

ارتباط غلظت فلزهای سنگین با هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر مرحله ذره‌ای

در جو اصفهان

مهشید لولوئی* دکتر بیژن بی‌نا** دکتر مرتضی طالبی***

A study on relationship between the atmospheric quantity of heavy metals and PAHs in the city of Isfahan

M Loloei* B Bina** M Talebi***

*Abstract

Background: Heavy metals are toxic and polycyclic aromatic hydrocarbons are known as toxic, carcinogenic and mutagenic compounds.**Objective:** To determine the concentration of PAHs and heavy metals in sample and the relationship between these two pollutants in the atmosphere of the city of Isfahan.**Methods:** In present study, air particulates were collected on glass fiber filters by using a high-volume air sampler. Flow rate and sampling period were 0.5m³/min and 12 hrs, respectively. Each filter was exactly cut into two equal pieces. One piece was digested with HNO₃ and H₂O₂, and the second piece was extracted with DCM, using soxhlet method. The later was used for determination of PAHs.

Determination of heavy metals concentrations were performed using a Perkin-Elmer atomic absorption spectrometer. The concentrations of PAHs were measured using a PU 4400 gas chromatograph equipped with a FID detector.

Findings: The concentration of lead was higher than other metals (748.5 ng/m³) however; it was lower than the standard value (2000 ng/m³). The extraction efficiency of PAHs with soxhlet method was 92-100 percent. The concentration of Benzo (α) pyrene, index of aromatic hydrocarbons, was 2.72 ng/m³. PAHs concentration in non-working days was lower than working days of a week. Correlation coefficient between PAHs and heavy metals was 0.9 (P<0.005). The changing pattern of heavy metals and PAHs was closely similar.**Conclusion:** The concentrations of PAHs and heavy metals were determined in different samples. The relationship between the atmospheric concentrations of PAHs and heavy metals was investigated and an excellent agreement was found.**Keywords:** Polycyclic Hydrocarbons, Metals, Air Pollution

* چکیده

زمینه: فلزهای سنگین و هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر موجود در جو شهرهای صنعتی اثر سمی و سرطان‌زایی دارند و می‌توانند تغییرات کروموزومی ایجاد نمایند.**هدف:** مطالعه به منظور تعیین غلظت هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر و فلزهای سنگین در جو اصفهان و رابطه این دو آلاینده انجام شد.**مواد و روش‌ها:** این مطالعه مقطعی در سال ۱۳۷۸ در اصفهان انجام و ذرات موجود در هوا بر روی صافی‌های فایبرگلاس و توسط دستگاه نمونه‌بردار با حجم زیاد جمع‌آوری شد. سرعت جریان و زمان نمونه‌برداری برابر ۰/۵ مترمکعب در دقیقه و به مدت ۱۲ ساعت بود. هر صافی با دقت به دو قطعه مساوی بریده شد و یک قطعه از آن در اسید نیتریک و آب اکسیژنه هضم و برای تعیین غلظت فلزهای سنگین استفاده شد. قطعه دیگر صافی توسط حلال دی‌کلرومتان و روش سوکسله استخراج و از حاصل استخراج برای تعیین مقدار PAHs استفاده شد. غلظت فلزهای سنگین توسط یک دستگاه جذب اتمی پراکین المر و غلظت PAHs توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مدل PU ۴۴۰۰ مجهز به آشکارساز FID تعیین شد.**یافته‌ها:** غلظت سرب نسبت به سایر فلزهای سنگین مورد بررسی بالاتر (۷۴۸/۵ نانوگرم بر مترمکعب) اما از استاندارد مربوطه (۲۰۰۰ نانوگرم بر مترمکعب) کمتر بود. راندمان استخراج PAHs با روش سوکسله ۹۲ تا ۱۰۰ درصد بود. غلظت بنزوالفایپرن شاخص هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر ۲/۷۲ نانوگرم بر مترمکعب بود. مقدار PAHs در روزهای تعطیل کمتر از سایر روزهای هفته بود. ضریب همبستگی میان فلزهای سنگین و PAHs برابر ۰/۹ بود (p<۰/۰۰۵). روند تغییرات فلزهای سنگین با تغییرات PAHs بسیار شبیه بود.**نتیجه‌گیری:** همبستگی بسیار نزدیکی بین غلظت فلزهای سنگین و PAHs وجود دارد و روند کلی تغییرات غلظت فلزهای سنگین در جو با روند تغییرات هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر بسیار شبیه است.**کلید واژه‌ها:** هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای، فلزات، آلودگی هوا

* مربی گروه بهداشت محیط و عضو هیأت علمی دانشگاه علوم پزشکی کرمان

** استادیار بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

*** استادیار گروه شیمی دانشگاه اصفهان

آدرس مکاتبه: کرمان، ابتدای بزرگراه هفت باغ، صندوق پستی ۵۳۱-۷۶۱۷۵، تلفن ۳۲۲۰۰۸۶

*** مقدمه :**

فایبرگلاس با ابعاد ۲۵×۲۰ سانتی‌متر و در ارتفاع ۱۲ متری از سطح زمین جمع‌آوری شدند. پمپ موجود در دستگاه قادر به مکش حجمی از هوا در حد ۰/۵ مترمکعب در دقیقه بود. مدت زمان نمونه‌برداری ۱۲ ساعت تنظیم شد و ساعت‌های پرتراфик روز (۸ صبح تا ۸ شب) انتخاب شدند. صافی‌ها پس از نمونه‌برداری و تا قبل از آزمایش در یخچال نگه‌داری شدند. هر صافی در معرض به دو قطعه مساوی تقسیم شد. یک قطعه از صافی در اسید نیتريك ۶۵ درصد و آب اکسیژنه با نسبت ۲ به ۱ و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در دو مرحله هضم شد و محلول حاصل پس از صاف، خنک‌شدن و به حجم رسیدن جهت اندازه‌گیری غلظت فلزهای سنگین استفاده شد. اندازه‌گیری غلظت فلزهای مس، سرب، کادمیم، روی و کروم با استفاده از یک دستگاه جذب اتمی با شعله استیلن و هوا ساخت کارخانه پرکین المردل ۲۳۸۰ انجام شد، در اندازه‌گیری عنصر کروم شرایط شعله به صورت احیا بود.

قطعه دیگر صافی در معرض، برای استخراج ترکیب‌های چند حلقه‌ای معطر توسط حلال دی‌کلرومتان و روش سوکسله استفاده شد. مدت زمان استخراج ۸ ساعت بود و در این مدت حلال تقطیر برگردان می‌شد. پس از مرحله استخراج، حلال با کمک جریان آرام گاز ازت خالص از محیط عمل خارج و نمونه‌ها در یک میلی‌لیتر هپتان نرمال حل شد و محلول حاصل تا قبل از آزمایش در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شد. جهت اندازه‌گیری غلظت هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر از یک دستگاه گاز کروماتوگراف فیلپس مدل PU۴۴۰۰ مجهز به آشکارساز FID و ستون ۵-BPX استفاده شد. شرایط استفاده شده در آزمایش ستون ۵-BPX، آشکارساز FID،

هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر (PAHs) بیش‌تر توسط منابع سوختی تولید و در جو پراکنده می‌شوند. منابع اصلی تولید این ترکیب‌ها سیستم‌های گرمایی منازل، نیروگاه‌ها، صنایع و زباله‌سوزها هستند. این ترکیب‌ها اثر زیانباری بر سلامتی انسان‌ها دارند. (۵ و ۴) بنابراین پایش محیطی این ترکیب‌ها ضروری است. اندازه‌گیری PAHs در کشور انگلستان در سال ۱۹۵۰ انجام شد. (۶ و ۷) تحقیقی در کشور چین مشخص کرد که حضور هیدروکربن‌های سه تا چهارحلقه‌ای ممکن است باعث بروز بیش‌تر سرطان ریه شود. (۸ و ۹ و ۱۰)

تحقیقات نشان داده است که عواملی از جمله اندازه ذره، حضور فلزهای سنگین و کربن در تأثیر PAHs بر سلامتی نقش دارند. (۱۰) فلزهای سنگین نیز از آلاینده‌های مهمی هستند که همراه ذره‌های معلق در جو پراکنده می‌شوند. فلزهایی مانند کادمیم، سرب، کروم و غیره نیز از منابع مشابه PAHs وارد جو شهرها می‌شوند. به دلیل اثرات سمی و سرطان‌زایی این فلزها، اندازه‌گیری و کنترل غلظت آنها از اهمیت خاصی برخوردار است. (۱۱) این مطالعه با هدف تعیین غلظت PAHs و فلزهای سنگین در نمونه‌های مختلف هوای اصفهان و بررسی رابطه میان این دو دسته آلاینده انجام شد.

*** مواد و روش‌ها :**

این مطالعه مقطعی در سال ۱۳۷۸ در جو اصفهان انجام شد. در مجموع ۱۴ نمونه از مرکز شهر اصفهان که از ترافیک بالایی برخوردار بود، برداشت شد. (۱۲ و ۱۳) در این مکان تعداد زیادی خانه مسکونی، مرکز تجاری، سازمان و بیمارستان وجود دارد.

ذره‌های معلق موجود در هوا توسط دستگاه نمونه‌بردار با حجم بالا و بر روی صافی‌های

متوسط ۸۴۰ میلی بار بود.

* یافته‌ها :

میانگین غلظت سرب، روی، کادمیم، مس و کرم به ترتیب ۷۴۸/۵، ۵۰۴/۴، ۶/۶۵، ۳۴۱/۵ و ۲۷/۷۸ نانوگرم بر مترمکعب بود. تفاوت میانگین غلظت فلزات سنگین با استفاده از آزمون کروستال والیس معنی‌دار بود ($X^2=۶۳/۶۵$ ، $p<۰/۰۰۱$). همچنین میانگین غلظت مربوط به فنانترن، آنتراسن، فلورانتن، پیرن، بنزوالفاآنتراسن، کرایسن، بنزوتافلورانتن و بنزوالفا پیرن به ترتیب برابر ۱/۶۹، ۲/۷۲، ۱/۶۵، ۲/۵۷، ۳/۱۸، ۳/۴۹، ۳/۱، ۲/۹۳ و ۲/۷۲ نانوگرم بر مترمکعب بود. تفاوت میانگین غلظت هیدروکربن‌های معطر نیز معنی‌دار بود ($X^2=۵۲/۱۹$ ، $p<۰/۰۰۱$) (جدول شماره ۱).

دمای محل تزریق ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای آشکارساز ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد بود. ابتدا ستون به مدت ۵ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری و سپس در هر دقیقه ۱۰ درجه سانتی‌گراد به دمای آن افزوده شد و این کار تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ادامه داشت. پس از آن به مدت ۱ دقیقه ستون در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری و سرانجام در هر دقیقه دمای ستون ۵ درجه سانتی‌گراد تا دمای ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد.

راندمن استخراج PAHs با روش سوکسله از ذرات معلق با استفاده از نمونه استاندارد SRM-۱۶۴۸ تعیین شد. ارتباط میان غلظت PAHs و فلزهای سنگین با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون بررسی شد. متوسط درجه حرارت هوا ۱۵ درجه سانتی‌گراد و فشار به طور

جدول ۱ - فراوانی غلظت فلزهای سنگین و PAHs موجود در هوا (نانوگرم بر مترمکعب)

شماره نمونه	سرب	روی	کادمیم	مس	کرم	فنانترن	آنتراسن	فلورانتن	پیرن	بنزوالفا آنتراسن	کرایسن	بنزوتاتا فلورانتن	بنزوالفا پیرن
۱	۹۱۰	۶۷۰	۸	۳۶۱	۳۸	۲/۲	۱/۹	۳/۷	۳/۹	۵/۱	۴	۳/۹	۳/۱
۲	۸۱۵	۵۹۸	۷/۵	۳۵۹	۳۶	۲/۱	۱/۸	۳/۳	۳/۸	۴/۸	۳/۸	۳/۷	۳
۳	۸۲۲	۶۰۳	۷/۵	۴۰۱	۳۶	۲/۳	۱/۸	۳/۴	۳/۹	۴/۸	۳/۷	۳/۷	۳/۲
۴	۷۱۱	۵۸۲	۶	۲۹۷	۲۲	۱/۹	۱/۶	۲/۸	۲/۹	۳/۶	۳	۲/۸	۳
۵	۸۹۱	۶۰۹	۷/۷	۳۵۷	۳۷	۲	۱/۹	۳/۶	۳/۸	۳/۹	۴	۳/۸	۳/۱
۶	۷۶۵	۵۹۷	۷	۳۲۶	۲۹	۱/۸	۱/۵	۲/۹	۳/۵	۳/۷	۳/۲	۲/۸	۲/۸
۷	۴۹۶	۳۱۷	۴	۲۱۰	۱۸	۰/۹	۱	۱/۵	۱/۸	۲/۱	۱/۹	۱/۹	۱/۴
۸	۶۰۹	۴۱۶	۵	۲۹۷	۲۱	۱/۱	۱/۴	۱/۶	۲/۱	۲/۹	۲/۱	۱/۹	۲/۹
۹	۶۱۸	۴۱۹	۵/۵	۳۱۹	۲۶	۱/۲	۱/۴	۱/۶	۳	۲/۹	۲/۴	۲/۱	۲/۹
۱۰	۸۱۳	۶۰۶	۷	۳۱۸	۳۳	۱/۳	۱/۷	۱/۹	۳/۴	۳/۶	۳/۷	۳/۶	۳
۱۱	۸۰۰	۴۹۵	۹	۳۷۵	۳۱	۲/۲	۲/۷	۳/۴	۳/۹	۳/۷	۴	۳/۳	۳/۴
۱۲	۷۶۰	۱۴۰	۲	۴۴۰	۸	۱/۳	۱/۷	۲/۲	۳	۲/۸	۳	۲	۱/۲
۱۳	۸۱۰	۵۸۰	۸	۴۱۰	۳۲۲	۱/۵	۱/۴	۲	۲/۹	۲/۴	۲/۵	۲/۷	۲/۸
۱۴	۶۶۰	۴۳۰	۹	۳۱۲	۲۲	۱/۹	۱/۴	۲/۲	۲/۷	۲/۶	۲/۱	۲/۹	۱/۴
میانگین	۷۴۸/۵	۵۰۴/۴	۶/۶۵	۳۴۱/۵	۲۷/۷۸	۱/۶۹	۱/۶۵	۲/۵۷	۳/۱۸	۳/۴۹	۳/۱	۲/۹۳	۲/۷۲

مذکور از نمونه‌های هوا با روش سوکسله ۹۰ تا ۱۰۰ درصد است، مطابقت دارد.^(۱۶)

غلظت بنزوالفایبرن شاخص هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر برابر با ۲/۷۲ نانوگرم بر مترمکعب بود. حداکثر این شاخص در کشورهای اروپایی، کانادا و ژاپن به ترتیب ۲۰، ۶ و ۱۱ نانوگرم بر مترمکعب است.^(۱۷) همچنین مشخص شد که غلظت PAHs در روزهای تعطیل کمتر از سایر روزهای هفته است. از آنجا که هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر بیش‌تر از طریق احتراق سوخت‌های فسیلی به جو انتقال می‌یابند، لذا همبستگی نزدیکی با حجم ترافیک شهری دارند و مقدار آنها در روزهای تعطیل در جو کاهش می‌یابد. نتیجه حاصل با تحقیق مربوط به سرطان‌زایی دود خروجی از آگروز اتومبیل‌ها که در سال ۱۹۵۴ در کشور امریکا انجام شد، مطابقت دارد.^(۱۸)

ضریب همبستگی بالا بین فلزهای سنگین و PAHs نشان‌دهنده آن است که این ترکیب‌ها از منابع مشابهی به جو تزریق می‌شوند (منابع آنتروپوژنی). مطالعه انجام شده در تایوان نیز نشان داد که میان فلزهای سنگین و PAHs همبستگی بالایی وجود دارد. فلزهای سنگین بیش‌ترین تأثیر را در تشکیل PAHs دارند. این فلزها نه تنها به جذب هیدروکربن‌های مذکور کمک کرده و محل‌های جذب بیش‌تری برای PAHs فراهم می‌کنند، بلکه تشکیل آنها را تسریع می‌کنند. به طور مثال فلز سرب انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای تشکیل PAHs را کاهش می‌دهد و فلز کروم روش‌های ممکن انجام واکنش جهت تشکیل PAHs را افزایش می‌دهد.^(۱۳) همچنین روند کل تغییرات غلظت فلزات سنگین در جو نیز با روند تغییرات PAHs بسیار شبیه است که این نیز مؤید همبستگی بالای بین این دو گروه آلاینده است.

* مراجع :

1. Benestad C, Hagen I, Jebns A, Oehem M, Ramdahl T. Emission of organic micro

* بحث و نتیجه‌گیری :

این مطالعه نشان داد که همبستگی بسیار نزدیکی بین غلظت هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر و فلزهای سنگین وجود دارد.

در این بررسی سرب نسبت به سایر فلزهای سنگین مورد بررسی غلظت بالاتری داشت، اما از استاندارد مربوطه (۲۰۰۰ نانوگرم بر مترمکعب) کمتر بود.^(۱۴) تحقیقی در کشور کنیا در سال ۱۹۹۲ در خصوص اندازه‌گیری فلزهای موجود در ذرات معلق جو انجام و غلظت سرب در ایستگاه‌های مختلف بین ۰/۳۲۱ تا ۰/۳۹۵ میکروگرم در هر مترمکعب گزارش شد. جمعیت این شهر در آن سال حدود ۱/۵ میلیون نفر و رشدی معادل ۷۰ نفر در روز داشت و از بنزین دارای ۰/۴ گرم بر لیتر سرب استفاده می‌شد.^(۱۵) منبع اصلی ورود سرب به جو وسایل نقلیه موتوری است.

همچنین در سال ۱۹۹۰ غلظت ده عنصر در ذرات معلق بزرگتر از یک میکرومتر در جو شهر شیکاگو اندازه‌گیری شد که میانگین غلظت عناصر سرب، روی، مس و کادمیم به ترتیب برابر ۱۱/۱۹، ۲۶/۷۱، ۸/۴۶ و ۰/۱۱۴ نانوگرم بر مترمکعب گزارش شد. این تحقیق نشان داد که غلظت عناصر مذکور در ذرات درشت جو ($\geq 1/5 \mu\text{m}$ قطر) کمتر بوده و این عناصر بیش‌تر در ذرات ریز ($\leq 1/5 \mu\text{m}$ قطر) تجمع می‌یابند.^(۱۲)

مطالعه حاضر نشان داد که روش سوکسله قادر است PAHs موجود در نمونه‌های جمع‌آوری شده را با راندمان بیش از ۹۰ درصد استخراج نماید. این نتیجه با نتایج تحقیق مربوط به تعیین غلظت هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر در هوای شهرهای لندن، منچستر و کاردیف که در سال ۱۹۹۴ در کشور انگلستان انجام شد و طی آن مشخص شد که درصد بازیابی هیدروکربن‌های

3. Menzie CA, Potoki BB, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ Sci Technol* 1992; 26: 1278
4. Kao A. Formation and removal reaction of hazardous air pollutants. *J Air and Waste Manage Assoc* 1994; 44: 683
5. Wei Y, Wa C. Comparison of extraction methods of poly aromatic hydrocarbons from soots generated during high temperature treatment of Waste. In Proceeding of 7th IUAPPA regional conference on air pollution and waste issues, EPS/ROC, Taiwan, 1994, 3
6. Low G, Battey G. Comparative studies of adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by fly ashes from the combustion of some Australian coals. *Environ Sci Technol* 1998, 22: 322
7. Vo- Dinh T. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds. New York, John Wiley & Sons, 1989, chapter 1
8. Banerjee K, Cheremisionoff PN. Adsorption/thermal desorption with tenax-GC for the collection and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated compounds. *J Chinese Chem Soc* 1986, 36: 523
9. Boscak V. Transformation of carbon in refuse incineration. *Waste Manage Res* 1993, 11: 493
10. Flessel P, Wang Y. Seasonal variations and trends in concentrations of filter-pollutants from discontinuously operated municipal Waste Manage Res 1990; 8: 193
2. Lee W, Yuan Y, Chen Jc. Polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed in fly ash from municipal incinerator. *J Environ Sci Health* 1993; 5: 1017
- collected poly cyclic aromatic hydrocarbons and mutagenic activity in the San Fransisco. *Air Waste Manage Assoc* 1991; 41: 276
۱۱. احمد زاده م. سم شناسی صنعتی، فلزات سنگین. چاپ اول، تهران، نشر هزاران، ۱۳۷۶، ۱۱
12. Noll E, Yuen P. Atmospheric coarse particulate concentrations and dry deposition fluxes for ten metals in two urban environments. *Atmospheric Environment* 1990; 24: 903
13. Wey M, Chao C, Yu lih. The relation between the quantity of heavy metal and PAHs in fly ash. *Air and Waste Manage Assoc* 1998; 48: 750
14. Ministry for the environment. Ambient air quality guidelines-2 Health-based Guideline values www.mfe.govt.n z, 2000
15. Karue Y, Kinyua AM. Measured components in total suspended particulate matter in a Kenyan urban area. *Atmospheric Environment* 1992; 268: 505
16. Halsall C, Davis B, Jones K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in U K urban air. *Environ Sci Technol* 1994; 28: 2380
17. Environment Australia. Air toxics and indoor air quality in australia. 2001, chapter 1 (Air toxics over view)
18. Wynder E, Hoffmann D. A study of air pollution carcinogenesis, carcinogenic activity of gasoline engine exhaust condense. *Cancer* 1954; 15: 103