



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

مقاله پژوهشی

شناسایی و تعیین محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در خاک سطحی نورالدین‌آباد شهرستان گرمسار

زهرا لطفی*

سازمان حفاظت محیط زیست ایران، اداره کل حفاظت محیط زیست استان سمنان، سمنان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) آلاینده‌های فراگیر با قابلیت ناهنجاری‌زایی، جهش‌زایی و سرطان‌زایی هستند که وجود آنها در محیط و یا قرار گرفتن در معرض آنها می‌تواند خطرات بالقوه‌ای را برای محیط زیست و سلامت انسان به دنبال داشته باشد. بنابراین، این مطالعه با هدف شناسایی و تعیین مقادیر ترکیبات PAHs در نمونه‌های خاک سطحی محل دفع پسماندهای حاصل از فعالیت واحدهای تصفیه روغن (نورالدین‌آباد شهرستان گرمسار) در سال ۱۴۰۰ انجام شد.

روش بررسی: در این پژوهش، نمونه‌های خاک سطحی از ۸ ایستگاه منتخب در محدوده مورد مطالعه جمع‌آوری شد. پس از استخراج آنالیت‌ها به روش سوکسله، از روش کروماتوگرافی گازی-آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) برای شناسایی و تعیین محتوای ترکیبات PAHs در نمونه‌ها استفاده شد. پردازش آماری داده‌ها نیز با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که غلظت ترکیبات نفتالن (Nap)، اسنافتن (Ace)، بنزو (ب) فلئورانتین (BbF)، دی بنزو (آچ) آنتراسن (DBA)، بنزو (جی‌اچ‌آی) پیریلین (BP) و ایندنیوپیرن (Ind) کمتر از حد کمی شدن روش اندازه‌گیری 0.1 mg/kg است. مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در خاک ایستگاه‌های مورد مطالعه از $56/55 \text{ mg/kg}$ تا $92/06 \text{ mg/kg}$ متغیر بود.

نتیجه‌گیری: مقایسه میانگین محتوی همه ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها با بیشینه رواداری (MAC) استانداردهای کیفیت منابع خاک سازمان حفاظت محیط زیست ایران نشان داد که مقادیر ترکیبات اسنافتیلین (Acy)، فلورن (Flu)، فناترن (Phen)، آنتراسن (Ant)، فلئورانتین (Flt)، پیرن (Pyr)، کریزین (Chr)، بنزو (ا) آنتراسن (BaA)، بنزو (کا) فلئورانتین (BkF) و بنزو (آ) پیرن (BaP) بیشتر از حد مجاز بوده است. همچنین، مقایسه میانگین محتوی همه ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها با بیشینه رواداری وزارت بهداشت، رفاه و ورزش هلند نشان داد که مقادیر ترکیبات Acy, Flu, Phen, Ant, Pyr, Chr, BaA, BkF و BaP بیشتر از بیشینه رواداری بوده است. بنابراین با توجه به تجاوز میانگین غلظت تعدادی از ترکیبات شناسایی شده از حد مجاز، به منظور حفظ سلامت محیط و انسان به اعمال اقدامات اصلاحی و پاکسازی خاک براساس استانداردهای پاکسازی آلودگی خاک سازمان حفاظت محیط زیست ایران توصیه می‌شود.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۶/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۰۲
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹

واژگان کلیدی: آلودگی خاک، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، نورالدین‌آباد، تصفیه روغن، محیط زیست

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
Zlotfi89@yahoo.com

Please cite this article as: Lotfi Z. Identification and determination of amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Nuruddin Abad in Garmsar. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):399-418.

مقدمه

خاک به عنوان بستر حیات انسان، تحت تاثیر فعاليت‌های انسانی و آلودگی‌های ناشی از این فعاليت‌ها قرار می‌گیرد. حفاظت از خاک به عنوان یکی از مهمترین بوم‌سازگان طبیعی دارای اهمیت زیادی است. آلودگی خاک به معنی وجود مواد آلاینده در خاک به ميزانی که باعث ایجاد اثرات نامطلوب بر انسان و سایر موجودات زنده شده و یا به هرگونه تغییر در ترکیب شیمیایی و فیزیکی در خاک به طوری که خاصیت اصلی آن را تغییر دهد، اطلاق می‌گردد (۱). میزان و گستردگی نفوذ آلاینده‌ها به درون خاک به ویژگی‌های خاک از جمله تخلخل، نفوذپذیری، مقدار رطوبت و همچنین به ماهیت و کمیت آلاینده‌ها بستگی دارد. معمولاً نفوذ این مواد به داخل خاک تا جایی که مانع غیرقابل نفوذ وجود نداشته باشد، ادامه می‌یابد. پس از برخورد به چنین موانعی، آلاینده‌ها در بین سطوح حرکت افقی خواهند داشت که باعث گسترش بیشتر آنها می‌شود (۲).

تصفیه و بازیافت روغن به دلیل اثرات محیط زیستی آن اهمیت بسیاری دارد. در روغن‌های کارکرده مواد آلوده کننده محیط زیست که از سایش قطعات موتور و یا از طریق سوخت، وارد روغن شده‌اند، موجود است (۳-۵). بنابراین دفع نامناسب روغن‌های کارکرده در طبیعت و محیط زیست باعث راه یافتن مواد آلاینده به درون خاک و منابع آب سطحی و زیرزمینی شده و باعث آلودگی و تخریب این منابع می‌گردد. همچنین به دلیل سمی بودن ترکیبات تشکیل دهنده آن می‌تواند محیط زیست جانوری و گیاهی را تخریب نماید. به همین دلیل مدیریت اصولی پسماندهای حاصل از واحدهای تصفیه روغن و یا بازیافت آنها علاوه بر احیاء یک ماده با ارزش اقتصادی و کاهش مصرف انرژی، مزایای بسیاری از جمله حفظ منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک، هوا و به طور کلی حفظ محیط زیست و موجودات آن را دارد (۶-۸).

فرآورده‌هایی که در صورت مدیریت نامناسب می‌توانند برای سلامت انسان و محیط زیست خطر ذاتی و یا بالقوه ایجاد نمایند و حداقل یکی از خواص خطرناک از قبیل سمیت، بیماری‌زایی،

قابلیت انفجار یا اشتعال، خوردگی و مشابه آن را داشته باشند بدون توجه به هرگونه غلظت حد آستانه، پسماند خطرناک محسوب می‌شوند (۹-۱۱). مطابق با این تعریف، پسماندهای تصفیه روغن از جمله لجن اسیدی و خاک رس رنگبر به دلیل داشتن ویژگی‌های خطرناکی برای سلامت انسان و محیط‌زیست، جزء پسماندهای خطرناک محسوب می‌شوند. همچنین با توجه به میزان بالای پسماند حاصل از واحدهای تصفیه روغن و به دلیل آثار سوء این قبیل پسماندها بر محیط‌زیست، دستورالعمل‌های سختگیرانه‌ای در این خصوص در سال‌های اخیر به تصویب مراجع قانونی کشورهای مختلف جهان رسیده است. در ایران نیز مطابق با ماده نوزدهم آیین‌نامه اجرایی قانون مدیریت پسماند مصوب ۱۳۸۴/۵/۱۰، تولیدکنندگان پسماندهای ویژه ملزم به کاهش مقدار و یا شدت آلودگی پسماندها بوده و باید پسماند تولیدی و ظرفیت فعالیت خود را در فرم‌های اظهارنامه ثبت و به سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران گزارش دهند. طبق این ماده مجموع پسماندهای واحدهای تصفیه روغن باید حداکثر تا ۲۰ درصد وزن روغن پایه تولیدی باشد (۱۲-۱۴).

در چند دهه پیش با استقرار و فعالیت تعداد زیادی واحدهای تصفیه دوم روغن در استان سمنان و به ویژه در نواحی صنعتی فجر و جنت‌آباد شهرستان گرمسار در زمینه بازیافت روغن و تبدیل آن به روغن پایه، به اندازه ۲۰ درصد مواد اولیه مصرفی، پسماند ویژه شامل حدوداً ۱۲ درصد خاک رنگبر و ۸ درصد لجن اسیدی تولید می‌شود. متأسفانه به دلیل عدم آگاهی‌های لازم و مدیریت غیراصولی، پسماندهای مذکور در گوشه و کنار عرصه‌های طبیعی، حاشیه پل‌های زیرگذر، تپه ماهورها و ... تخلیه می‌شدند. با گذشت زمان و به دلیل تخلیه غیرمجاز پسماند، معضل پسماندهای خاک رنگبر و لجن اسیدی در این منطقه بروز نموده و با تکرار این موضوع و شدت آن و اعتراضات مردمی، به صلاحدید متولیان وقت شهرستان و استان در دهه ۷۰ مکانی در ۱۸ کیلومتری جنوب روستای شه‌سفید در شهرستان گرمسار موسوم به نورالدین‌آباد به محل تخلیه پسماند واحدهای مذکور اختصاص یافت. واحدهای تصفیه

اجزای محیطی از جمله خاک، رسوب، گرد و غبار، فرونشست جوی و آب، مقاومت در برابر تجزیه زیستی، برخورداری از قابلیت تجمع زیستی و همچنین توان جهش‌زایی، ناهنجاری زایی و سرطان‌زایی از اهمیت زیادی برای مطالعه برخورداری هستند. ترکیبات PAHs به دلیل برخورداری از خاصیت آب‌گریزی (Hydrophobic Properties) به جذب مواد آلی خاک و برقراری ارتباط با ذرات معلق در محیط تمایل دارند. لذا، خاک را می‌توان به‌عنوان جاذب و مخزن ثابت PAHs در بوم سازگان‌های خشکی محسوب کرد. به همین دلیل، شناسایی و تعیین محتوی این ترکیبات در نمونه‌های خاک می‌تواند به‌عنوان شاخصی از سلامت محیط محسوب شود و در این مطالعه آلودگی به این ترکیبات در خاک سطحی محل دفن پسماندهای حاصل از فعالیت واحدهای تصفیه روغن مورد بررسی قرار گرفت (۱۸، ۱۹).

علی‌رغم آنکه تاکنون مطالعات زیادی در خصوص بررسی بقایای PAHs در نمونه‌های مختلف مانند خاک (Manaffar و همکاران (۲۰)، Huy Nguyen و همکاران (۲۱)، Qu و همکاران (۲۲) و Idowu و همکاران (۲۳)، آب (Zhang و همکاران (۲۴)، Yu و همکاران (۲۵) و Inbaraj و همکاران (۲۶)، گرد و غبار (Grmasha و همکاران (۲۷)، Ghanavati و همکاران (۲۸) و Mihankhah و همکاران (۲۹)، لجن فاضلاب (Chen و همکاران (۳۰)، Li و همکاران (۳۱) و Hu و همکاران (۳۲)، رسوبات (Zamani و همکاران (۳۳)، Zhao و همکاران (۳۴)، Davis و همکاران (۳۵) و Yuan و همکاران (۳۶)) انجام شده است، اما در خصوص شناسایی و تعیین مقادیر PAHs در نمونه‌های خاک جمع‌آوری شده از محل دفن مطالعات انگشت شماری انجام یافته (۳۷، ۳۸) و به‌ویژه در مورد پسماندهای حاصل از واحدهای تصفیه روغن مطالعه‌ای تاکنون انجام نشده است. علاوه بر این در خصوص شناسایی و تعیین محتوی ترکیبات PAHs در منطقه مذکور نیز، تاکنون مطالعه‌ای انجام نشده است. بنابراین، این مطالعه با هدف شناسایی و تعیین مقادیر ترکیبات PAHs در

روغن بیش از ۲۵ سال پسماندهای حاصل از فرایند تولیدی خود (لجن اسیدی و خاک رنگبر) را به این منطقه حمل و به‌طور مستقیم بر روی خاک تخلیه می‌نمودند. مساحت تقریبی محدوده مورد نظر ۵۳ ha است، که در ۱۴ ha آن خاک رنگبر و در ۳۹ ha آن لجن‌های اسیدی تخلیه شده است. پسماندهای تخلیه شده در این منطقه به‌حدی چسبنده است که پرندگان و حیواناتی که با رویای مایه حیات به سمتش رفته‌اند، راه فراری پیدا نکرده و همان‌جا تلف شده‌اند. معضلات محیط‌زیستی در این منطقه پوشش گیاهی و منابع آب زیرزمینی را تهدید می‌کند. همچنین بوی ناخوشایندی، که کل فضای این منطقه را پر کرده است، هم یکی دیگر از مشکلات این منطقه است. لکه سیاه زباله‌های انباشته شده در این منطقه از سال‌ها پیش نقش بسته که در عکس‌های هوایی و نقشه‌های ماهواره‌ای هم دیده می‌شود. تخلیه پسماندهای حاصل از واحدهای تصفیه روغن در نورالدین‌آباد تا پایان سال ۱۳۹۷ ادامه داشت. لیکن از ابتدای سال ۱۳۹۸ با ممنوعیت تخلیه پسماند در منطقه مذکور از سوی اداره کل حفاظت محیط زیست استان سمنان و همچنین اقدامات قانونی و قضایی، صدور مجوز به واحدهای تولید آلیاژ پلیمری و فعالیت آنها در فرآوری خاک رنگبر، استفاده از خاک رنگبر به‌عنوان ماده اولیه سایر صنایع همچون قیر و ایزوگام، صدور مجوز انتقال خاک‌های رنگبر تخلیه شده در سال‌های گذشته و پاکسازی منطقه از ۳۰ هزار تن خاک آلوده و استمرار این اقدام تاکنون، برگزاری فراخوان ملی برای بازیافت لجن‌های اسیدی تخلیه شده و صدور مجوز بازیافت لجن؛ در نتیجه منجر به قطع انتقال هرگونه خاک رنگبر به نورالدین‌آباد و جمع‌آوری بخشی از خاک‌های دپو شده مربوط به سال‌های گذشته شده است (۱۷-۱۵).

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)) گروه بزرگی از آلاینده‌های آلی هستند که از دو یا چند حلقه بنزنی تشکیل شده‌اند و به دلیل طولانی بودن تجزیه‌پذیری اهمیت خاصی دارند. این ترکیبات به دلیل حضور در همه

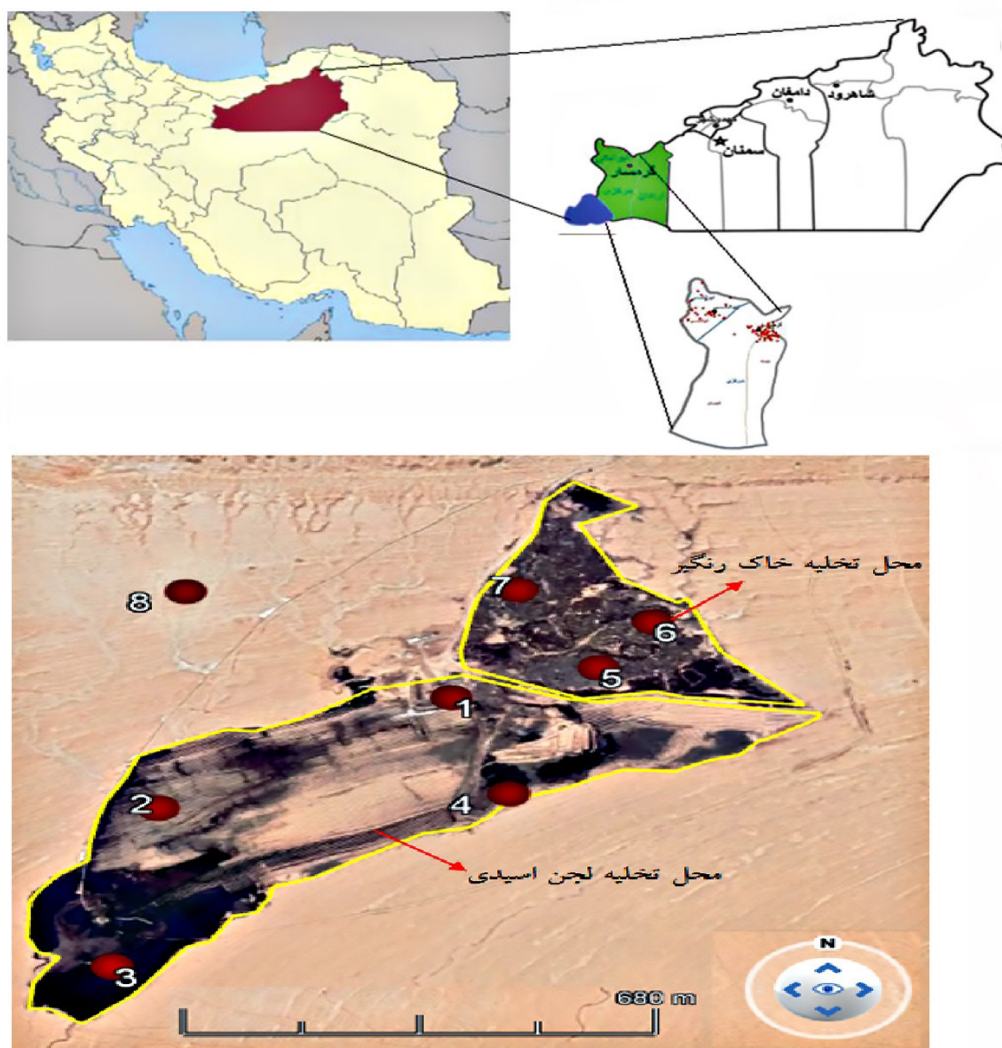
اردستان و کاشان، از سمت شمال به فیروزکوه و دماوند، از شرق به سمنان و از غرب به ورامین و قم محدود می‌شود. نورالدین‌آباد از توابع بخش مرکزی شهرستان گرمسار بوده که در ۲۰ کیلومتری جنوب شرقی آن واقع شده است. ارتفاع این منطقه از سطح دریا حدود ۸۰۰ m و جهت باد غالب آن از سمت شرق است. محدوده مورد مطالعه بین طول‌های شرقی ۶۳۵۲۷۰ تا ۶۳۶۴۸۰ و عرض‌های شمالی ۳۸۷۶۹۹۲ تا ۳۸۷۸۵۰۷ قرار گرفته است (۳۹). نقشه موقعیت استقرار ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک در شکل ۱ آورده شده است.

نمونه‌های خاک سطحی محل دفع پسماندهای حاصل از تصفیه روغن (نورالدین‌آباد، شهرستان گرمسار- استان سمنان) در سال ۱۴۰۰ انجام شد.

مواد و روش‌ها

– معرفی منطقه مورد مطالعه

گرمسار غربی‌ترین شهرستان استان سمنان و قطب اقتصاد و صنعت این استان است. مساحت شهرستان گرمسار ۷۹۷۰ km² است و در جنوب شرقی رشته کوه البرز قرار دارد. این شهرستان از سمت جنوب به کویر مرکزی و شهرستان‌های



شکل ۱- نقشه موقعیت استقرار ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک

به منظور دقت بیشتر، پس از تعیین ایستگاه‌های نمونه برداری، موقعیت جغرافیایی هر نقطه با استفاده از دستگاه GPS دستی تعیین شد که در جدول ۱ مختصات نقاط نمونه برداری ارائه شده است. برای برداشت هر نمونه، در هر ایستگاه از گوشه‌های مربع به فاصله ۲ m، نمونه برداری صورت گرفت و پس از مخلوط کردن چهار نمونه، یک نمونه معرف برای هر ایستگاه به وزن ۱ kg به دست آمد. کلیه نمونه‌های خاک از عمق ۱۵-۰ cm و با استفاده از بیلچه با جنس فولاد ضد زنگ برداشته و درون کیسه‌های نایلونی زیپ‌دار نگهداری شدند. بر روی هر یک از کیسه‌ها براساس نام ایستگاه و موقعیت جغرافیایی برچسب زده شد. در این مطالعه، نمونه برداری براساس دستورالعمل نمونه برداری از خاک به منظور اندازه‌گیری هیدروکربن‌های نفتی و سموم سازمان حفاظت محیط زیست انجام شد. سپس نمونه‌ها به منظور آماده‌سازی و اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک (درصد رس و مواد آلی، pH، بافت و دانه‌بندی) و همچنین برای اندازه‌گیری غلظت PAHs به آزمایشگاه معتمد محیط زیست انتقال داده شدند. بافت و دانه‌بندی خاک به روش هیدرومتری، درصد مواد آلی به روش افت حرارتی و pH نمونه‌ها در گل‌اشباع خاک با استفاده از pH متر اندازه‌گیری شدند. در جدول ۲ نام ترکیبات اندازه‌گیری شده، علامت اختصاری و تعداد حلقه‌های بنزنی ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده آورده شده است.

به طور کلی روش‌های انتخاب محل نمونه برداری خاک به طرق مختلف بسته به نوع و توزیع آلاینده‌ها انجام می‌شود. روش نمونه برداری تصادفی شامل مجموعه‌ای دلخواه از نمونه‌ها در مرزهای مشخص شده از منطقه مورد نظر است. مکان‌های نمونه برداری در این روش با استفاده از روش تصادفی انتخاب می‌شوند و انتخاب دلخواه نقاط نمونه برداری مستلزم آن است که هر نقطه نمونه برداری مستقل از مکان سایر نقاط انتخاب شود و در نتیجه در همه مکان‌های منطقه مورد نظر شانس انتخاب برابر وجود دارد. نمونه برداری تصادفی هنگامی مفید است که منطقه مورد نظر نسبتاً همگن باشد و هیچ الگوی اصلی آلودگی و یا (hotspots) در منطقه نباشد. بنابراین، در تحقیق حاضر پس از مطالعه مقدماتی و بررسی میدانی و با توجه به اینکه منطقه مورد مطالعه نسبتاً همگن است و هیچگونه چشمه آلودگی در منطقه نبوده و از سالیان دور در تمام این منطقه پسماندهای خاک رنگبر و لجن اسیدی تخلیه شده است، از روش نمونه برداری تصادفی استفاده شد. به همین منظور، با در نظر گرفتن محدودیت‌های مالی و زمانی، ۸ ایستگاه واقع در محل تخلیه لجن اسیدی (ایستگاه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴)، محل تخلیه خاک رنگبر (ایستگاه‌های ۴، ۵ و ۶) و در فاصله ۵۰۰ متری منطقه مورد مطالعه (نمونه شاهد- ایستگاه ۸) با هدف تعیین غلظت ترکیبات PAHs مشخص گردید.

جدول ۱- مختصات و مکان نقاط نمونه برداری از خاک سطحی در نورالدین آباد

ایستگاه	مکان نمونه برداری	مختصات جغرافیایی نقاط نمونه برداری	
		طول جغرافیایی شرقی	عرض جغرافیایی شمالی
۱	محل تخلیه لجن اسیدی	۶۳۵۸۹۹	۳۸۷۷۸۷۹
۲	محل تخلیه لجن اسیدی	۶۳۵۴۷۳	۳۸۷۷۵۷۶
۳	محل تخلیه لجن اسیدی	۶۳۵۴۴۱	۳۸۷۷۱۸۰
۴	محل تخلیه لجن اسیدی	۶۳۶۰۰۲	۳۸۷۷۶۳۲
۵	محل تخلیه خاک رنگبر	۶۳۶۱۲۲	۳۸۷۷۹۶۶
۶	محل تخلیه خاک رنگبر	۶۳۶۲۰۱	۳۸۷۸۰۹۲
۷	محل تخلیه خاک رنگبر	۶۳۵۹۸۵	۳۸۷۸۱۷۰
۸	خارج از منطقه تخلیه پسماند (شاهد)	۶۳۵۸۳۲	۳۸۷۸۲۰۶

شناسایی و تعیین محتوی ترکیبات PAHs در نمونه‌ها

ابتدا همه ظروف مورد استفاده با آب دوبار تقطیر و سپس به ترتیب با حلال‌های آلی متانول، استون و n-هگزان، سه بار شستشو داده شده و پس از آن به مدت ۴ h در آون با دمای ۷۰ °C قرار داده شدند. برای خشک کردن نمونه‌ها از خشک کن انجمادی (Freeze Dryer) استفاده شد. آنالیز شیمیایی ترکیبات PAHs شامل استخراج، جداسازی و پاکسازی طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی (Column Chromatography) و کروماتوگرافی

گازی (Gas Chromatography) با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی-آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) طبق روش استخراج ۳۵۴۵ آژانس حفاظت محیط زیست امریکا انجام شد (۴۰). به این منظور، ۲۰ g نمونه خاک خشک شده داخل تیمبل (Thimble) ریخته شد و سپس با ۲۵۰ mL محلول ۵۰:۵۰ هگزان-دی کلرومتان در دستگاه سوکسله به مدت ۱۰ h استخراج شد. از پودر مس و اسید کلریدریک غلیظ برای حذف گوگرد آزاد و مرکابتان‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد.

جدول ۲- برخی از خواص ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده در نورالدین‌آباد

ردیف	نام ترکیب	علامت اختصاری	تعداد حلقه‌های بنزنی
۱	نفتالن	Nap	۲
۲	اسنافتیلن	Acy	۳
۳	اسنافتن	Ace	۳
۴	فلورن	Flu	۳
۵	فنانترن	Phen	۳
۶	آنتراسن	Ant	۳
۷	فلوئورانتین	Flt	۴
۸	پیرن	Pyr	۴
۹	کریزین	Chr	۴
۱۰	بنزو (آ) آنتراسن	BaA	۴
۱۱	بنزو (ب) فلوئورانتین	BbF	۵
۱۲	بنزو (کا) فلوئورانتین	BkF	۵
۱۳	بنزو (آ) پیرن	BaP	۵
۱۴	دی‌بنزو (آچ) آنتراسن	DBA	۵
۱۵	بنزو (جی‌اچ‌آی) پیریلین	BP	۶
۱۶	ایندنوپیرن	Ind	۶

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 PAHs، از ۱۴ mL مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ استفاده شد. پس از آن، بخش جدا شده ترکیبات PAHs، حلال‌پرانی و به ویال ۱/۵ mL منتقل شد. نمونه‌های موجود در ویال با جریان ملایم نیتروژن خشک شده و سپس برای تعیین مقادیر ترکیبات PAHs به دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل ۵۸۹۰ با آشکارساز FID ساخت شرکت Agilent امریکا تزریق شدند.

سپس به منظور جداسازی رسوب تولید شده احتمالی و مس باقیمانده با استفاده از پشم شیشه و کیف تمیز مخلوط نمونه صاف شده و با استفاده از دستگاه حلال‌پران چرخشی (Rotary Evaporator)، نمونه‌ها تا رسیدن به حجم ۱۰-۱۵ mL تغلیظ و سپس با گاز نیتروژن خشک و تمیز با درجه خلوص (۹۹/۹۹۹۵ درصد) به حجم ۱ mL رسانده شد. طی کروماتوگرافی ستونی مرحله اول، ترکیبات غیرقطبی شامل آلکان‌ها، ترکیبات PAHs و سایر ترکیبات با استفاده از ۲۰ mL مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ جدا شدند. در این مرحله سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب استفاده

شده در نمونه‌های خاک سطحی محل دفع پسماندهای حاصل از فعالیت واحدهای تصفیه روغن (نورالدین‌آباد شهرستان گرمسار) شامل مقادیر کمینه، بیشینه، میانگین و انحراف معیار هر یک از ترکیبات اندازه‌گیری شده و همچنین مجموع غلظت ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک به تفکیک هر ایستگاه در جدول ۳ آورده شده است. با استناد به نتایج، غلظت ترکیبات BP, DBA, BbF, Ace, Nap, Ind و کمتر از حد کمی شدن روش اندازه‌گیری 0.1 mg/kg است. علاوه بر این، میانگین مقادیر هر یک از ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک شامل: Acy, Flu, Phen, Ant, Flt, Pyr, Chr, BaA, BkF و BaP به ترتیب برابر با $3/8$ ، $7/76$ ، $26/99$ ، $8/26$ ، $3/8$ ، $2/78$ ، $12/44$ ، $6/44$ و $3/02 \text{ mg/kg}$ بوده است. همچنین مجموع غلظت ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک برای ایستگاه ۱ برابر با $81/84 \text{ mg/kg}$ ، ایستگاه ۲ برابر با $80/57 \text{ mg/kg}$ ، ایستگاه ۳ برابر با $77/07 \text{ mg/kg}$ ، ایستگاه ۴ برابر با $92/06 \text{ mg/kg}$ ، ایستگاه ۵ برابر با $68/99 \text{ mg/kg}$ ، ایستگاه ۶ برابر با $63/51 \text{ mg/kg}$ و ایستگاه ۷ برابر با $56/55 \text{ mg/kg}$ بود. در ایستگاه ۸ ترکیبی از PAHs شناسایی نشد. مقدار کمینه، بیشینه، میانگین و انحراف معیار مجموع غلظت ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک کلیه ایستگاه‌های مورد مطالعه به ترتیب $56/55$ ، $92/06$ ، $74/37$ و $12/10 \text{ mg/kg}$ به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود مجموع غلظت ترکیبات PAHs شناسایی شده در ایستگاه‌های مستقر در محل تخلیه لجن اسیدی (ایستگاه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴) مقادیر بیشتری را نسبت به مجموع غلظت ترکیبات PAHs شناسایی شده در ایستگاه‌های مستقر در محل تخلیه خاک رنگر (ایستگاه‌های ۵، ۶ و ۷) نشان می‌دهد. این موضوع با توجه به فرایند تصفیه روغن که در مرحله اول لجن اسیدی تولید شده و خاک رنگر در مرحله دوم برای از بین بردن رنگ روغن تصفیه شده به کار می‌رود، قابل توجیه است. در جدول ۴ مقادیر مربوط به پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های خاک آورده شده است.

جداسازی توسط ستون موئینه (HP5-MS fused silica capillary(5%-Phenyl)-methylsiloxane) و گاز حامل نیتروژن فوق خالص انجام شد. دمای تزریق کننده و آشکارساز به ترتیب در 280°C و 300°C تنظیم شد. حجم تزریق $1 \mu\text{L}$ و برنامه دمایی آون 100°C به مدت 5 min و سپس افزایش دما با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و به مدت 5 min نگهداشته شد. علاوه بر این، پروتکل‌های تضمین کیفیت (Quality Assurance) و کنترل کیفیت (Quality Control)، هر دو با توجه به روش 8275 A آژانس حفاظت محیط زیست امریکا تعیین شدند (۴۱). برای تعیین حدتشخیص (Limit of Detection) و حد کمی (Limit of Quantification) از روش تبدیل سیگنال به نویز (Signal-to-Noise Ratio) استفاده شد. براساس نتایج حاصل حدتشخیص در دامنه $0.00004-0.0015 \text{ mg/kg}$ و حد کمی در دامنه $0.0003-0.01 \text{ mg/kg}$ به دست آمد. همچنین میانگین نرخ بازیابی (Recovery Rate) برای نمونه‌های خاک در محدوده ۸۸ تا ۹۶/۹ درصد به دست آمد.

تجزیه آماری و مقایسه داده‌ها

برای انجام عملیات آماری از نسخه ۲۶ نرم‌افزار SPSS استفاده شد. به منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها از آزمون شاپیرو-ویلک (Shapiro-Wilk) در سطح خطای ۵ درصد استفاده شد. همچنین برای مقایسه بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری با هم از حیث میانگین محتوی ترکیبات PAHs از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه (One-Way ANOVA) و به دنبال آن آزمون چند دامنه‌ای دانکن (Duncan Multiple Range Test) در سطح خطای ۵ درصد استفاده شد. علاوه بر این، برای مقایسه غلظت ترکیبات در نمونه‌های مورد بررسی با مقادیر استاندارد از آزمون تی تک نمونه‌ای (One Sample t-Test) استفاده شد.

یافته‌ها

محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای شناسایی

جدول ۳- محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های خاک سطحی نورالدین‌آباد*

مجموع ۱۶ PAHs	ترکیبات PAHs																ایستگاه نمونه‌برداری
	Ind	BP	DBA	BaP	BkF	BbF	BaA	Chr	Pyr	Flt	Ant	Phe	Flu	Acc	Acy	Nap	
۸۱/۸۴	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۴/۳۵	۹/۶۴	<۰/۰۱	۵/۸	۱۶/۱	۳/۱۵	<۰/۰۱	۷/۸۰	۲۴/۴	۱۰/۶	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۱
۷۷/۰۷	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۲/۲۴	۱۱/۰۵	<۰/۰۱	۳/۶۸	۱۴/۹	۵/۱۰	<۰/۰۱	۳/۸۵	۳۱/۶	۴/۶۵	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۲
۸۰/۵۷	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۳/۱۰	۱۰/۳۰	<۰/۰۱	۹/۶	۱۷/۸	۳/۸۲	<۰/۰۱	۶/۸۰	۲۲/۵	۶/۶۵	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۳
۹۲/۰۶	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۴/۲۹	۱۲/۶۰	<۰/۰۱	۴/۹	۱۸/۸	۴/۳۲	<۰/۰۱	۲/۷۵	۳۵/۱	۹/۳۰	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۴
۶۸/۹۹	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۲/۴۸	۵/۵۳	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۶/۸	۱/۰۸	۵/۱	۱۱/۴۵	۳۷/۴	۹/۲۵	<۰/۰۱	۴/۹	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۵
۶۳/۵۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۲/۹۰	۵/۵۰	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۷	۱/۲۲	۳/۴۴	۱۳/۶۶	۲۴/۸	۵/۹۵	<۰/۰۱	۳/۹	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۶
۵۶/۵۵	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۱/۸۱	۰/۴۴	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۵/۷۰	۰/۷۵	۲/۸۵	۱۱/۴	۲۳/۱	۷/۹۰	<۰/۰۱	۲/۶	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۷
-	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۸
۵۶/۵۵	-	-	۱/۸۱	۰/۴۴	-	۳/۶۸	۵/۷۰	۰/۷۵	۲/۸۵	۲/۷۵	۲۲/۵	۴/۶۵	-	۲/۶	-	-	کمیته
۹۲/۰۶	-	-	۴/۳۵	۱۲/۶۰	-	۹/۶	۱۸/۸	۵/۱۰	۵/۱	۱۳/۶۶	۳۵/۱	۱۰/۶	-	۴/۹	-	-	بیشینه
۷۴/۳۷	-	-	۳/۰۲	۶/۴۴	-	۶	۱۲/۴۴	۲/۷۸	۳/۸۰	۸/۲۶	۲۶/۹۹	۷/۷۶	-	۳/۸۰	-	-	میانگین
۱۲/۱۰	-	-	۰/۹۸	۵/۶۲	-	۲/۵۵	۵/۷	۱/۷۵	۱/۱۶	۴/۱۳	۴/۷۲	۲/۱۱	-	۱/۱۵	-	-	انحراف معیار

* مقادیر مربوط به میانگین غلظت سه تکرار است.

جدول ۴- روش اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی-شیمیایی و ترکیبات PAHs در خاک مورد مطالعه (۴۲)

پارامتر	واحد	مقدار	نام روش
pH	-	۶/۶۴	تهیه گل اشباع- با استفاده از pH متر
درصد رس	درصد	۴۴	روش هیدرومتری
بافت	-	رسی لای	روش هیدرومتری
شن	درصد	۱۴	روش هیدرومتری
Slit	درصد	۴۲	روش هیدرومتری
درصد مواد آلی	درصد	۱/۶۷	روش افت حرارتی

بحث

BbF، ۰/۰۵ mg/kg برای BaA و BP و ۰/۰۷ mg/kg برای Ind نشان داد که میانگین غلظت تمامی ترکیبات با حد مجاز اختلاف معنی‌دار آماری داشته (p < ۰/۰۵) و برای ترکیبات Acy، Flu، Phn، Ant، Flt، Pyr، Chr، BaA، BkF و BaP بیشتر از بیشینه رواداری و برای ترکیبات Nap، Ace، BbF، DBA، BP و Ind کمتر از بیشینه رواداری بوده است. علاوه بر این، مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی منطقه مورد مطالعه با بیشینه رواداری (mg/kg) ترکیبات PAHs در خاک ارائه شده توسط وزارت بهداشت، رفاه و ورزش هلند برابر با ۰/۶۹ mg/kg برای Nap، ۰/۱۷ mg/kg برای Acy، ۰/۶۸ mg/kg برای Ace، ۱/۶ mg/kg برای Flu، ۳/۶ mg/kg برای Phn، ۰/۳۴ mg/kg برای Ant، ۴/۸ mg/kg برای Flt، ۱/۸ mg/kg برای Pyr، ۱/۶ mg/kg برای Chr، ۰/۱۹ mg/kg برای BaA، ۰/۷۹ mg/kg برای BbF و BkF، ۰/۱۶ mg/kg برای BaP، ۰/۱۸ mg/kg برای DBA، ۰/۴۹ mg/kg برای BP و ۰/۳۸ mg/kg برای Ind نشان داد که میانگین محتوی ترکیبات شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی همه

آزمون آماری شاپیرو-ویلک نشان داد که نتایج حاصل از اندازه‌گیری فقط برای دو ترکیب Flt و Acy از توزیع نرمال پیروی نمی‌کند و داده‌های حاصل از شناسایی و تعیین ترکیبات دیگر در ۸ ایستگاه منتخب از توزیع نرمال پیروی می‌کند و سطح معنی‌داری آزمون (p) برای آنها بیشتر از ۰/۰۵ به‌دست آمد. همچنین نتایج آزمون تحلیل واریانس یک طرفه و به‌دنبال آن آزمون چند دامنه‌ای دانکن نشان داد که میانگین محتوی ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی، در ۸ ایستگاه منتخب، اختلاف معنی‌دار آماری با هم نداشته‌اند (p > ۰/۰۵). نتایج آزمون تی-تک‌نمونه‌ای برای مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌های خاک سطحی منطقه مورد مطالعه با بیشینه رواداری (mg/kg) ترکیبات PAHs استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای خاک‌های اسیدی جنگل و مرتع (منابع طبیعی) برابر با ۰/۳ mg/kg برای Nap، ۰/۲ mg/kg برای Ace و Acy، ۰/۱ mg/kg برای Flu، BaP، DBA و BkF، ۰/۴ mg/kg برای Phn، ۰/۵ mg/kg برای Ant و Flt، ۰/۱۵ mg/kg برای Pyr، ۰/۱ mg/kg برای Chr و

ساختار بیشتر در فاز ذره‌ای و متصل به ذرات خاک هستند. به‌طور کلی، ترکیبات PAHs با وزن مولکولی کم در فاز گازی بوده و برای پیوند با مواد آلی خاک بیشتر در دسترس هستند، اما ترکیبات ۵ یا ۶ حلقه‌ای با توجه به اینکه در فاز ذره‌ای خاک هستند، برای اتصال به مواد آلی به راحتی در دسترس نیستند که این موضوع دلیلی بر فراوانی بیشتر ترکیبات دارای ۳ حلقه بنزنی است (۴۴). در مطالعه حاضر میانگین محتوی ترکیبات PAHs دارای ۳ حلقه بنزنی در منطقه مورد مطالعه در محدوده $32/5 \text{ mg/kg}$ تا $64/36 \text{ mg/kg}$ ، ترکیبات PAHs دارای ۴ حلقه بنزنی در محدوده $12/98 \text{ mg/kg}$ تا $38/60 \text{ mg/kg}$ و میانگین محتوی ترکیبات PAHs دارای ۵ حلقه بنزنی در محدوده $2/25 \text{ mg/kg}$ تا $16/95 \text{ mg/kg}$ است. در رابطه با توزیع فراوانی ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها براساس تعداد حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار مولکولی، Agarwal و همکاران (۴۵) و Zhao و همکاران (۴۶) ترکیبات با وزن مولکولی کم را ترکیبات غالب تشخیص دادند. از طرفی Chen و همکاران (۴۷) و Halfadji و همکاران (۴۸) ترکیبات با وزن مولکولی زیاد را ترکیبات غالب گزارش کردند. فراوانی ترکیبات PAHs براساس تعداد حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار در شکل ۲ نشان داده شده است.

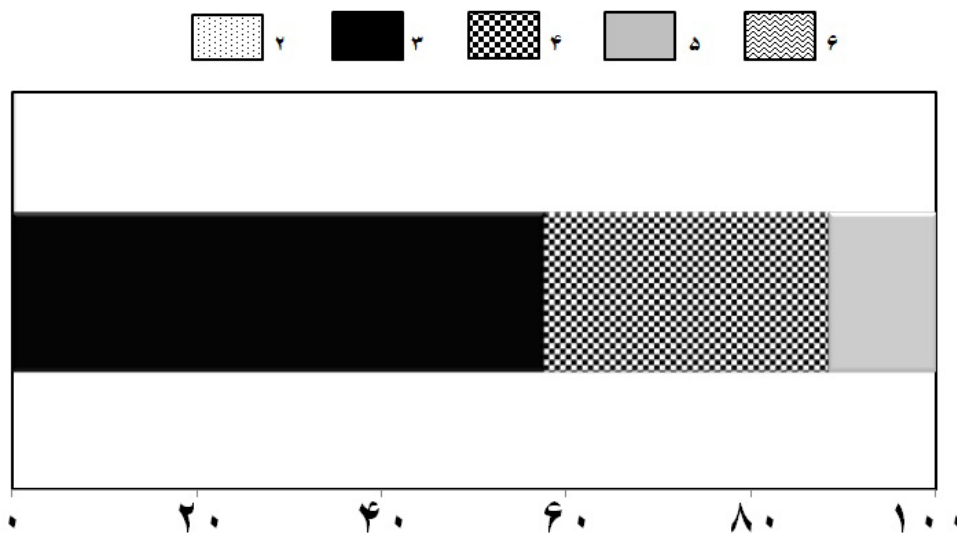
در تحقیقات مشابه، Mohammadi و همکاران (۴۹) در پژوهشی که با هدف تعیین محتوی و ارزیابی خطر بالقوه بوم‌شناختی ترکیبات PAHs در خاک سطحی اطراف مجتمع دفع و پردازش پسماند جامد شهری آراد کوه تهران انجام دادند، غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAHs را از $0/863 \text{ mg/kg}$ تا $1/384 \text{ mg/kg}$ گزارش کردند. این در حالی است که Melnyk و همکاران (۵۰) در مطالعه غلظت و منابع ترکیبات PAHs خاک سطحی مرکز دفن بهداشتی مواد زائد جامد گدانسک لهستان، غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAHs را از $0/892 \text{ mg/kg}$ تا $3/514 \text{ mg/kg}$ گزارش کردند. همچنین Hazbeh (۵۱) در بررسی و توزیع مکانی ترکیبات PAHs

ترکیبات باحدمجاز اختلاف معنی‌دار آماری داشته ($p < 0/05$) و برای ترکیبات BaP, BkF, BaA, Chr, Pyr, Ant, Phen, Flu, Acy بیشتر از بیشینه رواداری و برای ترکیبات Nap, Ace, Flt, BbF, DBA, Bp, Ind کمتر از بیشینه رواداری بوده است (۴۳).

ثابت شده است که تخریب فیزیکی و شیمیایی ترکیبات PAHs توسط قارچ‌ها، باکتری‌ها یا موجودات مربوط به سطوح بالاتر، به تعداد حلقه‌های موجود در ساختار مولکول بستگی دارد. بر این اساس، توزیع فراوانی ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها براساس تعداد حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها عمدتاً ترکیبات دارای سه حلقه بنزنی (Acy, Flu, Phen و Ant) و یا چهار حلقه بنزنی (Flt, Pyr, Chr و BaA) در ساختار مولکولی بودند که به ترتیب ۵۸ و ۳۱ درصد از کل ترکیبات را شامل شدند. در حالی که، سهم ترکیبات با پنج حلقه بنزنی در ساختار مولکولی (BkF و BaP) از کل ترکیبات شناسایی شده فقط ۱۲ درصد بود. همچنین ترکیبات دارای ۲ و ۶ حلقه بنزنی در هیچ یک از نمونه‌ها مشاهده نشد. به طور کلی، بر خلاف ترکیبات PAHs با وزن مولکولی بالا، ترکیبات PAHs با وزن مولکولی کم و دارای یک حلقه بنزنی در ساختار (Nap) بیشتر در فاز گازی مشاهده شده و از سطح خاک تبخیر می‌شوند. همچنین تخریب این ترکیبات بسیار سریع اتفاق می‌افتد و ۵۰ درصد از محتوی آنها ممکن است طی یک ماه تجزیه شود. به همین دلیل، در هیچ یک از نمونه‌های خاک مورد مطالعه، ترکیب نفتالین وجود ندارد. حضور ترکیبات PAHs با ۲ یا ۳ حلقه نشان دهنده این است که این ترکیبات اخیراً ایجاد شده‌اند. علاوه بر این ثابت شده است که ترکیبات PAHs با ۳ حلقه بنزنی در خاک به طور عمده در فاز گازی هستند، در حالی که ترکیبات PAHs چهار حلقه‌ای در هر دو فاز گازی و ذره‌ای (Particle Phase) قرار دارند، همچنین ترکیبات PAHs دارای ۵ یا ۶ حلقه در

را از ۲/۴۸ mg/kg تا ۶۶/۷۲ mg/kg گزارش کردند. مقایسه نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر با دستاورد سایر پژوهش‌های مشابه در جدول ۵ آورده شده است.

در خاک صنعتی منطقه ۳ اهواز، غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAHs را ۱۹۲۸۵ mg/kg گزارش کرد. بعلاوه، Shakeri و همکاران (۵۲) در بررسی ترکیبات PAHs در خاک‌های میدان نفتی شهرستان بوشهر، غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAHs



درصد فراوانی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای

شکل ۲- توزیع ترکیبات PAHs براساس تعداد حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار در خاک سطحی نورالدین آباد

جدول ۵- مقایسه غلظت مجموع ۱۶ ترکیب PAHs در نمونه‌های خاک سطحی گزارش شده در سایر نقاط با دستاورد مطالعه حاضر

منطقه مورد مطالعه	مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAHs (mg/kg)	وضعیت خاک	منبع
نورالدین آباد گرمسار	۵۶/۵۵ - ۹۲/۰۶	خیلی شدید آلوده - خیلی شدید آلوده	مطالعه حاضر
مجتمع پردازش و بازیافت زباله آرادکوه، ایران	۰/۸۶۳ - ۱/۳۸۴	کمی آلوده - آلوده	Mohammadi و همکاران (۴۹)
مرکز دفن بهداشتی مواد زائد جامد گدانسک، لهستان	۰/۸۹۲ - ۳/۵۱۴	کمی آلوده - آلوده	Melnyk و همکاران (۵۰)
منطقه صنعتی ۳ نفت و گاز اهواز	۰ - ۱۹۲۸۵	بدون آلودگی - خیلی شدید آلوده	Hazbeh (۵۱)
مناطق نفتی استان بوشهر	۲/۴۸ - ۶۶/۷۲	کمی آلوده - خیلی شدید آلوده	Shakeri و همکاران (۵۲)
خاک سطحی مناطق کشاورزی شهرستان همدان	۰/۴۳ - ۳/۲۹	بدون آلودگی - آلوده	Rabieimesbah و همکاران (۵۳)
گوآهاتی، هندوستان	۰/۸ - ۵۱/۳	کمی آلوده - خیلی شدید آلوده	Hussain و همکار (۵۴)
لندن، انگلستان	۴ - ۶۷	آلوده - خیلی شدید آلوده	Vane و همکاران (۵۵)

نظر گرفته می‌شود (۵۶). براساس این طبقه‌بندی و با توجه به اینکه میانگین مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در خاک سطحی کلیه ایستگاه‌های مورد مطالعه بیشتر از ۱۰ mg/kg است، وضعیت کیفی منطقه مورد مطالعه، طبقه ۵ و درجه آلودگی خاک در وضعیت خیلی شدید آلوده قرار می‌گیرد. همچنین، طبق استاندارد کیفی Baumard و همکاران (۵۷) خاک‌ها براساس غلظت ترکیبات PAH(mg/kg) به چهار دسته آلودگی کم (۰-۱)، آلودگی متوسط (۱-۱۰)، آلودگی زیاد (۱-۵) و آلودگی خیلی زیاد (>۵) قابل طبقه‌بندی هستند. بنابراین، براساس همین طبقه‌بندی و با توجه به اینکه غلظت ترکیبات PAHs در تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه بیشتر از ۵ mg/kg است، تمام ایستگاه‌ها در دسته آلودگی خیلی زیاد قرار می‌گیرند.

طبق استاندارد کیفی موسسه علوم خاک، خاک‌ها براساس مجموع غلظت ترکیبات PAHs به شش دسته تقسیم می‌شوند که این تقسیم‌بندی در جدول ۶ ارائه شده است. براساس این تقسیم‌بندی، طبقه صفر خاک با محتوای ΣPAHs کمتر از ۰/۲ mg/kg است و این خاک بدون آلودگی (محتوای طبیعی)؛ طبقه یک خاک با محتوای ΣPAHs بین ۰/۲ - ۰/۶ mg/kg است و این خاک بدون آلودگی (محتوای افزایش پیدا کرده است)؛ طبقه دو خاک با محتوای ΣPAHs بین ۰/۶ - ۱ mg/kg است و این خاک کمی آلوده؛ طبقه سه با محتوای ΣPAHs بین ۱-۵ mg/kg است و این خاک آلوده؛ طبقه چهار با محتوای ΣPAHs بین ۵-۱۰ mg/kg است و این خاک به شدت آلوده و طبقه پنج با محتوای ΣPAHs بیشتر از ۱۰ mg/kg است و این خاک خیلی شدید آلوده در

جدول ۶- تقسیم‌بندی موسسه علوم خاک

وضعیت خاک	درجه آلودگی	مجموع غلظت ترکیبات PAHs (mg/kg)
بدون آلودگی (مقادیر طبیعی)	۰	<۰/۲
بدون آلودگی (مقادیر افزایش یافته)	۱	۰/۲ - ۰/۶
کمی آلوده	۲	۰/۶ - ۱
آلوده	۳	۱ - ۵
به شدت آلوده	۴	۵ - ۱۰
خیلی شدید آلوده	۵	>۱۰

نتیجه‌گیری

این مطالعه با هدف شناسایی و تعیین مقادیر ترکیبات PAHs در نمونه‌های خاک سطحی محل دفع پسماندهای حاصل از فعالیت واحدهای تصفیه روغن (نورالدین‌آباد شهرستان گرمسار) در سال ۱۴۰۰ انجام شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد، خاک سطحی منطقه مورد مطالعه به ترکیبات PAHs آلوده شده است و مجموع میانگین غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در خاک ایستگاه‌های مورد مطالعه از ۵۶/۵۵ mg/kg تا ۹۲/۰۶ mg/kg متغیر بود. نتایج مقایسه میانگین مقادیر ترکیبات PAHs شناسایی شده در نمونه‌ها با بیشینه رواداری (MAC) سازمان حفاظت محیط زیست ایران نشان داد که مقادیر ترکیبات Acy, Flu, Phn, Ant, Flt, Pyr, Chr, BaA, BkF و BaP بیشتر از حد مجاز بوده است. به‌علاوه، مشخص شد که ترکیبات PAHs دارای سه حلقه بنزنی در ساختار مولکولی با ۵۸ درصد از غلظت کل، ترکیبات غالب در نمونه‌ها بودند. همچنین، براساس استاندارد کیفی موسسه علوم خاک، وضعیت کیفی منطقه مورد مطالعه، طبقه ۵ و درجه آلودگی خاک در وضعیت خیلی شدید آلوده و براساس استاندارد کیفی

Baumard در دسته آلودگی خیلی زیاد قرار می‌گیرد. در پایان، با توجه به مخاطرات ترکیبات PAHs بر سلامت انسان، برآورد وضعیت خیلی شدید آلوده برای خاک مورد مطالعه و همچنین تجاوز میانگین غلظت اکثر ترکیبات PAHs شناسایی شده از استانداردهای محیط‌زیست، نسبت به شناسایی، تعیین محتوی، منشاء‌یابی و نظارت منظم و دوره‌ای این ترکیبات در محیط و تلاش برای کنترل منابع تولید آنها توصیه می‌شود.

ملاحظات اخلاقی

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

تشکر و قدردانی

این پژوهش در اداره کل حفاظت محیط زیست استان سمنان با هدف شناسایی و تعیین محتوی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در خاک سطحی نورالدین‌آباد شهرستان گرمسار در سال ۱۴۰۰ اجرا شده است. بدینوسیله از حمایت‌ها و رهنمودهای مفید جناب آقای دکتر قندالی در جهت ارتقای کیفی این پژوهش کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

References

1. Karimian S, Shekoohiyani S, Moussavi G. Ecological risk assessment of heavy metals in landfill soil of Tehran and its adjacent residential area. 2021 (in Persian).
2. Mohammadi Galangash M, Ghasemi Zolpirani R, Naimi Joubani M. Evaluation of roadside soils pollution with heavy metals (Pb, Ni, Cu, Zn) in the Rasht-Qazvin old road (Guilan province). Iranian Journal of Health and Environment. 2020;13(3):409-20 (in Persian).
3. Chelyadyn V, Bogoslavets M, Chelyadyn L, Poznyak O, Novosad P. Sludge of oil refining units and their processing. Journal of Ecological Engineering. 2020;21(7).
4. Mahajan K. The different directions of the used oil and re-refining industry. Tribology & Lubrication Technology. 2020;76(5):26-28.
5. Saleem HJ, Karim AR. Re-refining of used lubricating oil by vacuum distillation/thin wiped film evaporation technique. Petroleum Science

- and Technology. 2020;38(4):323-30.
6. Mousania Z, Mousavi SH, Mirza Bayati F, Rafiee R. Development of decision support tool for municipal solid waste management system in Iran based on life cycle assessment approach. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(3):533-52 (in Persian).
 7. Mollaei A, Rafie R, Moeinaddini M, Khazaei SH. Modeling of leachate generation in Karaj landfill using HELP model. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(2):319-334 (in Persian).
 8. Daryabeigi ZA, Rabiee AM. Environmental assessment of alternative strategies for municipal solid waste management by means of life cycle assessment modelling (a case study: Chalus, Iran). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;15(1):73-86 (in Persian).
 9. Ghaffariraad M, Ghanbarzadeh Lak M. Modeling the effects of hydrological characteristics and design of municipal waste landfill on the leachate rate: a case study of Urmia city. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;13(2):263-82 (in Persian).
 10. Daneshfar MA, Ardjmand M. Selection of suitable landfills sites for oily drilling wastes of Iranian offshore oil company in Qeshm island using analytical hierarchy process and geographic information system. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;13(2):349-64 (in Persian).
 11. Rafiee R, Moeinaddini M, Khorasani N. Uncertainty analysis of a mass balance model to estimate the rate of aerobic processes in municipal solid waste landfills. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;11(1):85-96 (in Persian).
 12. Ijeoma A, Osman DI, Elsayed AE, Ahmed T. Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. 2014;3(3):1216-1220.
 13. Osman DI, Attia SK, Taman AR. Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018;27(2):221-25.
 14. Pinheiro Pires AP, Arauzo J, Fonts I, Domine ME, Fernández Arroyo A, Garcia-Perez ME, et al. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy & Fuels*. 2019;33(6):4683-720.
 15. Azarnivand H, Jafari M, Moghaddam M, Jalili A, Zare CM. The effects of soil characteristics and elevation on distribution of two *Artemisia* species (case study: Vard Avard, Garmsar and Semnan rangelands). *Journal of Iranian Natural Resources*. 2003;56(2):93-100. (in Persian).
 16. Maleki R, Azhdari SS. Measuring the ambient air pollutants in Garmsar industrial district. *Journal of Air Pollution and Health*. 2022;7(1):51-60 (in Persian).
 17. Haddad A, Javdanian H, Ebrhimpour F. I Identification and Stabilization of Dispersive Soils: Case Study of Water Transfer Canal of Simindasht-Garmsar. *Journal of Engineering Geology*. 2017;11(1):29-50 (in Persian).
 18. Daneshfar MA, Ardjmand M, Mousavi Parsa SA. Performance comparison of bioremediation and fixation methods for removing polycyclic aromatic hydrocarbons from oily drilling cuttings by environmental protection approach. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;13(4):579-88 (in Persian).
 19. Bateni F, Mehdinia A, Hashtroudi M.

- Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Persian Gulf surface sediments, Bushehr. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2019;11(4):563-74 (in Persian).
20. Manaffar R, Sehatnia B, Sabzi R, Ehsani A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using an electrochemical DNA biosensor. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2) (in Persian).
21. Nguyen V-H, Thi L-AP, Van Le Q, Singh P, Raizada P, Kajitvichyanukul P. Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources. *Chemosphere*. 2020;260:127529.
22. Qu Y, Gong Y, Ma J, Wei H, Liu Q, Liu L, et al. Potential sources, influencing factors, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soil of urban parks in Beijing, China. *Environmental Pollution*. 2020;260:114016.
23. Idowu O, Semple KT, Ramadass K, O'Connor W, Hansbro P, Thavamani P. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia. *Science of The Total Environment*. 2020;699:134303.
24. Zhang Y, Zhang L, Huang Z, Li Y, Li J, Wu N, et al. Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: Composition, distribution and influencing factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;177:108-16.
25. Yu Z, Lin Q, Gu Y, Du F, Wang X, Shi F, et al. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine fish from the coastal waters of the northern South China Sea: Risk assessment for human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;180:742-48.
26. Inbaraj BS, Sridhar K, Chen B-H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water by magnetic activated carbon nanocomposite from green tea waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;415:125701.
27. Grmasha RA, Al-sareji OJ, Salman JM, Hashim KS. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust within three land-uses of Babylon governorate, Iraq: Distribution, sources, and health risk assessment. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*. 2020.
28. Ghanavati N, Nazarpour A, Watts MJ. Status, source, ecological and health risk assessment of toxic metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Abadan, Iran. *Catena*. 2019;177:246-59 (in Persian).
29. Mihankhah T, Saeedi M, Karbassi A. Contamination and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban dust from different land-uses in the most populated city of Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020;187:109838.
30. Chen X, Yang L, Myneni SC, Deng Y. Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge-derived biochar. *Chemical Engineering Journal*. 2019;373:840-45.
31. Li W, Zhu N, Yuan H, Shen Y. Influence of sludge organic matter on elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from waste activated sludge by ozonation: Controversy

- over aromatic compounds. *Science of The Total Environment*. 2021;797:149232.
32. Hu Y, Xia Y, Di Maio F, Yu F, Yu W. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formed in three-phase products from the pyrolysis of various wastewater sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;389:122045.
33. Zamani M, Khorasani N, Bakhtiari A, Rezaei K. The origin determination and identification of perylene entry source and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Anzali wetland. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;7(4) (in Persian).
34. Zhao Z, Gong X, Zhang L, Jin M, Cai Y, Wang X. Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;403:123973.
35. Davis E, Walker TR, Adams M, Willis R, Norris GA, Henry RC. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small craft harbor (SCH) surficial sediments in Nova Scotia, Canada. *Science of The Total Environment*. 2019;691:528-37.
36. Yuan Z, He B, Wu X, Simonich SLM, Liu H, Fu J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments of Suzhou Industrial Park, an emerging eco-industrial park in China: Occurrence, sources and potential risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021;214:112095.
37. Bakker MI, Casado B, Koerselman JW, Tolls J, Kollöffel C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Science of The Total Environment*. 2000;263(1-3):91-100.
38. Sojinu OS, Wang J-Z, Sonibare O, Zeng EY. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and soils from oil exploration areas of the Niger Delta, Nigeria. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1-3):641-47.
39. Iranbakhsh A, Hamdi S, Asadi M. Flora, life forms and chorotypes of plants of Garmsar region in Semnan province. *Pajouhesh & Sazandegi*. 2008;21(2):179-199. (in Persian).
40. Casillas GA, Johnson NM, Chiu WA, Ramirez J, McDonald TJ, Horney JA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Houston Parks After Hurricane Harvey. *Environmental Justice*. 2021;14(4):277-87.
41. Semivolatile Organic Compounds (PAHs and PCBs) in Soils/Sludges and Solid Wastes Using Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS). Method 8275A. US EPA;1996. Available from: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8275a.pdf>.
42. Arnold K. *Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods*. 2nd ed. USA: Agronomy; 1986.
43. Verbruggen E. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. RIVM Report 607711007;2012.
44. Oleszczuk P, Baran S. Degradation of Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil Polluted with Aircraft Fuel. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2003;12(4).
45. 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):1033-39.
46. Zhao L, Hou H, Shanguan 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.
47. 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.
48. 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.
49. Mohammadi SM, Lorestani B, Sobhan Ardakani S, Cheraghi M, Kiani Sadr 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):515-28 (in Persian).
50. 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.
51. Hazbeh M. Investigation and spatio-temporal distribution of total hydrocarbons (TPH) and polyaromatic hydrocarbons in district 3 industrial soil, Ahvaz City [dissertation]. MSc Thesis, Khuzestan Science and Research Branch, Islamic Azad University; 2014 (in Persian).
52. Shakeri A, Razi Kord Mahaleh L, Esmaili A, editors. Study on total hydrocarbon, hydroaromatics and aliphatics in oil field soils of Boushehr City. 15th National Conference on Geology Institute; 2011 (in Persian).
53. 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*. 103-20 (in Persian).
54. Hussain K, Hoque RR. Seasonal attributes of urban soil PAHs of the Brahmaputra Valley. *Chemosphere*. 2015;119:794-8.
55. Vane CH, Kim AW, Beriro DJ, Cave MR, Knights K, Moss-Hayes V, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. *Applied Geochemistry*. 2014;51:303-14.
56. Malawska M, Wiołkomirski B. An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Hława Główna, Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2001;127(1):339-49.
57. 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.



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

Original Article



Identification and determination of amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Nuruddin Abad in Garmsar

Zahra Lotfi*

Iran Department of Environment, Semnan Bureau, Semnan, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 3 July 2022
Revised: 18 September 2022
Accepted: 24 September 2022
Published: 20 December 2022

ABSTRACT

Background and Objective: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous pollutants with teratogenic, mutagenic and carcinogenic potential, which can pose potential risks to the environment and human health. Therefore, this study was conducted for the analysis of PAHs compounds content in surface soil samples of the disposal site of the wastes resulting from the activity of oil refining units (Nuruddin Abad, Garmsar) in 2022. **Materials and Methods:** In this research, surface soil samples were collected from 8 sampling sites in the study area. After the extraction of analytes based on the soxhlet method, the gas chromatography/flame ionization detector (GC-FID) method was used for the determination of PAHs compounds in the samples. Statistical analysis was performed using SPSS software.

Results: The results showed that the concentrations of Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Benzo[b]fluoranthene (BbF), Dibenz[a,h]anthracen (DBA), Benzo[g,h,i]perylene (BP) and Indeno[1,2,3-c,d]pyren (Ind) were less than the quantification limit of the measurement method <0.01 mg/kg. total concentrations of 16 PAHs compounds ranged from 56.55 to 92.06 mg/kg.

Conclusion: The results showed that the concentrations of Acenaphthylene (Acy), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phen), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flt), Pyrene (Pyr), Chrysene (Chr), Benz[a]anthracene (BaA), Benzo[k]fluoranthene (BkF), Benzo[a]pyrene (BaP) were higher than MPC established by the Iranian Department of Environment. Also, the concentrations of Acy, Flu, Phen, Ant, Pyr, Chr, BaA, BkF, and BaP were higher than MPC established by MHWS. 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.

Keywords: Soil contamination, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Nuruddin Abad, Oil refining, Environment

***Corresponding Author:**
Zlotfi89@yahoo.com

Please cite this article as: Lotfi Z. Identification and determination of amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Nuruddin Abad in Garmsar. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(3):399-418.

