۲ | ۸۳۴ | ۷۶۸ | ۱۰۴ | ۱۱۷ | ۸۳۷ | ۷۷۰ | ۱۰۴ | ۹۴۰ | ۹۹۲ | ۱۰۰ | ۱۱۱ | ۸۸۰ | ۸۵۰ | ۱۲۱ | ۱۱۹ | ۱۲۰ | ضریب تغییرات (درصد) |

* مقادیر مربوط به میانگین غلظت سه تکرار است.

** حروف غیر مشترک (a, b, c, ...). بیانگر اختلاف معنی دار آماری ($p < 0.05$) بین محل‌های مختلف نمونه برداری از حیث میانگین مقادیر ایزومرها بر اساس نتایج آزمون تحلیل واریانس یک طرفه (آزمون تعقیبی دانکن) است.

جدول ۴- مقایسه غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) در نمونه‌های خاک با دستاورد سایر پژوهش‌ها

| منبع | مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH | منطقه مورد مطالعه |
|-------------|-------------------------|-------------------|
| (۲۷) | ۲۳۶ | کره جنوبی |
| (۲۸) | ۱۹۱۰ | هند |
| (۴۳) | ۱۲۹ | چین |
| (۴۱) | ۲۰۲ | چین |
| (۲۹) | ۲۷۸۰ | چین |
| (۴۴) | ۳۰۱۴ | چین |
| (۳۹) | ۲۲۶۳ | چین |
| مطالعه حاضر | ۱۸۰۶ | همدان-ایران |

حفاظت محیط‌زیست ایران ($\mu\text{g}/\text{kg}$) برای خاک‌های قلیایی کشاورزی برابر با ۳۰۰ برای Nap، ۲۰۰ برای Ace و Acy، 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 و B(ghi)P برای ۵۰ و I(123-cd)p برای ۷۰ (۴۶) نشان داد که میانگین غلظت ترکیبات (۴۶) نشان داد که میانگین غلظت ترکیبات با B(ghi)P و B(a)P، B(k)F، B(b)F، Chy، B(a)A، Pyr، حد مجاز اختلاف معنی‌دار آماری داشته ($p < 0/05$) و برای این ایزومرها بیشتر از بیشینه رواداری بوده است. همچنین بر طبق استاندارد کیفی Baumard و همکاران (۱۹۹۸) خاک‌ها براساس غلظت ترکیبات PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) به چهار دسته آلودگی کم (۰-۱۰۰)، آلودگی متوسط (۱۰۰-۱۰۰۰)، آلودگی زیاد (۱۰۰۰-۵۰۰۰) و آلودگی خیلی زیاد (> 5000) قابل طبقه‌بندی هستند (۴۷) که بر این اساس در مطالعه حاضر

نتایج آزمون تی تک‌نمونه‌ای برای مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی منطقه مورد مطالعه با بیشینه رواداری ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ایزومرها در خاک ارائه شده توسط 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 برای I(123-cd)p (۴۵)، نشان داد که میانگین محتوی ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی همه ترکیبات با حد مجاز اختلاف معنی‌دار آماری داشته ($p < 0/05$) و برای همه ایزومرها کمتر از حد مجاز بوده است. علاوه بر این، مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌ها با استاندارد سازمان

آلودگی خاک به ترکیبات PAH در ایستگاه‌های ۳، ۱۱ و ۱۲ در دسته "آلودگی کم" و در ایستگاه‌های ۱، ۲، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ در دسته "آلودگی متوسط" قرار داشتند. از طرفی، ثابت شده است که pH و مواد آلی بر سرنوشت آلاینده‌ها در خاک تاثیر می‌گذارند (۳۷، ۴۸) همچنین، ترکیبات PAH به دلیل برخورداری از خواص آب‌گریزی، جذب مواد آلی خاک می‌شوند (۴۹). از آنجایی‌که، ساختار ماده آلی خاک به شدت تحت تاثیر pH است، لذا، سرنوشت PAHs هم تحت تاثیر pH قرار خواهد گرفت (۳۷، ۴۸). نتایج مطالعه حاضر نشان داد pH با همه ایزومرها به‌جز Chy، Pyr، Ace، Fla، I(123-cd)p و همبستگی منفی و ضعیف و EC با همه PAH ایزومرها به‌جز Flu و Acy همبستگی منفی و ضعیف داشته است (جدول ۳). همچنین، TOC با همه ایزومرها به‌جز I(123-cd)p و B(ghi)p همبستگی مثبت و ضعیف داشته اما با Acy، Nap، Phe، Flu، Ace، B(b)F و B(a)A همبستگی مثبت و قوی‌تری داشته است.

ثابت شده است که ترکیبات PAH با ۲-۳ حلقه‌ای در خاک به‌طور عمده در فاز گازی هستند، در حالی‌که PAHs چهار حلقه‌ای در هر دو فاز گازی و ذره‌ای (Particle Phase) قرار دارند، در حالی‌که، ترکیبات PAH واجد ۵-۶ حلقه بیشتر در فاز ذره‌ای و متصل به ذرات خاک هستند (۵۰). به‌طور کلی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با وزن مولکولی کم در فاز گازی بوده و برای پیوند با مواد آلی خاک بیشتر در دسترس هستند، اما ترکیبات ۵-۶ حلقه‌ای با توجه به این‌که در فاز ذره‌ای خاک هستند، برای اتصال به مواد آلی به‌راحتی در دسترس نیستند (۵۱) که این موضوع می‌تواند توجه‌کننده همبستگی مثبت و قوی‌تر ترکیبات PAH ۲-۳ حلقه‌ای با TOC در مقایسه با ترکیبات ۵-۶ حلقه‌ای در مطالعه حاضر باشد. در تحقیقات مشابه Wilcke و همکار (۵۲) و Bucheli و همکاران (۵۳) نیز نشان دادند که بین TOC با PAHs با وزن مولکولی کم همبستگی قوی‌تری وجود داشته است. همچنین، Heywood و همکاران (۲۰۰۶) (۵۴)، Xu و همکاران (۲۰۰۷) (۵۵)، Nieuwoudt و همکاران (۲۰۱۱) (۵۶)، Tongo و همکاران (۲۰۱۷) (۵۷) همبستگی مثبت ضعیف بین TOC با میانگین مقادیر ترکیبات

PAH شناسایی شده در نمونه‌ها گزارش کردند. در پژوهشی دیگر، Gereslassie و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که همه ایزومرهای شناسایی شده به‌جز B(a)P و Ant همبستگی بسیار ضعیفی با TOC داشته‌اند و از سویی همه ایزومرها به‌جز Ant، Chy و Nap نیز با pH همبستگی منفی نشان دادند (۵۸). در مطالعه حاضر، نتایج همبستگی بین ترکیبات PAH نشان داد که ترکیبات ۲-۳ حلقه‌ای در مقایسه با ترکیبات ۵-۶ حلقه‌ای همبستگی مثبت و قوی‌تری با هم دارند. لذا، از آنجا که همبستگی مثبت و قوی بین ترکیبات PAH می‌تواند نشان‌دهنده منشاء مشترک آنها باشد (۵۸) و نیز PAHs با وزن مولکولی کم دارای تحرک بالا در اتمسفر هستند و ممکن است از مکان‌های دور و از طریق جابجایی اتمسفری (Atmospheric Mobility) منتقل شده باشند (۵۹)، بنابراین، می‌توان اذعان داشت که ترکیبات ۲-۳ حلقه‌ای احتمالاً از منشا تولید یکسان برخوردار بوده‌اند و از این‌رو، وجود همبستگی قوی بین آنها قابل توجیه است. از طرفی، رسوب طولانی مدت اتمسفری منبع اصلی ترکیبات PAH خاک است و در این میان تردد وسایل نقلیه، گرمایش خانگی و صنایع محلی از عوامل اصلی آلودگی خاک به ترکیبات PAH است (۳۸). بر این اساس، منشاء PAHs در ایستگاه‌های نمونه‌برداری را می‌توان به مجاورت آنها به محل استقرار فعالیت‌هایی مرتبط دانست که با احتراق ناقص و پیرولیز سوخت‌های فسیلی و یا احتراق مواد آلی باعث انتشار PAHs در هوا و سپس فرونشست آنها در خاک شده‌اند. به‌طوری‌که، ایستگاه‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۵ در شعاع ۵۰۰ m از مناطق شهری و مراکز پرجمعیت شهرستان همدان و ایستگاه شماره ۳ در شعاع ۵۰۰ m از مناطق شهری اما با جمعیت و ترافیک کمتر قرار داشته است و به همین نسبت مقادیر مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH در ایستگاه شماره ۳ در مقایسه با ایستگاه‌های ۱، ۲، ۴ و ۵ به مراتب کمتر است. بنابراین، به نظر می‌رسد مقادیر مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH با میزان تردد وسایل نقلیه و گرمایش خانگی ارتباط داشته است. در تحقیقات مشابه، Agarwal و همکاران (۲۰۰۹) (۲۸) مقادیر مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH در خاک کشاورزی مناطق نزدیک به

۳، ۱۱ و ۱۲ در محدوده "آلودگی کم" و ایستگاه‌های ۱، ۲، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ در محدوده "آلودگی متوسط" قرار داشتند. علاوه بر این، نتایج آن نشان‌دهنده وجود همبستگی مثبت قوی بین Nap با Ant، بین Ace با Ant، بین Fla و Pyr، بین Fla و B(b)F و بین Pyr و B(b)F و همبستگی مثبت بین Fla با Ace، بین Fla و Chy، بین B(ghi)P و Fla، بین Pyr و B(ghi)P، بین B(a)A و B(a)P، بین Chy و B(a)P و Chy با TOC و بین B(ghi)P و I(123-cd) بود. به‌علاوه، بین PAHs با وزن مولکولی پایین نسبت به ترکیبات با وزن مولکولی بالا، همبستگی قوی‌تری وجود داشت. با توجه به تجاوز میانگین غلظت برخی از ایزومرهای شناسایی شده به منظور حفظ سلامت محیط و زیست‌مندان نسبت به اعمال اقدامات اصلاحی و کنترلی از جمله پایش دوره‌ای ترکیبات PAH در خاک و محصولات زراعی توصیه می‌شود. علاوه بر این، با توجه به محدودیت‌های مالی در اجرای این پژوهش، توصیه می‌شود در پژوهش‌های آتی ضمن گسترش عرصه نمونه‌برداری و همچنین تعدد نمونه‌های خاک مورد ارزیابی، نسبت به تعیین مقادیر سایر آلاینده‌های آلی خاک نیز اقدام شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از رساله دکتری تخصصی محیط‌زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با عنوان "محتوی، منشاء‌یابی، توزیع مکانی و ارزیابی مخاطره بوم‌شناختی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در خاک نواحی صنعتی و کشاورزی شهرستان همدان" و با کد ۱۷۱۴۸۰۰۶۹۰۷۶۴۲۱۱۳۹۸۱۶۲۲۷۷۰۴۷ است.

شهر را دو تا پنج برابر بیشتر از مناطق نزدیک به روستاها گزارش کردند. همچنین، ایستگاه‌های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ در زمین‌های کشاورزی و در شعاع ۵۰۰ m از جاده‌های پر ترافیک قرار داشتند که منشا آلودگی در این ایستگاه‌ها را می‌توان با تردد وسایل نقلیه دیزلی و بنزین‌سوز مرتبط دانست. علاوه بر این، ایستگاه‌های ۱۱ و ۱۲ در زمین‌های کشاورزی و با فاصله بیش از ۵۰۰ m از جاده‌ها، مراکز پرجمعیت شهری و فعالیت‌های صنعتی قرار داشتند و بر این اساس مقادیر مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH در ایستگاه‌های ۱۱ و ۱۲ بسیار کمتر از سایر ایستگاه‌ها بود. به طوری که، براساس طبقه‌بندی Baumard و همکاران (۱۹۹۸) (۴۷) ایستگاه‌های ۳، ۱۱ و ۱۲ در طبقه "آلودگی کم" دسته‌بندی شدند. در یک مطالعه Heywood و همکاران (۲۰۰۶) (۵۴) اعلام کردند که نزدیکی به منبع انتشار تاثیر بالایی در غلظت ترکیبات PAH در خاک دارد. بنابراین، کم بودن مقادیر مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH در ایستگاه‌های ۱۱ و ۱۲ نسبت به سایر ایستگاه‌ها را نیز می‌توان با فاصله زیاد این ایستگاه‌ها از منابع تولید ترکیبات PAH توجیه کرد.

نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف شناسایی و تعیین محتوای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک سطحی نواحی کشاورزی شهرستان همدان در سال ۱۳۹۹ انجام شد. نتایج نشان‌دهنده شناسایی ۱۶ ایزومر PAH دارای اولویت با میانگین مقادیر برابر با $1806 \mu\text{g}/\text{kg}$ در نمونه‌ها بود. از طرفی، میانگین محتوی همه ترکیبات PAH شناسایی شده در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه از حد مجاز وزارت بهداشت، رفاه و ورزش هلند کمتر بود، در حالی که، نتایج مقایسه میانگین غلظت ترکیبات با بیشینه رواداری سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران بیانگر تجاوز میانگین مقادیر ایزومرهای Pyr، B(a)P، B(a)A، Chy، B(b)F، B(k)F و B(ghi)P از حد مجاز بود. به‌علاوه، مشخص شد که ترکیبات PAH با وزن مولکولی زیاد (HMW-PAHs) با ۷۸ درصد از غلظت کل، ایزومرهای غالب در نمونه‌ها بودند. همچنین، براساس استاندارد کیفی Baumard و همکاران (۱۹۹۸) ایستگاه‌های

References

1. Akumu C, Johnson J, Etheridge D, Uhlig P, Woods M, Pitt D, et al. GIS-fuzzy logic based approach in modeling soil texture: Using parts of the Clay Belt and Hornepayne region in Ontario Canada as a case study. *Geoderma*. 2015;239:13-24.
2. Mohammad Moradi B, Sobhanardakani S, Cheraghi M. Ecological risk of heavy metals in surface soils of urban parks. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;10(4):429-42 (in Persian).
3. 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.
4. Kamal A, Malik RN, Martellini T, Cincinelli A. 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.
5. Sobhanardakani S, Einabadi F, Hashemi M. Determination of PAHs concentrations in water samples exploited from wells in vicinity of gas stations in Hamedan, 2012. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;25(121):227-38 (in Persian).
6. Gao P, da Silva E, Hou L, Denslow ND, Xiang P, Ma LQ. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolomics perspective. *Environment International*. 2018;119:466-77.
7. Mohammadi SM, Lorestani B, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Kianisadr M. 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 (in Persian).
8. 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.
9. 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.
10. Yang Y, Woodward LA, Li QX, Wang J. Concentrations, source and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Midway Atoll, North Pacific Ocean. *PLoS One*. 2014;9(1):e86441.
11. Lima ALC, Farrington JW, Reddy CM. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—a review. *Environmental Forensics*. 2005;6(2):109-31.
12. Bandowe BAM, Shukurov N, Leimer S, Kersten M, Steinberger Y, Wilcke W. 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;43(11):4847-61.
13. Achten C, Hofmann T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals—a hardly recognized source of environmental contamination. *Science of the Total Environment*. 2009;407(8):2461-73.
14. Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma*.

- 2007;141(3-4):157-66.
15. Akyuz 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):5550-58.
 16. Masih J, Singhvi R, Kumar K, Jain V, Taneja A. 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.
 17. Feng T, Lin H, Guo Q, Feng Y. 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;94:12-18.
 18. Rastegari M, Saedi M, Mollahosseini A. The Effect of Humic Acid on Phenanthrene Sorption in Kaolin Clay. *Journal of Environmental Research and Public Health*. 2015;8(2):237-48.
 19. Liu H, Amy G. Modeling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater. *Environmental Science & Technology*. 1993;27(8):1553-62.
 20. Mader BT, Uwe-Goss K, Eisenreich SJ. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology*. 1997;31(4):1079-86
 21. 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.
 22. Tao S, Wang W, Liu W, Zuo Q, Wang X, Wang R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface soils from the Qinghai-Tibetan plateau. *Journal of Environmental Monitoring*. 2011;13(1):175-81.
 23. Huang Y, Wei J, Song J, Chen M, Luo Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors. *Chemosphere*. 2013;92(8):1010-16.
 24. Hassanvand MS, Naddafi K, Faridi S, Nabizadeh R, Sowlat MH, Momeniha F, et al. Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM10/PM2.5/PM1 in a retirement home and a school dormitory. *Science of the Total Environment*. 2015;527:100-10.
 25. Naddafi K, Yunesian M, Faridi S, Rafiee A, Parmy S, Safari GH, et al. Source identification of PM10-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) of Tehran ambient air in year 2013. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;10(1):25-36 (in Persian).
 26. Keshavarzifard M, Zakaria MP, Hwai TS, Mustafa S, Vaezzadeh V, Magam SM, 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.
 27. Nam J, Song B, Eom K, Lee S, Smith A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea. *Chemosphere*. 2003;50(10):1281-9.

28. Agarwal T, Khillare P, Shridhar V, Ray S. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):1033-9.
29. Liu G, Niu J, Guo W, An X, Zhao L. 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.
30. Barzin M, Kheirabadi H, Afyuni M. An investigation into pollution of selected heavy metals of surface soils in Hamadan province using pollution index. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*. 2015;19(72):69-80 (in Persian).
31. Xiao Y, Tong F, Kuang Y, Chen B. Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Forest Soils from Urban to Rural Areas in the Pearl River Delta of Southern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2014;11:2642-56.
32. Melnyk A, Dettlaff A, Kuklińska K, Namieśnik J, Wolska L. 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.
33. Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, 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.
34. Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi X, Abd Rahim MC. 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.
35. 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.
36. Khoshand A, Tabiatnejad B, Siddiqua S, Kamalan HR, Fathi A. 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.
37. Froger C, Saby N, Jolivet CC, Boulonne L, Caria G, Freulon X, et al. Spatial variations, origins, and risk assessments of polycyclic aromatic hydrocarbons in French soils. *Soil*. 2021;7(1):161-78.
38. Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 2012;162:110-19.
39. Chen Y, Zhang F, Gao Q, Zhang J. Pollution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil along a highway of Jilin Province, China. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2022;31(1):97-114.
40. Halfadji A, Touabet A, Portet-Koltalo F, Le Derf F, Merlet-Machour N. 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.
41. Zhao L, Hou H, Shangguan Y, Cheng B, Xu Y, Zhao R, et al. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014;108:120-28.
42. Sun Z, Liu J, Zhuo S, Chen Y, Zhang Y, Shen H, et al. Occurrence and geographic distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in eastern China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(13):12168-75.
43. Yang B, Xue N, Zhou L, Li F, Cong X, Han B, et al. Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012;84:304-10.
44. Wu J, Li K, Ma D, Yu N, Chao C. 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.
45. Verbruggen EMJ. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. The Netherlands: Ministry of Health, Welfare and Sport, National Institute for Public Health and the Environment; 2012.
46. Department of Environment. Soil resource quality standards and guidelines. Tehran: Deputy of Human Environment, Department of Environment; 2014 (in Persian).
47. Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998;47(1):77-90.
48. Wenzel K-D, Manz M, Hubert A, Schüürmann G. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. *Science of the Total Environment*. 2002;286(1-3):143-54.
49. Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, Terelak H. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland. *Chemosphere*. 2008;73(8):1284-91.
50. Baek S, Goldstone M, Kirk P, Lester J, Perry R. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*. 1991;22:503-20.
51. Meharg AA, Wright J, Dyke H, Osborn D. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environmental Pollution*. 1998;99:29-36.
52. Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants (POPs) in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Science Society of America Journal*. 2000;64:2140-48.
53. Bucheli TD, Blum F, Desaulles A, Gustafsson O. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*. 2004;56:1061-76.
54. Heywood E, Wright J, Wienburg CL, Black HIJ, Long SM, Osborn D, 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.
55. Xu J, Yu Y, Wang P, Guo W, Dai S, Sun H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. *Chemosphere*. 2007;67(7):1408-14.
56. Nieuwoudt C, Pieters R, Quinn LP, Kylin H, Borgen AR, Bouwman H. 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.
57. 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.
58. Gereslassie T, Workineh A, Liu X, Yan X, Wang J. 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.
59. Chung MK, Hu R, Cheung KC, Wong MH. Pollutants in Hong Kong soils: polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*. 2007;67:464-73.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of agricultural lands in Hamedan, Iran

Azim Rabcimesbah, Soheil Sobhanardakani*, Mehrdad Cheraghi, Bahareh Lorestani

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

ARTICLE INFORMATION:

Received: 20 February 2022

Revised: 07 May 2022

Accepted: 10 May 2022

Published: 11 June 2022

Keywords: Soil contamination, Periodic monitoring, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Agricultural activities, Hamedan

ABSTRACT

Background and Objective: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are persistent organic pollutants produced by anthropogenic activities that contaminate all environmental matrices, including soils, and can enter the food chains. Therefore, this study was conducted for the analysis of PAHs compounds content in agricultural soils of Hamedan city, west of Iran, in 2021.

Materials and Methods: a total of 36 surface soil specimens were collected from 12 sampling sites in agricultural soils and after extraction of analytes based on the soxhlet method, the gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) method was used for the determination of PAHs compounds in the samples. Furthermore, soil samples were further analyzed for the amounts of pH, electrical conductivity (EC), and total organic carbon (TOC). Statistical analysis was performed using SPSS software.

Results: Results showed that 16 PAHs (Σ 16PAHs) total concentrations ranged from 435 to 3292 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with an average value of 1806 $\mu\text{g}/\text{kg}$. PAHs with higher molecular weight (≥ 4 rings) were dominant in PAHs profiles accounting for 78%. Based on the results, the mean concentrations of all 16 PAHs were lower than MPC established by MHWaS. Furthermore, the mean concentrations of Pyr, B(a)A, Chy, B(b)F, B(k)F, B(a)P, and B(ghi)P were higher than the MPC established by the Iranian Department of Environment.

Conclusion: Based on the results obtained, as the mean contents of some PAHs were higher than the MPC, therefore, periodic monitoring of soil contamination with PAHs is recommended for the environmental and human health aspects.

***Corresponding Author:**

s_sobhan@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Rabieimesbah A, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Lorestani B. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of agricultural lands in Hamedan, Iran. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):103-20.

