



فصلنامه علوم محیطی، دوره یازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۲

۸۹-۱۰۰

آلودگی و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)

در آب سطحی و پساب کلان‌شهر اصفهان

فرید م^۱، سامان خبازی^{۲*}، بهنام کشاورزی^۳، محمد سراجی^۴

^۱ استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه شیراز

^۳ استادیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

^۴ دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱۰

Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Water and Wastewater of Isfahan Metropolis

Farid Moore¹, Saman Khabazi^{2*}, Behnam Keshavarzi³, Mohammad Saraji⁴

¹Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Shiraz University.

²MSc. Student, Environmental Geology Department of Earth Sciences, Shiraz University.

³Assistant Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Shiraz University.

⁴Associate Professor, Department of Chemistry, University of Technology, Isfahan.

Abstract

In order to examine polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in surface water and wastewater of Isfahan metropolis, 18 samples were collected sixty kilometers from the center of Isfahan City. The highest level of Total PAH (Σ PAH) occurred in treated wastewater, discharged by wastewater treatment plant of Mobarake steel plant (3.04 μ g/l). Based on different isomer ratio in most of the samples, pyrolysis was considered to be the possible source of PAH compositions. Profiles of the total carcinogenic and non-carcinogenic PAHs in sampling stations showed that in most samples the concentration of carcinogenic compounds was higher than that of non-carcinogenic ones. PAHs composition, according to the number of rings, displayed the following trend: 4 rings > 3 rings > 5, 6 rings > 2 rings. The potentially toxic PAH compositions, in water and wastewater samples, were assessed using TEQ. Pierson correlation coefficient of PAHs in water and wastewater samples indicates that compositions, having the same number of rings, displayed good correlation. Cluster Analysis of water and wastewater samples indicated that the samples belong to three main clusters.

Keywords: Water Contamination, Polycyclic Aromatic Hydrocarbo, Carcinogen Toxic, Isfahan.

چکیده

به منظور بررسی آلودگی آب‌های سطحی و پساب‌ها به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در شعاع ۶۰ کیلومتری از مرکز شهر اصفهان، تعداد ۱۸ نمونه آب و پساب برداشت شد. بالاترین غلظت مجموع PAHs در نمونه پساب بعد از تصفیه‌خانه کارخانه فولاد مبارکه، با غلظت ۰۴/۳ μ g/l مشاهده شد. منشأ احتمالی ترکیبات PAH براساس نسبت‌های ایزومری مختلف در اکثر نمونه‌ها «تخریب گرمایی» تعیین شد. نیمرخ عرضی مجموع PAHs سرطان‌زا و غیر سرطان‌زا در ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان می‌دهد که در بیشتر نمونه‌ها غلظت ترکیبات سرطان‌زا در مقایسه با ترکیبات غیر سرطان‌زا بالاتر است. ترکیب PAHs در نمونه‌ها براساس فراوانی حلقه‌ها به ترتیب، چهارحلقه‌ای، سه‌حلقه‌ای، پنج و شش‌حلقه‌ای و دو حلقه‌ای تعیین شد. سمناسی بالقوه ترکیبات PAHs در نمونه‌های آب و پساب براساس ضریب TEQ تعیین شد. محاسبه ضریب همبستگی پیرسون بین ترکیبات مختلف PAHs نمونه‌های آب و پساب نشان می‌دهد که ترکیبات دارای حلقه‌های برابر همبستگی خوبی با یکدیگر دارند. تجزیه خوشه‌ای نمونه‌های آب و پساب نیز نشان می‌دهد که منشأ نمونه‌ها در سه خوشه اصلی جای می‌گیرد.

کلمات کلیدی: آلودگی آب، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، سرطان، سمناسی، اصفهان.

۱- مقدمه

۶۰ درصد جمعیت جهان در شهرها ساکن می‌شوند، مطالعه آلودگی آب‌های مناطق شهری اهمیت ویژه‌ای دارد [۱۹]. در چند دهه اخیر ارزیابی آلودگی رودخانه‌ها به ترکیبات PAH در دنیا مورد توجه قرار گرفته و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است [۹، ۲۰، ۲۱، ۲۵].

کلان‌شهر اصفهان، پس از تهران و مشهد، سومین شهر بزرگ ایران است. زاینده‌رود، بزرگ‌ترین رودخانه مرکزی ایران در بخش میانی فلات مرکزی ایران، از غرب به شرق جریان دارد و علت اصلی ایجاد شهر اصفهان و دیگر شهرهای اطراف آن است. بیشترین تمرکز جمعیت در استان اصفهان در محدوده‌ای به شعاع تقریبی ۶۰ کیلومتر از مرکز شهر اصفهان قرار دارد. در این منطقه صنایع مختلف نظیر ذوب آهن، فولاد مبارکه، نیروگاه برق و پالایشگاه نفت فعالیت دارند. زاینده رود از ارتفاعات زردکوه بختیاری سرچشمه می‌گیرد و پس از ورود به استان اصفهان در جهت شرق جریان می‌یابد و با عبور از شهرهایی چون باغ بهادران، زرین‌شهر، ورنامخواست، مبارکه، پیربکران، فلاورجان، درچه و کلان‌شهر اصفهان سرانجام به تالاب گاوخونی می‌ریزد. پساب‌های مختلفی در طی این مسیر وارد این رودخانه می‌شود.

با توجه به تمرکز جمعیت در اطراف رودخانه زاینده‌رود و پتانسیل بالای PAHs در جهش‌زایی و سرطان‌زایی و نیز در نظر گرفتن این مطلب که هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) اصلی‌ترین آلاینده‌های آلی موجود در محیط‌های رودخانه‌ای هستند، در این پژوهش به بررسی آلودگی آب رودخانه زاینده‌رود و پساب‌های ورودی به آن به ترکیبات PAH پرداخته‌ایم.

۲- مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از آب رودخانه زاینده‌رود و پساب‌های شهری و صنعتی در اسفند ماه ۱۳۹۰ انجام شد. برای نمونه‌برداری از بطری‌های شیشه‌ای استفاده شد. بطری‌ها را قبل از نمونه‌برداری در سه مرحله - ابتدا با آب و صابون، پس از خشک شدن با محلول این‌هگزان و نهایتاً با استون - شسته و سپس مدت ۳ ساعت در آون و دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرما دادیم. درب شیشه‌ها را به محض خروج از آون با ورق آلومینیمی که با محلول این‌هگزان شستشو داده شده بود پوشاندیم و بدین ترتیب ارتباط هوا با درون

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) به‌علت توزیع گسترده در محیط زیست و سمناکی بالقوه برای موجودات زنده از اهمیت زیست‌محیطی ویژه‌ای برخوردارند [۱۲، ۱۴، ۲۲]. این ترکیبات گروهی از آلاینده‌های آلی پایدارند که از دو یا چند حلقه بنزن متصل به هم تشکیل می‌شوند [۱۳، ۱۸]. هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای دارای منابع طبیعی و انسان‌زاد هستند و بیشتر بر اثر سوختن ناقص مواد آلی وارد محیط زیست می‌شوند. منشأ طبیعی PAHs در طبیعت بیشتر آتش‌سوزی جنگل‌ها و فعالیت‌های آتشفشانی است، اما بخش بزرگی از PAHs از منابع انسان‌زاد وارد محیط زیست می‌شود [۱]. منابع انسان‌زاد تولید این ترکیبات در چند گروه تقسیم‌بندی شده است [۷]: منابع متحرک (مانند اتومبیل، کامیون، کشتی، قطار و هواپیما)، منابع صنعتی (نظیر نیروگاه‌های برق، کارخانه‌های تولید فولاد، کوره‌های کک‌سازی، ذوب فلزات، کارخانه‌های تولید سیمان و پالایشگاه‌های نفت) و منابع خانگی (نظیر سوزاندن سوخت‌های جامد به‌ویژه چوب و زغال‌سنگ برای گرمایش و پخت‌وپز). آتش و دود ناشی از سوزاندن پسماندهای کشاورزی، تهیه کباب و دودی کردن غذاها، و دود تنباکو و سیگار نیز از دیگر منابع تولید PAHs هستند. قرار گرفتن کوتاه‌مدت و بلندمدت حیوانات آزمایشگاهی در معرض ترکیبات PAH باعث بروز آثار زیان‌بار بر سلامت پوست، سلول‌های خونی، اعصاب، سیستم‌های ایمنی و تولید مثل آنها شده است [۴]. همچنین برخی ترکیبات PAH شیوع سرطان‌های پوست، ریه، مثانه، کبد و معده در بین حیوانات آزمایشگاهی را افزایش داده است [۲، ۵، ۱۶].

تاکنون بیش از ۱۰۰ ترکیب مختلف از PAHs شناخته شده است که از این میان ۱۶ ترکیب توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) به‌عنوان آلاینده‌های خطرناک محیط زیست معرفی شده‌اند [۱۷]. در جدول ۱ برخی از خواص شیمیایی ۱۶ ترکیب فوق و نیز تقسیم‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) ارائه شده است. ترکیب Benzo[a]pyrene خطرناک‌ترین ترکیب PAH شناخته شده است، و براساس تقسیم‌بندی IARC در گروه سرطان‌زای قطعی قرار می‌گیرد، و به‌عنوان شاخصی برای تعیین آلودگی منابع آب به ترکیبات PAH شناخته می‌شود. آب اصلی‌ترین نیاز حیات بشر است و از آنجا که تا سال ۲۰۳۰ میلادی

جدول ۱- خواص شیمیایی ۱۶ ترکیب PAH معرفی شده توسط EPA و تقسیم‌بندی آن‌ها توسط IARC [۱۰، ۱۱]

ضریب هم‌ارز سمناکی (TEF)	تقسیم‌بندی * IARC	انحلال پذیری در آب ۲۵ °C (µg/L)	فرمول شیمیایی	تعداد حلقه آروماتیکی	۱۶ ترکیب PAH معرفی شده توسط USEPA**
۰/۰۰۱	۲B	۱۰ ^۴ * ۳/۱۴	C ₁₀ H ₈	۲	نفتالن
۰/۰۰۱	۳	۳/۴ * ۱۰ ^۴	C ₁₂ H ₈	۳	اسنفتیلین
۰/۰۰۱	۳	۳/۹۳ * ۱۰ ^۴	C ₁₂ H ₁₀	۳	اسنفتن
۰/۰۰۱	۳	۱/۹۸ * ۱۰ ^۴	C ₁₃ H ₁₀	۳	فلورین
۰/۰۰۱	۳	۱/۲۹ * ۱۰ ^۴	C ₁₄ H ₁₀	۳	فنانتترین
۰/۰۱	۳	۷۳	C ₁₄ H ₁₀	۳	آنتراسن
۰/۰۰۱	۳	۲۶۰	C ₁₆ H ₁₀	۴	فلورانتن
۰/۰۰۱	۳	۱۳۵	C ₁₆ H ₁₀	۴	پایرن
۰/۱	۲B	۱۴	C ₁₈ H ₁₂	۴	بنزو(آ)آنتراسن
۰/۰۱	۲B	۲	C ₁₈ H ₁₂	۴	کرایزن
۰/۱	۲B	۱/۲	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(ب)فلورانتن
۰/۱	۲B	۰/۷۶	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(ک)فلورانتن
۱	۱	۳/۸	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(آ) پایرن
۰/۰۱	۳	۰/۲۶	C ₂₂ H ₁₂	۶	بنزو(ghi)پرایلن
۰/۱	۲B	۶۲	C ₂₂ H ₁₂	۶	اندو(1,2,3cd)پایرن
۱	۲A	۰/۵(۲۷ °C)	C ₂₂ H ₁₄	۵	دیبینزو(ah)آنتراسن
۰/۰۰۱	۲B	۳/۱۷ * ۱۰ ^۴	C ₁₀ H ₈	۲	نفتالن
۰/۰۰۱	۳	۳/۴ * ۱۰ ^۳	C ₁₂ H ₈	۳	اسنفتیلین
۰/۰۰۱	۳	۳/۹۳ * ۱۰ ^۳	C ₁₂ H ₁₀	۳	اسنفتن
۰/۰۰۱	۳	۱/۹۸ * ۱۰ ^۳	C ₁₃ H ₁₀	۳	فلورین
۰/۰۰۱	۳	۱/۲۹ * ۱۰ ^۳	C ₁₄ H ₁₀	۳	فنانتترین
۰/۰۱	۳	۷۳	C ₁₄ H ₁₀	۳	آنتراسن
۰/۰۰۱	۳	۲۶۰	C ₁₆ H ₁₀	۴	فلورانتن
۰/۰۰۱	۳	۱۳۵	C ₁₆ H ₁₀	۴	پایرن
۰/۱	۲B	۱۴	C ₁₈ H ₁₂	۴	بنزو(آ)آنتراسن
۰/۰۱	۲B	۲	C ₁₈ H ₁₂	۴	کرایزن
۰/۱	۲B	۱/۲	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(ب)فلورانتن
۰/۱	۲B	۰/۷۶	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(ک)فلورانتن
۱	۱	۳/۸	C ₂₀ H ₁₂	۵	بنزو(آ) پایرن
۰/۰۱	۳	۰/۲۶	C ₂₂ H ₁₂	۶	بنزو(ghi)پرایلن
۰/۱	۲B	۶۲	C ₂₂ H ₁₂	۶	اندو(1,2,3cd)پایرن
۱	۲A	۰/۵(۲۷ °C)	C ₂₂ H ₁₄	۵	دیبینزو(ah)آنتراسن

* رده‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان: ۱) سرطان‌زای قطعی ۲A؛ سرطان‌زای احتمالی ۲B؛ سرطان‌زای ممکن ۳؛ غیر قابل طبقه‌بندی **USEPA: سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا

ترکیبات indeno(1,2,3cd)pyrene, benzo[ghi]perylene و dibenz(ah)anthracene — از ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) — دیده نشد. در برخی از نمونه‌ها هم مجموعی از دو ترکیب benzo[b]fluoranthene و benzo[k]fluoranthene دیده شد. چنان که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، نمونه کارخانه فولاد مبارکه (پساب بعد از تصفیه‌خانه، SW14) با غلظت $3/04 \mu\text{g/l}$ دارای بالاترین میزان PAH در بین تمام نمونه‌هاست.

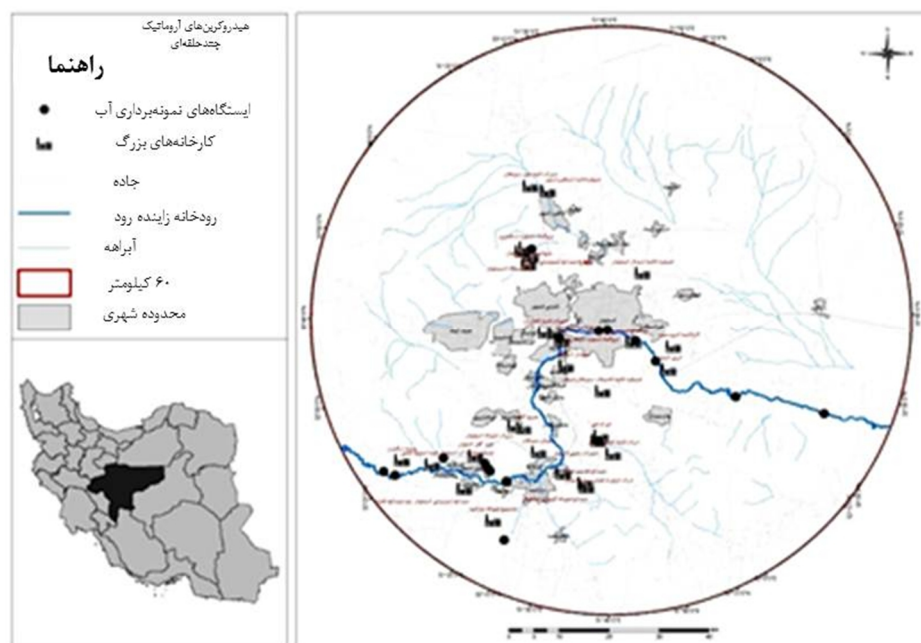
۳-۱- منشأ احتمالی PAHs در نمونه‌های آب و پساب

منشأ PAHs یا طبیعی است یا انسان‌زاد. PAHs انسان‌زاد به دو دسته PAHs مواد سوختی (ناشی از سوختن ناقص مواد آلی، فعالیت‌های صنعتی یا آتش‌سوزی) و PAHs نفت‌زاد^۲ (حاصل از نفت خام یا نفت و فراورده‌های نفتی سوزانده نشده) تقسیم می‌شود. نسبت‌های ایزومری PAHs شاخصی مناسب برای تعیین منشأ PAHs در محیط زیست‌اند و در تعیین منابع طبیعی و انسان‌زاد یا منابع انسان‌زاد سوختی و نفت‌زاد کاربرد دارند. نسبت‌های ایزومری Fluo/Fluo+Py, BaA/BaA+Chr و An/An+Phen در تعیین منابع احتمالی PAHs در محیط زیست کاربرد گسترده دارند. به‌طور کلی در نسبت ایزومری Fluo/Fluo+Py، نسبت‌های کم‌تر از $0/4$ معمولاً نشان‌گر منشأ نفت‌زاد، نسبت‌های بین $0/4$ تا $0/5$ نشان‌گر سوختن سوخت‌های فسیلی مایع، و نسبت‌های بیش از $0/5$ نشان‌گر سوختن زغال‌سنگ، چوب و علف است.

شیشه قطع شد. درب بطری‌ها تا لحظه نمونه‌برداری بسته ماند. به‌منظور جلوگیری از تابش نور به درون بطری نمونه، ظروف نمونه‌برداری با ورق آلومینیمی ضخیم پوشانده شد. نمونه‌ها در بطری‌های ۱ لیتری جمع‌آوری شد و پس از پرکردن بطری از نمونه، درب بطری شیشه‌ای با ورق آلومینیمی پوشانده شد تا از تماس هوا با نمونه و همچنین تماس نمونه با درب پلاستیکی بطری‌ها جلوگیری شود. مجموعاً تعداد ۱۸ نمونه آب و پساب در محدوده انجام پژوهش برداشته شد که هفت نمونه آب سطحی، ۱۰ نمونه پساب و رواناب و یک نمونه آب زیرزمینی را شامل می‌شود (شکل ۱). هر نمونه بلافاصله پس از برچسب‌گذاری در یخدانی با بیشینه دمای 4°C قرار گرفت و در پایان هر روز، پس از اتمام نمونه‌برداری، نمونه‌ها را پس از بسته‌بندی به آزمایشگاه محیط زیست مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران در کرج فرستادند. نمونه‌ها در کم‌تر از ۲۴ ساعت پس از نمونه‌برداری، با استفاده از دستگاه GC-MS و براساس روش استاندارد EPA ۸۱۰۰ تجزیه شدند. حد تشخیص (Lod) و حد تعیین (Loq) برای تمام ترکیبات PAH در جدول ۲ به ترتیب $0/02$ و $0/2$ است.

۳- نتایج و بحث

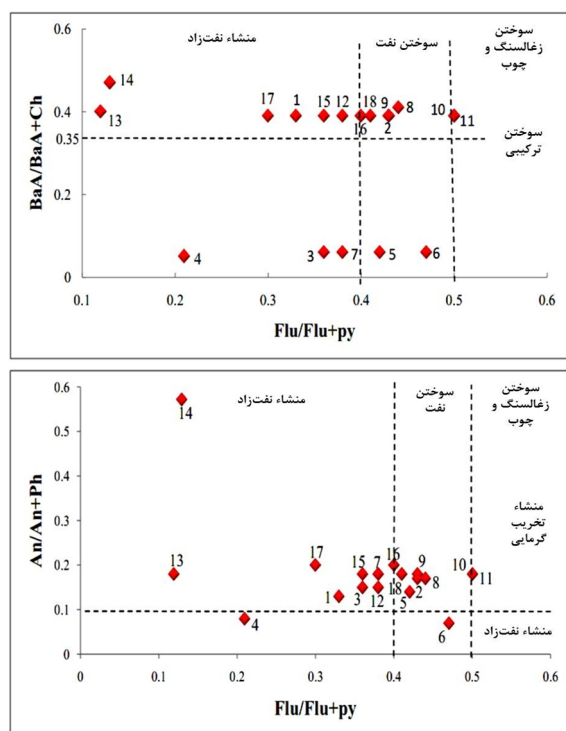
خلاصه نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های آب و پساب در جدول ۲ ارائه شده است. در هیچ کدام از نمونه‌ها



شکل ۱- نقاط نمونه برداری از آب سطحی و پساب در شعاع ۶۰ کیلومتری از مرکز کلان شهر اصفهان

جدول ۲- غلظت PAHs در نمونه‌های آب و پساب (مقادیر $\mu\text{g/L}$) (LOQ=0.2 و LOD=0.2) (مقادیر $\mu\text{g/L}$)

شماره نمونه	نام ایستگاه	نفتالین	استفتیلین	استفتین	فلورین	فنانترین	آنتراسن	فلورانتین	پایرن	بنزو (آ) آنتراسن	کرایزن	بنزو (ب) فلورانتین	بنزو (آ) پایرن	بنزو (ghi) پیراین	اندو (de) پایرن	دیبنزو (ah) آنتراسن	مجموع هیدروکربن ها
SW1	رواناب شهری بین سی‌وسه پل و پل فردوسی	0/05	0/04	0/02	0/05	0/12	0/02	0/04	0/08	0/12	0/1	0/02	0/05	-	-	0/83	
SW2	رواناب شهری بین پل مارنان و پل فلزی	0/15	0/03	0/02	0/04	0/1	0/02	0/03	0/04	0/13	0/2	0/02	0/05	-	-	0/83	
SW3	زاینده رود، باغبهداران	0/02	0/03	0/02	0/03	0/11	0/02	0/04	0/07	0/02	0/3	0/02	0/05	-	-	0/73	
SW4	پساب تصفیه خانه فاضلاب زرین شهر	0/2	0/04	0/04	0/06	0/22	0/02	0/06	0/22	0/02	0/35	0/02	0/05	-	-	1/32	
SW5	پساب خروجی ذوب آهن	0/03	0/03	0/03	0/03	0/12	0/02	0/05	0/07	0/02	0/3	0/02	0/05	-	-	0/77	
SW6	زاینده رود، بعد از تصفیه خانه صفائیه	0/03	0/03	0/03	0/04	0/26	0/02	0/07	0/08	0/02	0/31	0/02	0/05	-	-	0/96	
SW7	پساب تصفیه خانه صفائیه	0/02	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/03	0/05	0/02	0/29	0/02	0/05	-	-	0/67	
SW8	زاینده رود، بعد از تصفیه خانه جنوب	0/04	0/03	0/02	0/04	0/1	0/02	0/04	0/05	0/14	0/2	0/05	0/18	-	-	0/91	
SW9	زاینده رود، پل چوم	0/07	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/03	0/04	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	0/72	
SW 10	زاینده رود، پل زیار	0/08	0/03	0/03	0/03	0/09	0/02	0/03	0/03	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	0/73	
SW 11	زاینده رود، دهکرم	0/03	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/03	0/03	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	0/67	
SW 12	پساب پالایشگاه	0/03	0/03	0/02	0/04	0/11	0/02	0/03	0/05	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	0/72	
SW 13	پلی‌اکریل، پساب بعد از تصفیه	0/03	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/08	0/59	0/14	0/21	0/02	0/04	-	-	1/3	
SW 14	کارخانه فولاد مبارکه، پساب بعد از تصفیه‌خانه	0/02	0/05	0/13	0/14	0/14	0/19	0/15	1/05	0/25	0/28	0/04	0/24	-	-	3/04	
SW 15	ذوب آهن، چاه پایین دست جریان آب زیرزمینی	0/02	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/4	0/7	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	1/7	
SW 16	کارخانه ذوب آهن، پساب بعد از تصفیه خانه	0/02	0/03	0/02	0/03	0/08	0/02	0/45	0/68	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	1/72	
SW 17	سد چم آسمان، قبل از تصفیه خانه آب اصفهان	0/03	0/03	0/02	0/03	0/08	0/02	0/06	0/14	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	0/08	
SW 18	نیروگاه اصفهان، پساب بعد از تصفیه	0/02	0/03	0/02	0/03	0/09	0/02	0/44	0/64	0/13	0/2	0/02	0/04	-	-	1/68	



شکل ۲- نمودارهای نسبت‌های ایزومری مختلف برای تعیین منشأ PAHs

دی‌بنزو(آ،اچ)آنتراسن. گروه دوم فاقد شواهد کافی برای سرطان‌زایی هستند؛ این ترکیبات عبارت‌اند از: اسنفتالین، اسنفتن، فلورن، فنانترن، آنتراسن، فلورانتن، پیرن و دی‌بنزو(ج،اچ،ای)پرلین (جدول ۱) [۱۱]. در شکل ۳ یک نیم‌رخ عرضی از مجموع PAHs سرطان‌زا و غیر سرطان‌زا در ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان داده شده است. به‌استثنای ایستگاه‌های ۶، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۱۸، در دیگر ایستگاه‌ها مجموع PAHs سرطان‌زا نسبت به PAHs غیر سرطان‌زا غلظت بالاتری دارد. ایستگاه شماره ۱۴ (کارخانه فولاد مبارکه، پساب بعد از تصفیه‌خانه) دارای بالاترین غلظت مجموع PAHs سرطان‌زا و غیر سرطان‌زا در آب است. در این ایستگاه غلظت PAHs سرطان‌زا معادل $1/19 \mu\text{g/l}$ و غیر سرطان‌زا معادل $1/85 \mu\text{g/l}$ است. PAHs سرطان‌زا در برابر تجزیه باکتریایی مقاومت بیشتری دارد [۲۳] اما با توجه به انحلال‌پذیری بسیار پایین‌تر PAHs سرطان‌زا در آب (جدول ۱)، بالا بودن غلظت این ترکیبات در آب‌های سطحی و پساب اصفهان نسبت به PAHs غیر سرطان‌زا جای تأمل دارد. نمونه SW17 با توجه به این که مربوط به سد تنظیمی چم آسمان (قبل از تصفیه‌خانه آب اصفهان) است، و این سد آب آشامیدنی اکثر شهرهای

در نسبت ایزومری An/An+Ph، مقدار ۰/۱ برای تعیین اختلاف بین منابع سوختی و نفت‌زاد کاربرد دارد. در نسبت ایزومری BaA/BaA+Chr، نسبت‌های بیش از ۰/۳۵ نشان‌گر منشأ حاصل از سوختن است و نسبت‌های کوچک‌تر بیان‌گر منشأ مرکب (مخلوط مواد سوختی و نفت‌زاد) است [۱۴، ۲۳]. در مورد نسبت ایزومری An/An+Ph، به جز نمونه‌های SW6 و SW4، تمام نمونه‌ها نسبتی بیش از ۰/۱ دارند که بر این اساس منشأ بیشتر نمونه‌ها مواد سوختی است (شکل ۲). منشأ PAH موجود در نمونه‌های SW12، SW7، SW4، SW3، SW1، SW13، SW14، SW15 و SW17 بر اساس نسبت ایزومری Fluo/Fluo+Py نفت‌زاد معرفی می‌شود و بقیه نمونه‌ها از سوزاندن نفت و فراورده‌های نفتی ناشی می‌شوند. موجود در نمونه‌های SW11 و SW10 نیز با توجه به قرار گرفتن در مرز، مشترکاً دارای منشأ سوزاندن زغال سنگ و چوب و سوزاندن مواد نفتی هستند (شکل ۲). منشأ PAHs موجود در نمونه‌های SW3، SW4، SW5، SW6 و SW7 بر اساس نسبت ایزومری BaA/BaA+Chr مرکب در نظر گرفته می‌شود و بقیه نمونه‌ها از سوزاندن مواد سوختی نشأت می‌گیرند (شکل ۲). با استفاده از داده‌های هر سه نسبت ایزومری می‌توان نتیجه گرفت که PAH موجود در نمونه SW4 منشأ کاملاً نفت‌زاد دارد و PAH موجود در نمونه‌های SW2، SW8، SW9، SW16 و SW18 حاصل سوزاندن مواد نفتی هستند. نمونه‌های SW10 و SW11 با توجه به قرار گرفتن در محدوده تخریب گرمایی و واقع شدن روی مرز سوزاندن مواد نفتی و سوختن زغال سنگ و چوب، ممکن است مشترکاً نشأت گرفته از سوزاندن مواد نفتی و سوزاندن چوب باشند. PAH موجود در دیگر نمونه‌ها نیز مخلوطی از منابع تولید PAH هستند و منشأ مرکب دارند.

۳-۲- PAHs سرطان‌زا و غیر سرطان‌زا در نمونه‌های آب و پساب

بر اساس تقسیم‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) در سال ۲۰۱۱، شانزده PAH اصلی به دو دسته تقسیم می‌شوند. گروه اول دارای شواهد کافی یا محدود برای سرطان‌زایی هستند؛ این ترکیبات عبارت‌اند از: نفتالن، بنزو(آ)آنتراسن، کرایزن، بنزو(ب)فلورانتن، بنزو(ک)فلورانتن، بنزو(آ)پیرن، ایندینو(۱،۲،۳-سی)پیرن،

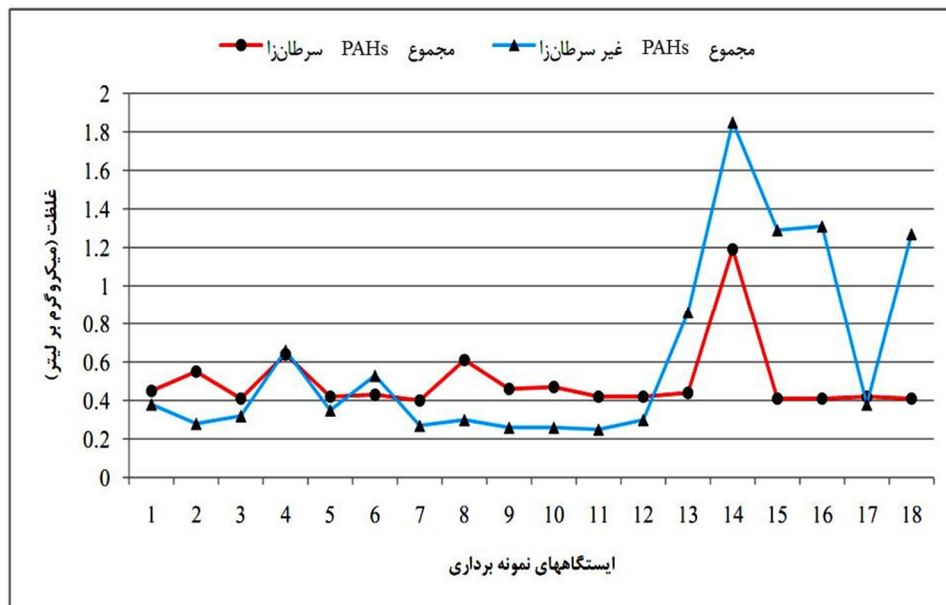
بین ۰.۱۲٪ تا ۰.۴۵٪ است. میانگین درصد PAHs با وزن مولکولی پایین نیز در نمونه‌های آب و پساب ۰.۳۰٪ است. این محدوده گسترده از غلظت‌های مختلف PAH نشان می‌دهد که منابع مختلفی در تشکیل PAHs موجود در آب نقش داشته‌اند که احتمالاً شامل پساب صنایع، فاضلاب، نفت، رواناب و ریزش‌های جوی می‌شود. PAHs با وزن مولکولی پایین آسان‌تر از PAHs با وزنی مولکولی بالا تجزیه می‌شود [۲۴]. بنابراین یکی از دلایل غلظت بالاتر PAHs با وزن مولکولی بالا نسبت به PAHs با وزن مولکولی پایین، در نمونه‌های آب و پساب، تجزیه شدن ترکیبات با وزن مولکولی پایین است.

نمونه‌های SW6، SW2، SW4 بالاترین غلظت PAHs با وزن مولکولی پایین را دارند. نمونه‌های SW15، SW18، SW13 نیز به ترتیب با ۰.۸۸٪، ۰.۸۷٪، ۰.۸۳٪ دارای بالاترین غلظت PAHs با وزن مولکولی بالا هستند. بیشترین میزان ترکیب دو حلقه‌ای (نفتالین) در نمونه SW2 (۰.۱۸٪) و بیشترین میزان ترکیبات سه حلقه‌ای در نمونه SW6 (۰.۳۹٪) وجود دارد. همچنین بیشترین مقدار ترکیبات چهار حلقه‌ای در نمونه SW16 (۰.۸۵٪) و بیشترین مقدار ترکیبات پنج و شش حلقه‌ای در نمونه SW8 (۰.۲۵٪) وجود دارد.

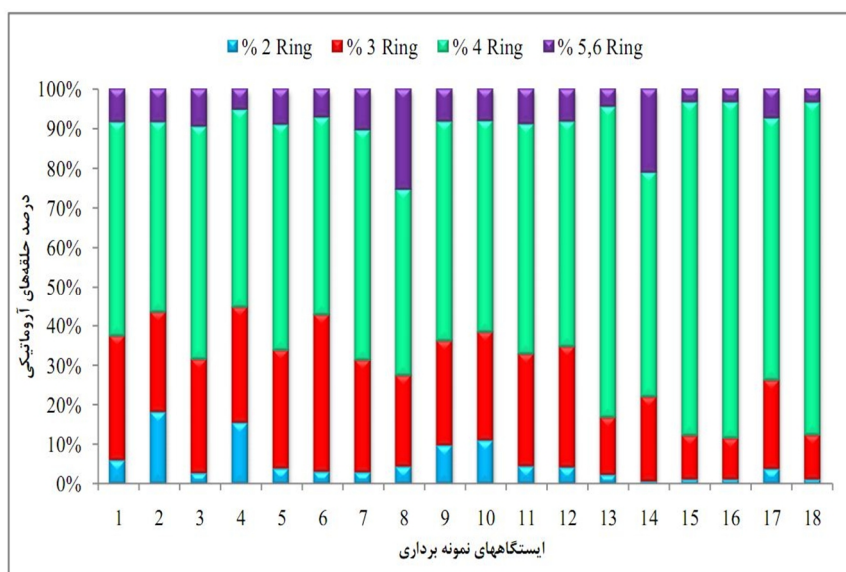
پایین دست زاینده رود و تقریباً آب آشامیدنی سه استان اصفهان، یزد و کرمان را تأمین می‌کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. خوشبختانه غلظت PAHs در این ایستگاه پایین‌تر از حد مجاز است و غلظت مجموع PAHs سرطان‌زا و غیر سرطان‌زا به ترتیب ۰/۴۲µg/l و ۰/۳۸µg/l است.

۳-۳- الگوی توزیع PAHs براساس اندازه حلقه‌ها

الگوی توزیع PAHs براساس اندازه حلقه‌ها در نمونه‌های آب و پساب در شکل ۴ نشان داده شده است. ترکیب PAHs در نمونه‌های آب و پساب براساس فراوانی حلقه‌ها به ترتیب شامل چهار حلقه‌ای، سه حلقه‌ای، پنج و شش حلقه‌ای و دو حلقه‌ای است. ترکیبات PAHs با وزن مولکولی بالا (چهار تا شش حلقه‌ای) فراوان‌تر از PAH با وزن مولکولی پایین (دو و سه حلقه‌ای) است. درصد میانگین PAHs با وزن مولکولی بالا (چهار تا شش حلقه‌ای) نسبت به کل PAHs در نمونه‌های آب و پساب در محدوده‌ای بین ۰.۵۵٪ تا ۰.۸۸٪ است. میانگین درصد PAHs با وزن مولکولی بالا در نمونه‌های آب و پساب معادل ۰.۷۰٪ است. درصد میانگین PAHs با وزن مولکولی پایین (دو و سه حلقه‌ای) نسبت به کل PAHs در نمونه‌های آب و پساب



شکل ۳- یک نیمرخ عرضی از مجموع PAHs سرطان‌زا و غیرسرطان‌زا در ایستگاه‌های نمونه‌برداری



شکل ۴- الگوی ترکیب PAHs براساس اندازه حلقه‌ها در نمونه‌های آب و پساب

دلتای رودخانه پیرل در کشور چین این ضریب بین ng/l $0.508 - 177/0.77$ است [۶]. نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان می‌دهد که TEQ در نمونه‌های آب و پساب اصفهان بسیار بالاتر است که جای تأمل دارد.

جدول ۳- مقدار TEQ برای نمونه‌های آب و پساب اصفهان (برحسب $\mu\text{g/kg}$)

شماره نمونه	TEQ	شماره نمونه	TEQ
۱۰.S.W.	۰/۰۵۷۵	۱.S.W.	۰/۰۶۷۶
۱۱.S.W.	۰/۰۵۷۵	۲.S.W.	۰/۰۶۷۶
۱۲.S.W.	۰/۰۵۷۵	۳.S.W.	۰/۰۵۷۵
۱۳.S.W.	۰/۰۵۹۲	۴.S.W.	۰/۰۵۸۵
۱۴.S.W.	۰/۳۱۱۴	۵.S.W.	۰/۰۵۷۶
۱۵.S.W.	۰/۰۵۸۵	۶.S.W.	۰/۰۵۷۸
۱۶.S.W.	۰/۰۵۸۵	۷.S.W.	۰/۰۵۷۴
۱۷.S.W.	۰/۰۵۷۶	۸.S.W.	۰/۲۰۱۵
۱۸.S.W.	۰/۰۵۸۵	۹.S.W.	۰/۰۵۷۵

۳-۵- تعیین ارتباط بین ترکیبات مختلف PAHs در آب و پساب

ضریب همبستگی ارتباط بین دو متغیر را با دو عدد $+1$ و -1 بیان می‌کند. عدد $+1$ بیان‌گر ارتباط و همبستگی قوی و مستقیم و عدد -1 بیان‌گر همبستگی قوی و معکوس بین دو عنصر است. هرچه این عدد به صفر نزدیک شود همبستگی بین دو متغیر ضعیف‌تر و در نهایت بی‌معنا می‌شود.

۳-۴- تعیین میزان سمناکی ترکیبات PAHs در نمونه‌های آب و پساب

سمناکی بالقوه ترکیبات PAH را می‌توان براساس هم‌ارز سمناکی^۳ (TEQ) ترکیبات نشان داد. سمناکی هر ترکیب را بر مبنای مقایسه با سمناکی بنزو(آ)پیرن نشان می‌دهند. خطر بروز سرطان را معمولاً براساس مقدار TEQ برآورد می‌کنند [۳، ۱۵]. TEQ براساس معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$TEQ = \sum C_n \times TEF_n$$

که در آن C_n غلظت هر ترکیب PAHs در نمونه، و TEF_n ضریب هم‌ارز سمناکی^۴ برای آن ترکیب خاص است که براساس سمناکی آن ترکیب نسبت به ترکیب بنزو(آ)پیرن توسط EPA و WHO معرفی شده است. ترکیب بنزو(آ)پیرن با توجه به سمناکی بالا و قرار داشتن در رده سرطان‌زای قطعی (رده ۱ از رده‌بندی IARC)، دارای ضریب هم‌ارز سمناکی (TEF) برابر با ۱ است و دیگر ترکیبات براساس میزان سمناکی‌شان مقادیر کم‌تر از ۱ دارند (جدول ۱).

نتایج محاسبه TEQ برای نمونه‌های آب و پساب اصفهان در جدول ۳ آورده شده است. بالاترین مقدار TEQ مربوط به نمونه SW14 (کارخانه فولاد مبارکه، پساب بعد از تصفیه‌خانه) است.

براساس مطالعات انجام‌شده، TEQ در آب سطحی دلتای رودخانه یانگ‌تسه در کشور چین بین $0.0002 - 0.0514 \mu\text{g/l}$ است [۱۴] و در آب سطحی

هیدروکربن‌های آروماتیک سه‌حلقه‌ای هستند و علت همبستگی بالای آنها نیز افزایش همزمان غلظت این ترکیبات در نمونه‌هاست. غلظت این ترکیبات در تمام نمونه‌ها تقریباً مشابه است.

- ترکیب فلورانتن با پیرن، و ترکیب بنزو(آ)آنتراسن با کرایزن همبستگی خوبی دارند. تمام این ترکیبات نیز دارای چهار حلقه بنزن متصل به هم هستند و ساختار شیمیایی، رفتار و احتمالاً منشأ مشابهی دارند.

- ترکیبات بنزو(ب)فلورانتن، بنزو(ک)فلورانتن و بنزو(آ)پیرن جزء هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با پنج حلقه بنزن هستند. ترکیب بنزو(آ)پیرن با مجموع دو ترکیب بنزو(ب)فلورانتن و بنزو(ک)فلورانتن همبستگی خوبی نشان می‌دهد که نشان‌دهنده رفتار و منشأ مشابه این ترکیبات در نمونه‌های آب و پساب اصفهان است.

- مجموع ترکیبات PAH (Σ PAHs) با ترکیبات اسنفتیلن، اسنفتن، فلورن، آنتراسن، فلورانتن، پیرن، بنزو(ب+ک)فلورانتن و بنزو(آ)پیرن همبستگی خوبی نشان می‌دهد. این نکته بیان می‌دارد که این ترکیبات عمده‌ترین نقش را در مجموع PAH دارند.

با در نظر گرفتن این نکته که در بیشتر مطالعات زیست‌محیطی از مقدار خطای قابل قبول ۵٪ استفاده می‌شود، در این تحقیق نیز همبستگی ۰/۶ و بالاتر از آن به‌عنوان ارتباط قوی بین دو پارامتر در نظر گرفته می‌شود. همبستگی بین ترکیبات مختلف PAH عمدتاً براساس تعداد حلقه‌ها و ساختار ترکیبات PAH است [۸].

یادآور می‌شود که سه ترکیب بنزو(ج،اچ،ای)پیریلن، ایندنو(۱، ۲، ۳، سی‌دی)پیرن و دی‌بنزو(آ،اچ)آنتراسن، به‌دلیل این که غلظت آنها در تمام نمونه‌ها زیر حد آشکارسازی بود، در تعیین ضریب همبستگی در نظر گرفته نشدند (جدول ۴). نتایج به دست آمده از محاسبه ضریب همبستگی بین ترکیبات مختلف PAHs عبارت است از:

- ترکیب نفتالین با هیچ‌کدام از ترکیبات همبستگی نشان نمی‌دهد. دلیل این امر آن است که ترکیب نفتالین یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با دو حلقه بنزن متصل به هم است و در بین ترکیبات بررسی شده تنها ترکیب دو حلقه‌ای است.

- ترکیبات اسنفتیلن، اسنفتن، فلورن و آنتراسن همبستگی بالایی با یکدیگر دارند. تمام این ترکیبات جزء

جدول ۴- ماتریس همبستگی (پیرسون) بین ترکیبات PAH در نمونه‌های آب و پساب اصفهان

	Naph	Acylen	Acen	Flu	Phen	Anth	Fluth	Py	B[a]A	Chry	B[b+k] F	B[a]P	Σ PAHs
Σ PAHs	۰/۱۴۵	۰/۶۶۳	۰/۷۷۴	۰/۷۴۷	۰/۰۹۷	۰/۷۹۲	۰/۶۰۰	۰/۹۴۶	۰/۵۵۷	۰/۰۹۹	۰/۷۸۶	۰/۶۰۰	۱
B[a]P	۰/۱۲۳	۰/۶۶۴	۰/۷۷۹	۰/۸۰۵	۰/۱۰۹	۰/۸۰۸	۰/۰۵۹	۰/۳۹۷	۰/۵۰۵	۰/۱۴۲	۰/۸۵۱	۱	
B[b+k] F	۰/۱۵۲	۰/۸۰۲	۰/۹۷۰	۰/۹۴۶	۰/۱۱۹	۰/۹۹۷	۰/۰۵۰	۰/۶۰۸	۰/۵۸۴	۰/۱۹۹	۱		
Chry	۰/۲۳۵	۰/۳۴۴	۰/۳۵۷	۰/۳۱۴	۰/۷۱۳	۰/۲۱۲	۰/۲۴۳	۰/۰۴۸	۰/۶۵۵	۱			
B[a]A	۰/۱۸۴	۰/۳۸۱	۰/۴۵۵	۰/۴۸۸	۰/۴۲۶	۰/۵۷۳	۰/۲۴۶	۰/۵۴۳	۱				
Py	۰/۲۷۶	۰/۴۶۲	۰/۵۷۵	۰/۵۲۷	۰/۰۸۶	۰/۶۲۰	۰/۷۳۳	۱					
Fluth	۰/۳۰۰	۰/۰۴۲	۰/۰۱۴	۰/۰۳۲	۰/۲۰۷	۰/۰۶۰	۱						
Anth	۰/۱۴۸	۰/۸۰۹	۰/۹۷۵	۰/۹۴۶	۰/۱۲۵	۱							
Phen	۰/۳۵۸	۰/۳۷۰	۰/۲۸۱	۰/۳۳۳	۱								
Flu	۰/۰۸۲	۰/۹۲۷	۰/۹۶۰	۱									
Acen	۰/۰۱۴	۰/۸۴۸	۱										
Aceylen	۰/۲۰۰	۱											
Naph	۱												

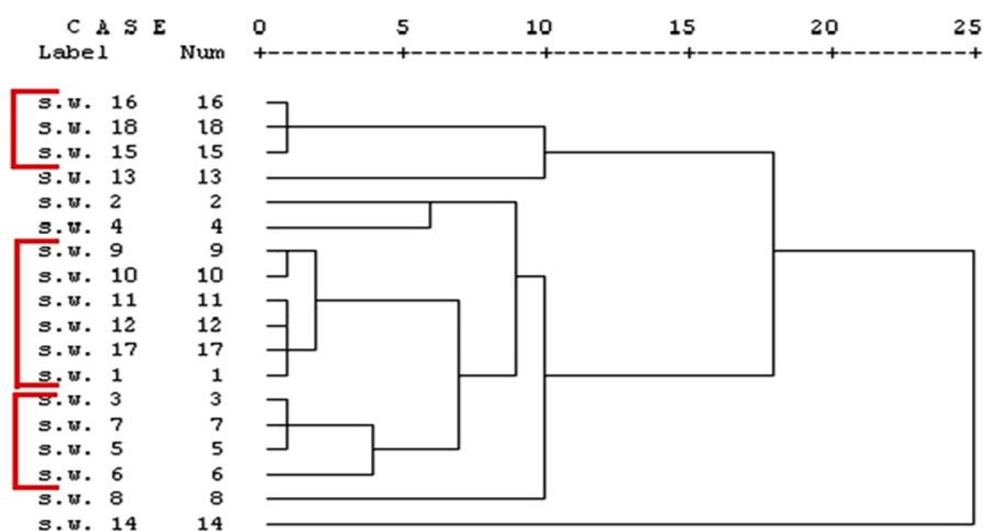
۳-۶- تجزیه خوشه‌ای

ضریب همبستگی تا حدودی می‌تواند تعیین‌کننده ارتباط بین عناصر در نمونه‌های آب باشد. برای رده‌بندی نمونه‌های آب و پساب به گروه‌های خاص، چنانچه پیش‌فرضی نسبت به رده‌ها وجود نداشته باشد، از تجزیه خوشه‌ای استفاده می‌شود. در این تحقیق از روش تجزیه خوشه‌ای برای رده‌بندی نمونه‌های آب و پساب استفاده شد. با توجه به چولگی داده‌ها، از روش رده‌بندی براساس میانه و ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد که مطابق نتایج به دست آمده، در خوشه‌بندی نمونه‌های آب سه خوشه قابل تفکیک است (شکل ۵): (SW15- SW16- SW18)، (SW1- SW9- SW3- SW5- SW6- SW7)، (SW10- SW11- SW12- SW17) خوشه‌بندی نمونه‌های آب براساس ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان می‌دهد که با توجه به قرار گرفتن نمونه‌های آب رودخانه و پساب در یک خوشه (برای بیشتر نمونه‌ها)، شیمی آب رودخانه به‌شدت تحت تأثیر پساب‌های ورودی قرار دارد. خوشه سوم — شامل نمونه‌های SW6، SW5، SW3 و SW7 — می‌تواند منشأ

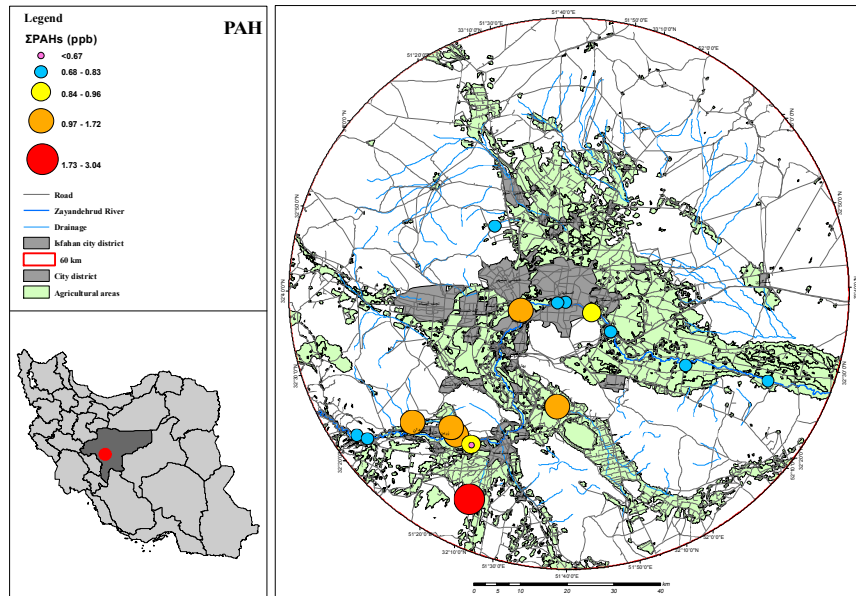
مشابهی داشته باشد. همچنین براساس نمودار نسبت‌های ایزومری BaA/BaA+Chr و Fluo/Fluo+Py (شکل ۲) نیز این نمونه‌ها در یک محدوده قرار می‌گیرند. نمونه‌های موجود در خوشه دوم نیز، که بیشترین تعداد نمونه‌ها را دارند و براساس نمودار نسبت‌های ایزومری BaA/BaA+Chr و Fluo/Fluo+Py نزدیک به یکدیگر قرار می‌گیرند، احتمالاً منشأ مشترک دارند. نمونه SW14 به خوشه خاصی تعلق ندارد و نمونه SW13 نیز با فاصله زیادی از خوشه ۱ قرار دارد (فاصله ۱۰). این دو نمونه در نمودارهای نسبت‌های ایزومری (شکل ۲) نیز با دیگر نمونه‌ها فاصله زیادی دارند. قرار گرفتن نمونه‌های SW15 و SW16 در یک خوشه نشان‌دهنده ترکیب مشابه آن‌هاست زیرا هر دو نمونه از کارخانه ذوب‌آهن برداشته شده‌اند.

پس از تهیه نقشه، با استفاده از غلظت مجموع PAHs در نمونه‌های آب و پساب، مدل پراکندگی مجموع PAHs در محدوده مورد مطالعه به‌صورت نقطه‌ای رسم شد (شکل ۶). این مدل دید بهتری از پراکندگی غلظت مجموع PAHs در منطقه ارائه می‌دهد.

نمودار تجزیه خوشه‌ای



شکل ۵- تجزیه خوشه‌ای نمونه‌های آب و پساب بر مبنای ایستگاه‌های نمونه‌برداری



شکل ۶- مدل پراکندگی غلظت مجموع PAHs در نمونه‌های آب و پساب اصفهان

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به این نکته که در مسیر رودخانه زاینده‌رود در استان اصفهان، پساب‌های متعددی به آن وارد می‌شوند، ترکیب آب رودخانه تحت تأثیر پساب‌های ورودی قرار می‌گیرد.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که غلظت PAHs در آب رودخانه زاینده‌رود و پساب‌ها بالاست. با توجه به خاصیت زیست‌انباشت و سرطان‌زایی این ترکیبات، PAHs می‌توانند از راه‌های مختلف — مثل انباشته شدن در گیاهانی که با آب رودخانه زاینده‌رود آبیاری می‌شوند، تجمع در بدن جانوران و مصرف مستقیم آب — وارد زنجیره غذایی شوند و سلامت ساکنان این مناطق را به خطر اندازند. همچنین مقادیر بالای TEQ در نمونه‌های آب و پساب اصفهان، در مقایسه با دیگر مطالعات انجام‌شده در مناطق مختلف دنیا، بیان‌گر احتمال بروز سرطان برای ساکنان این منطقه است.

با توجه به این که منشاء احتمالی PAHs در اکثر نمونه‌ها سوخت ناقص معرفی شده است، سوخت ناقص در موتور وسایل نقلیه و فعالیت صنایع آلاینده، از جمله ذوب آهن و فولاد مبارکه و همچنین پساب خروجی از این صنایع، می‌تواند مهم‌ترین نقش را در آلودگی آب و پساب منطقه مطالعاتی به ترکیبات PAH داشته باشند.

با توجه به تمرکز جمعیت در اطراف رودخانه زاینده‌رود در استان اصفهان و افزایش روزافزون وسایل نقلیه و فعالیت شدید صنایع، تولید PAHs و غلظت این

ترکیبات در این منطقه رو به افزایش خواهد بود. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که خطر جدی سلامت ساکنان این نواحی را تهدید می‌کند.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Pyrolytic
- ² Petrogenic
- ³ Toxic Equivalent (TEQ)
- ⁴ Toxic Equivalency Factor (TEF)

منابع

- [1] Amit M, Ajay T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. *Journal of Chemosphere*; **2006**; **65**: 449-456.
- [2] Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Journal of Environ Health Perspect*; **2004**; **112**: 970-8.
- [3] Qiao M, Wang C, Huang S, Wang D, Wang Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ. Int.*; **2006**; **32**, 28-33.
- [4] Bing Wu, Yan Zhang, Xu-Xiang Zhang, Shu-Pei Cheng. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: Quantitative analysis based on published monitoring data. *Journal of Science of the Total Environment*; **2011**; 410-411, 112-18.

- [16] Shimada T, Fujii-Kuriyama Y. Metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons to carcinogens by cytochromes P450 1A1 and 1B1. *Cancer Sci.*; **2004**; **95**: 1-6.
- [17] Shaoda Liu, Xinghui Xia, Lingyan Yang, Mohai Shen, Ruimin Liu. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history. *Journal of Hazardous Materials*; **2010**; **177**: 1085-1092.
- [18] Tripti Agarwal, Khillare P S, Vijay Shridhar, Sharmila Ray. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *Journal of Hazardous Materials*; **2009**; **163**: 1033-1039.
- [19] United Nations, New York. World Urbanization Prospects The 2007 Revision; Department of Economic and Social Affairs, Population Division; **2008**.
- [20] Veses O, Mosteo R, Ormad MP, Ovelleiro J L. Potential toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments from the Ebro River basin in Spain. *Bull Environ Contam Toxicol*; **2012**; **88**(4): 644-50.
- [21] Xiao-yi Xu, Zhen-yu Jiang, Ji-hang Wang, Hong Zhu, Jun-feng Dou, Narres H D, Hofmann D, Klumpp E. Distribution and characterizing sources of polycyclic aromatic hydrocarbons of surface water from Jialing River. *Journal of Central South University of Technology*; **2012**; **19**(3): 850-854.
- [22] Yuan Qian, Tjorben Posch, Torsten C. Schmidt. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on glass surfaces. *Journal of Chemosphere*; **2011**; **82**: 859-865.
- [23] Yu-Ling Wu, Xin-Hong Wang, Yong-Yu Li, Hua-Sheng Hong. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Marine Pollution Bulletin*; **2011**; **63**: 459-463.
- [24] Yao-Wen Qiu, Gan Zhang, Guo-Qing Liu, Ling-Li Guo, Xiang-Dong Li, Onyx Wai. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; **2009**; **83**: 60-66.
- [25] Zhang K, Liang B, Wang JZ, Guan YF, Zeng EY. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: An assessment of regional input sources. *Journal of Environ Pollut*; **2012**; **167**: 78-84.
- [5] Bosetti C, Boffetta P, La Vecchia C. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005. *Ann Oncol*; **2007**; **18**: 431-46.
- [6] An T, Qiao M, Li G, Sun H, Zeng X, Fu J. Distribution, sources, and potential toxicological significance of PAHs in drinking water sources within the Pearl River Delta. *J Environ Monit*; **2011**; **13**(5): 1457-63.
- [7] Essumang D K, Kowalski K, Sogaard E G. Levels, Distribution and Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Topsoils and Roadside Soils in Esbjerg, Denmark. *Bull Environ Contam Toxicol*; **2011**; **86**: 438-443.
- [8] Golobocanin D D, S'krbic B D, Miljevic N R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. *Chemometr.Intell.Lab.*; **2004**; **72**: 219-223.
- [9] Ekpo BO, Oyo-Ita OE, Oros DR, Simoneit BR. Distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Cross River estuary, S.E. Niger Delta, Nigeria. *Environ Monit Assess*; **2012**; **184**(2):1037-47.
- [10] Giridhar Prabhukumar, Krishna Pagilla. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Runoff – Sources, Sinks and Treatment: A Review. Environmental Engineering Program Illinois Institute of Technology, Chicago, IL. **2011**.
- [11] IARC, International Agency Research of Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs. **2011**; Volumes 1-102: 17.
- [12] Jianwang Li, Xu Shang, Zhixu Zhao, Robert L. Tanguay, Qiaoxiang Dong, Changjiang Huang. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*; **2010**; **173**: 75-81.
- [13] Jiulan Dai, Shujing Li, Yongli Zhang, Renqing Wang, Yue Yu. Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil at Ji'nan city, China. *Environ Monit Assess*; **2008**; **147**: 317-326.
- [14] Lifei Zhang, Liang Dong, Lijun Ren, Shuangxin Shi, Li Zhou, Ting Zhang, Yeru Huang. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Journal of Environmental Sciences*; **2012**, **24**(2): 335-342.
- [15] Nadal M, Schuhmacher M, Domingo J L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ Pollut*; **2004**; **132**: 1-11.

