

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و شش، شماره نه، آذرماه ۱۴۰۳ (۱۷۵-۱۵۷)

شناسایی منابع انتشار هیدروکربن‌های آروماتیک، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران در نهشت اتمسفری شهر مشهد در سال ۱۳۹۷

فائزه مهداد^۱

علیرضا ریاحی بختیاری^{*}

riahi@modares.ac.ir

مظاهر معین الدینی^۳

Susanne Charlesworth^۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱۹

چکیده

زمینه و هدف: در این مطالعه به بررسی منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌ها در نهشت اتمسفری کلانشهر مشهد پرداخته شد. **روش بررسی:** بدین منظور ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران بررسی و با استفاده از نسبت‌های تشخیصی و روش آماری تحلیل عاملی (PCA) منشأ انتشار هیدروکربن‌های همراه با ذرات معلق مشخص شد. تعداد ۳۰ نمونه نهشت اتمسفری در فصل زمستان سال ۱۳۹۷ نمونه‌برداری شد.

یافته‌ها: میانگین غلظت ترکیبات در نمونه‌های نهشت اتمسفری ۱۵۷۵/۱۲ نانوگرم بر گرم برای ترکیبات PAH، ۲۲۶۹/۹ برای آلکان‌های نرمال، ۲۲۰۸/۶ برای هوپان‌ها و ۲۹۸/۲ میکروگرم بر گرم برای استران‌ها به دست آمد. فراوان‌ترین ترکیبات PAH در نهشت اتمسفری ترکیبات چهار و پنج حلقه‌ای بود. از سوی دیگر فراوان‌ترین آلکان‌های نرمال ($n-C_{20}$ و $n-C_{22}$) منشأ انسانی (پایروژنیک) را نشان داد. همچنین، حضور شناساگرهای زیستی هوپان و استران تأییدی بر منشأ پایروژنیک (موجود در ذرات خروجی از آگزوز وسایل نقلیه) در نمونه‌های مورد مطالعه بود. در تمامی نمونه‌ها وجود مخلوط پیچیده جدا نشده (UCM)، شاخص ارجحیت کربن (CPI) نزدیک به ۱، نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAH و نسبت‌های ترکیبات هوپان و استران، نشان‌دهنده منشأ غالب پایروژنیک برای هیدروکربن‌ها به دست آمد. در بررسی تحلیل عاملی در نمونه‌های نهشت اتمسفری، دو عامل مشاهده شد که شامل انتشار از موتورهای گازوئیلی و بنزینی، و نیز سوزاندن زیست‌توده و سوخت‌های فسیلی از جمله گاز طبیعی. دو عامل حاصل از تحلیل عاملی برای ترکیبات آلکان‌های نرمال بود. عامل

۱- دانشجوی دکتری، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.

۲- استاد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۴- استاد، مرکز علوم کشاورزی، آب و پایداری، دانشگاه کاونتری، کاونتری، انگلستان.

اول نشان‌دهنده مشارکت سوزاندن سوخت‌های فسیلی به‌ویژه انتشار از خودروها هست. عامل دوم ارتباط نزدیکی با انتشار از منابع زیستی (بیوژنیک) دارد. نتایج شناسایی منشأ ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال به‌وسیله تحلیل عاملی با روش نسبت‌های تشخیصی تطابق داشته و از سوی دیگر تحلیل عاملی مکمل آن‌ها در تعیین منشأ ترکیبات بود.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که بیشترین مشارکت در انتشار این ترکیبات مربوط به منابع پایروژنیک به‌خصوص ترافیک است که سهم انتشار از آگروز وسایل نقلیه بیشتر بود.

واژه‌های کلیدی: نهشت اتمسفری، هیدروکربن‌ها، شهر مشهد، تعیین منشأ، تحلیل عاملی.

Source Identification of emission sources of Polycyclic aromatic hydrocarbons, *n*-alkanes, Hopanes and Steranes in Atmospheric Deposition of Mashhad City in 2018

Faezeh Mahdad¹

Alireza Riyahi Bakhtiari^{2 *}

riahi@modares.ac.ir

Mazaher Moeinaddini³

Susanne Charlesworth⁴

Admission Date: August 26, 2021

Date Received: June 9, 2021

Abstract

Background & Objective: In this study, the main sources of hydrocarbon emissions in the atmospheric deposition of Mashhad megacity were investigated.

Material and Methodology: For this purpose, the compounds of PAHs, *n*-alkanes, hopanes and steranes were investigated and the source of hydrocarbon emissions with particulate matter (PM) was determined using diagnostic ratios and principal component analysis (PCA). Thirty atmospheric deposition samples were sampled in the winter season in 2018.

Findings: The mean concentrations of compounds in atmospheric deposition samples were 1575/12 ng/g for PAHs, 2299.9 for *n*-alkanes, 2208.6 µg/g for hopanes and 298.2 µg/g for steranes. The most abundant PAHs in atmospheric deposition were four- and five-rings hydrocarbons. On the other hand, the most abundant *n*-alkanes (*n*-C₂₀ and *n*-C₂₂) demonstrated anthropogenic (pyrogenic) source. Moreover, the presence of hopanes and steranes biomarkers confirmed the pyrogenic source (present in vehicle exhaust particles) in the studied samples. In all samples, the presence of unresolved complex mixture (UCM), carbon preference index (CPI) close to 1, diagnostic ratios of PAHs and ratios of hopanes and steranes, indicating the predominant pyrogenic source for hydrocarbons were obtained. In this study, the PCA results for atmospheric deposition samples demonstrated two factors including emissions from diesel and gasoline engines, as well as the burning of biomass and fossil fuels, such as natural gas. Moreover, two factors were obtained for *n*-alkanes. The first factor exhibited the contribution of burning fossil fuels, especially emissions from automobiles. The second factor was related to emissions from biogenic sources. The PCA results for PAHs and *n*-alkanes were consistent with the diagnostic ratios approach and, the PCA results confirmed the consequences of diagnostic ratios.

1- Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

2- Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran. **(Corresponding Authors)*

3- Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Centre for Agroecology, Water and Resilience, Coventry University, Coventry, United Kingdom

Discussion and conclusion: The results from both methods exhibited that the highest contribution to the emission of these compounds is related to pyrogenic sources, especially traffic, which had a higher proportion of emissions from vehicle exhaust.

Keywords: Atmospheric deposition, hydrocarbons, Mashhad city, Source identification, PCA.

مقدمه

آلودگی اتمسفری از مهم‌ترین چالش‌های محیط زیستی در بسیاری از کشورها هست و غبار اتمسفری با دارا بودن دامنه وسیعی از مواد شیمیایی و ترکیبات آلی و معدنی (۱) از جمله مهم‌ترین عوامل آلاینده اتمسفر محسوب می‌گردد. از این رو، امروزه نهشت اتمسفری جزو مسائل و مشکلات جدی محیط زیستی در مناطق خشک و نیمه‌خشک مطرح می‌گردد که بر روی کیفیت و آلودگی هوا، سلامت بشر، حاصلخیزی خاک، قدرت دید، اقتصاد، اقلیم، تولیدات کشاورزی و بسیاری از جنبه‌های اجتماعی و محیط زیستی جامعه تأثیرگذار است و درجه تأثیر آن بر پارامترهای مذکور به خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و کانی‌شناسی آن مرتبط است (۲). نهشت اتمسفری به عنوان فرآیندی تعریف می‌شود که به موجب آن آلاینده‌های جوی به سطح محیط‌های خشکی و آبی انتقال داده می‌شوند و معمولاً به صورت خشک و مرطوب طبقه‌بندی می‌شود (۳). نهشت اتمسفری جهت تعیین سطوح آلودگی در شهر و فراهم کردن اطلاعات مفید در مورد منابع محلی آلودگی و ارزیابی پتانسیل خطر مرتبط با آن‌ها بسیار مفید است و اطلاعات به دست آمده می‌تواند جهت مدیریت منابع آلودگی مناطق شهری و حفاظت از سلامتی ساکنین به کار برده شود (۴). غباری که بر روی سطوح ساختمان‌ها نشست می‌کند، چون ناشی از رسوب‌گذاری طبیعی ذرات معلق اتمسفری بدون دخالت انسانی است، به منظور ارزیابی آلاینده‌های مختلف گزینه مناسبی است (۵). غبار سطحی ته‌نشست شده در اطراف منازل حاوی آلاینده‌های مختلف نظیر فلزات و ترکیبات آلی مانند PAH است که بر اثر فرآیندهای طبیعی (باد و طوفان) و انسانی (حرکت وسایل نقلیه، کولر، گردگیری‌های روزانه و...) دوباره به حالت معلق درآمده و وارد فضای داخلی منازل می‌شود و در نهایت ساکنین به‌ویژه زنان و کودکان را در معرض آلاینده‌های مختلف نظیر ترکیبات PAH

قرار داده و منجر به بروز خطراتی برای سلامتی آن‌ها می‌گردد (۶). ترکیبات PAH، در اثر سوختن ناقص مواد آلی با منشأ انسانی و یا طبیعی مانند آتش‌سوزی جنگل‌ها، فراوری نفت و زغال‌سنگ، خودروها با موتورهای گازوئیلی و دیزلی، سوزاندن زباله، گرمایش خانگی، فرایندهای صنعتی و غیره تولید شده و وارد هوا می‌شوند (۷، ۸). در محیط شهری، علاوه بر ترکیبات PAH، منابع زیادی از انتشار آلکان‌های نرمال به جو وجود دارد. همچنین برخی مطالعات گزارش کرده‌اند که شناساگرهای زیستی مانند هوپان‌ها و استران‌ها برای شناسایی منبع آلودگی ناشی از انتشارات وسایل نقلیه مفید هستند (۹). هوپان‌ها و استران‌ها ناشی از استفاده از مشتقات نفتی در وسایل نقلیه موتوری هستند و می‌توانند به عنوان ردیاب‌هایی برای ذرات خروجی از اگزوز وسایل نقلیه موتوری و روغن‌های روان‌کننده استفاده شده در خودروهای بنزینی و گازوئیلی در اتمسفر استفاده شوند (۹، ۱۰). از آنجایی که این ترکیبات نسبت به آلکان‌های نرمال و ترکیبات PAH پایدارتر هستند، شاخص‌های قابل اطمینان بیشتری از ترکیبات نفتی موجود در محیط را فراهم می‌کنند (۱۰، ۱۱). در مطالعه Kong و همکاران در سال ۲۰۱۲ تعیین منشأ آلودگی ترکیبات PAH در غبار سطحی موجود در سقف ساختمان‌ها در شهر Dongying چین انجام شد و مهم‌ترین منابع ترکیبات PAH در غبار سطحی را سوزاندن زغال‌سنگ، منابع صنعتی و انتشار از خودروها عنوان کردند (۱۲). Song و همکاران در سال ۲۰۰۵ با بررسی انتشار ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران در غبار سقف تونل بزرگراه شهر گوانژو چین، انتشار ناشی از وسایل نقلیه را به عنوان منبع اصلی ترکیبات آلی در غبار سقف تونل تشخیص داد. نتایج بررسی ترکیبات هوپان و استران در نمونه‌های تونل نیز تأیید منشأ ناشی از روغن‌های روان‌کننده و انتشارات ناشی از وسایل نقلیه بود (۱۱). در مطالعه‌ای، Zibret

شهر افزوده است. به‌طوری‌که سالانه بالغ‌بر بیست میلیون زائر به این شهر سفر می‌کنند (۱۵، ۱۶). همچنین بر اساس بررسی‌های انجام‌شده در سال‌های اخیر، غلظت ذرات معلق در هوای شهر مشهد در بسیاری از روزهای سال بیشتر از حد مجاز بوده است. لذا با توجه به تأثیر منفی این ذرات بر سلامت عموم، این موضوع یکی از اصلی‌ترین معضلات شهر مشهد به شمار می‌رود و توجه ویژه به این مسئله ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به موارد ذکرشده، در مطالعه حاضر برای اولین بار به بررسی غلظت و تعیین منشأ همزمان هیدروکربن‌ها (ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال و نشانگرهای هوپان و استران) در شهر مشهد از طریق نهشت اتمسفری پرداخته‌شده است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

شهر مشهد به‌عنوان مرکز استان خراسان رضوی در شمال شرقی ایران قرار دارد و با وسعت ۱۷۳۵۸ کیلومترمربع در حوضه کشف‌رود و در پایانه جنوبی دشت توس جای گرفته است و دو رشته‌کوه هزار مسجد در شمال و بینالود در جنوب آن قرار دارند. این شهر با حدود مساحت ۳۳۰ کیلومترمربع دومین شهر پهناور کشور و به‌عنوان دومین کلان‌شهر ایران است. این شهرستان در عرض شمالی ۳۶ درجه و ۱۶ دقیقه و طول شرقی ۵۹ درجه و ۳۷ دقیقه واقع‌شده است. این شهر در ارتفاع ۹۸۰ متری از سطح دریا قرار دارد. متوسط دمای روزانه شهر مشهد ۱۳/۴ درجه سانتی‌گراد است. جهت وزش باد غالب در شهر مشهد در تابستان از شرق به غرب و در زمستان از جنوب شرقی به شمال غربی است. موقعیت جغرافیایی شهر مشهد و جهت وزش باد غالب در آن نیز بر آلودگی هوای آن افزوده است چراکه جهت وزش باد غالب در این شهر آلاینده‌های مختلف را از جنوب شرقی و شرق مستقیماً به شمال و شمال غرب مشهد جابه‌جا می‌کند (۱۷).

نمونه‌برداری، روش‌های آزمایشگاهی

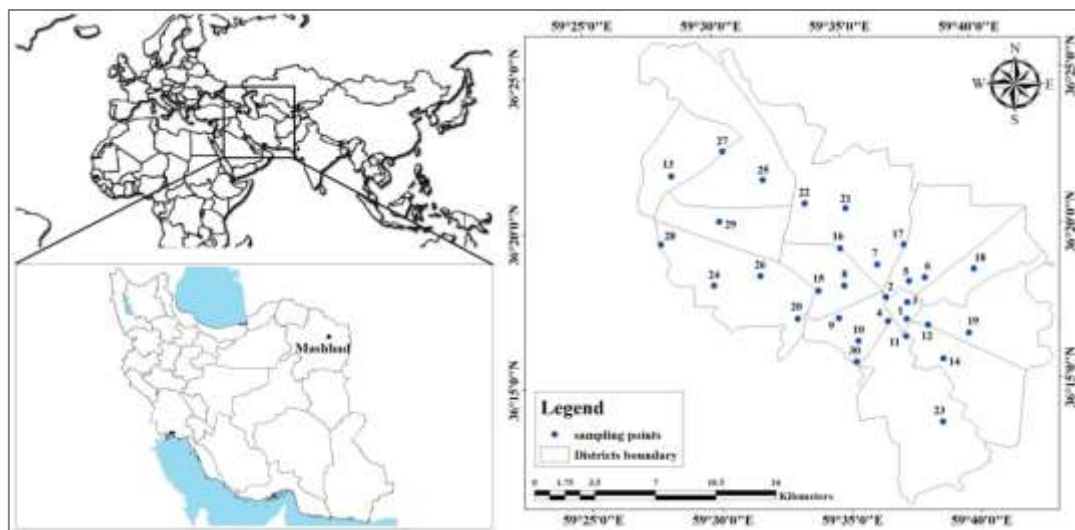
نمونه‌برداری نهشت اتمسفری در ۳۰ ایستگاه در سطح شهر مشهد در دی‌ماه سال ۱۳۹۷ انجام شد. توزیع نقاط نمونه‌برداری به‌گونه‌ای در نظر گرفته شد که موقعیت‌های مختلف شهری و منابع متعدد آلاینده‌ها را شامل گردد. تمام نقاط نمونه‌برداری در

در سال ۲۰۱۳ به مقایسه کیفی ترکیبات آلی در غبار خیابانی، اتاق زیرشیروانی و غبار داخل خانه در شهر Celje سومین شهر بزرگ کشور اسلوونی پرداختند. در این بررسی بیشترین میزان ترکیبات آلی مختلف (ترکیبات آلی آلیفاتیک، ترکیبات PAH، آلدئیدها و کتون‌ها، استرها و آفت‌کش‌ها) در غبار اتاق زیرشیروانی (۸۲٪) و بعد از آن در غبار خیابانی (۵۸٪) و کمترین میزان این ترکیبات در غبار داخل خانه (۳۸٪) اندازه‌گیری شد (۱۳). همچنین Najmeddin و همکاران در سال ۲۰۱۸ به بررسی خطر سلامت عناصر سمی (PTES) و ترکیبات PAH در غبار خیابانی شهر مشهد پرداختند. نمونه غبار خیابانی از مناطق صنعتی، مسکونی و ترافیکی سنگین در شهر مشهد به‌منظور مطالعه توزیع، تجمع، ارزیابی ریسک خطر و منابع احتمالی عناصر سمی (PTES) و ترکیبات PAH جمع‌آوری شد. ۲۲ نمونه از سطح شهر در تیر و مرداد سال ۱۳۹۳ جمع‌آوری شد. نسبت ($\Sigma\text{Comb}/\Sigma\text{PAHs}$) تعیین شد. از نسبت‌های تشخیصی ($\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ ، $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ و $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$) به‌منظور تعیین منشأ استفاده شد. بیشترین غلظت برای ترکیبات PAH در غبار خیابانی مشهد به ترتیب Pyr و بعد از آن Phe ، Flu ، Chr و BaA بود. بنابراین Pyr ، Phe ، Flu و Chr جزء اصلی غبار خیابانی مشهد بود که این ترکیبات PAH نشان‌دهنده احتراق است. بیشترین غلظت در زیر گذرگاه حرم مقدس و تراکم بالای ترافیک مشاهده شد. همچنین نتایج نشان داد ترکیبات PAH در نمونه‌های غبار مخلوطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک داشتند (۱۴). در مطالعه حاضر ۲۵ ترکیب PAH و ترکیبات آلکان‌های نرمال و نشانگرهای هوپان و استران در نهشت اتمسفری شهر مشهد بررسی شد. نسبت‌های تشخیصی مختلف به‌منظور بررسی دقیق‌تر منشأ آلاینده‌های هیدروکربن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تحلیل PCA نیز برای ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال انجام شد.

شهر مشهد به‌عنوان پایتخت معنوی ایران و دومین کلان‌شهر پرجمعیت ایران با بیش از سه میلیون نفر جمعیت، همچنین تعداد زیاد زائران بر ترافیک شهری و مشکلات آلودگی هوای این

شد (۱۸). نمونه‌برداری در هفته اول دی‌ماه در روز آفتابی که در چند روز گذشته‌اش بارندگی رخ نداده صورت گرفت (۵). در آزمایشگاه نمونه‌های غبار برداشت‌شده با استفاده از الک استیل ۲ میلی‌متری برای حذف مواد بزرگ و یکنواخت شدن، الک شد و نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شد تا به وزن ثابت برسند، با استفاده از الک ۲۳۰ (۶۳ میکرون) اندازه ذرات موردنیاز برای آنالیز جدا شدند (۱۹).

پشت‌بام ساختمان‌های یک طبقه (با ارتفاع حدود ۳-۴ متر) در مجاورت خیابان‌های اصلی انتخاب شد، موقعیت دقیق (طول و عرض جغرافیایی) ایستگاه‌های نمونه‌برداری نهشت اتمسفری به‌وسیله GPS ثبت گردید (شکل ۱). در هر ایستگاه غبار ته‌نشست شده در پشت‌بام به‌وسیله یک برس و خاک‌انداز آلومینیومی جمع‌آوری و در ظروف شیشه‌ای قرار داده شد و به‌وسیله فویل آلومینیومی پوشانده شد و به آزمایشگاه انتقال داده



شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری نهشت اتمسفری در شهر مشهد

Figure 1. Study area and sampling site locations in the city of Mashhad.

ستون با استفاده از ۲۰ mL مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان نرمال به نسبت حجمی ۳:۱ صورت پذیرفت و هیدروکربن‌ها (بخش‌های غیرقطبی) شامل ترکیبات PAH، آلکان نرمال، هوپان و استران و غیره جدا گردید. هیدروکربن‌های بدست آمده از مرحله‌ی اول ستون کروماتوگرافی توسط ستون سیلیکاژل کاملاً فعال به دو بخش مجزا تقسیم شدند. برای جداسازی آلکان‌های نرمال، ترکیبات هوپان و استران از ۴ میلی‌لیتر هگزان استفاده شد. بخش جدا شده آلکان‌های نرمال مجدداً توسط دستگاه تبخیرکننده‌ی دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن حلال‌پرانی شده تا به حجم ۲-۳ میلی‌لیتر برسد. نمونه مربوطه توسط پیپت پاستور به ظروف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم ۴ میلی‌لیتر منتقل گشته و سپس نمونه‌ها با جریان آرام گاز نیتروژن خشک

از حدود ۵ گرم وزن خشک نمونه برای آنالیز کل ترکیبات استفاده شد (۵، ۱۸). روش استخراج و آنالیز ترکیبات (PAH، n -alkane، Hopane، Sterane) شامل استخراج به روش سوکسله، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و سپس استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) است که به‌طور کامل در تحقیقات Zakaria و همکاران (۲۰۰۲) شرح داده‌شده است (۲۰). استخراج هر نمونه با استفاده از دستگاه سوکسله به مدت ۱۰-۱۲ ساعت انجام شد. در ادامه جهت کاهش حجم حلال در نمونه‌های موجود در بالن ته‌گرد از دستگاه تبخیرکننده دوار^۳ و جریان ملایم گاز نیتروژن استفاده گردید. نمونه استخراج‌شده روی ستون شیشه‌ای حاوی سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال به‌وسیله آب دیونیزه اضافه‌شده و سپس شستشوی

۴ °C، به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۱۰ °C، و در نهایت ۱۰ دقیقه ستون در همین دما نگهداشته شد. برای افزایش حساسیت دستگاه و جدایش بهتر ترکیبات PAH در طیف‌سنج جرمی از روش SIM استفاده شد. بر مبنای نسبت جرم به بار ترکیبات PAH مورد مطالعه و زمان بازداری گزارش شده آن‌ها در مطالعات مختلف و نیز زمان بازداری آن‌ها در کروماتوگرام حاصل از تزریق استاندارد خارجی ترکیبات، روش SIM مخصوص ترکیبات PAH مورد مطالعه تنظیم شده است.

برنامه دمایی برای اندازه‌گیری برای ترکیبات آلیفاتیک در نمونه‌ها به صورت زیر تنظیم شد: دمای محل تزریق ۳۱۰ °C تنظیم گردید. دمای اولیه ستون ۷۰ °C برای مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان ۳۰ °C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۵۰ °C، افزایش دما به میزان ۵ °C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۱۰ °C و در نهایت ۱۰ دقیقه ستون در همین دما (ایزوترمال) نگهداشته شد. برای شناسایی ترکیبات آلیفاتیک از روش Scan (با نسبت بار به جرم $M/Z=85$) استفاده گردید.

برنامه دمایی برای اندازه‌گیری ترکیبات هوپان و استران در نمونه‌ها به صورت زیر بوده است: دمای اولیه ستون ۵۰ °C برای مدت ۲ دقیقه، افزایش دما به میزان ۶ °C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دما ۳۱۰ °C و در نهایت ۱۵ دقیقه ستون در همین دما نگهداشته شد. برای شناسایی ترکیبات شناساگرهای زیستی از روش پایش انتخابی یون‌ها (SIM) و در $M/Z=191$ برای ترکیبات هوپان و $M/Z=217$ و ۲۱۸ برای ترکیبات استران استفاده شد.

آنالیز کنترل کیفی

با اضافه نمودن ۴ ترکیب PAH (naphthalene-d8، anthracene-d10، chrysene-d12 و perylene-d12) به عنوان یک ترکیب دوتریت شده آلکان ((2H23)dodecane)) به عنوان ساروگیت در ابتدای فرآیند استخراج، میزان هدررفت ترکیبات مورد مطالعه تخمین گردید. متوسط میزان بازیابی ترکیبات PAH در نمونه‌ها ۸۹ تا ۱۰۹ درصد، متوسط میزان بازیابی ترکیبات آلکان ۹۱ تا ۱۰۳ درصد، متوسط میزان بازیابی هوپان

شدند. در آخر پیش از تزریق به دستگاه GC-MS، به میزان ۱۰۰ میکرولیتر ایزواکتان (۱۰۰ μL) استاندارد داخلی $n\text{-tetracosane-d}_{50}$ و $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-Hopane}$ به ویال‌های محتوی نمونه اضافه شد. در همین مرحله برای ترکیبات PAH، از مخلوط هگزان به دی‌کلرومتان به نسبت حجمی ۳ به ۱ و به میزان ۱۴ میلی‌لیتر استفاده شد و نمونه‌ها نیز پس از گذشتن از ستون مجدداً در ظروف گلابی شکل جمع‌آوری شده و پس از کاهش حجم توسط دستگاه تبخیرکننده‌ی دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن و رسیدن به حجم ۲-۳ میلی‌لیتر، به ظروف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم ۴ میلی-لیتر منتقل گشته و سپس نمونه‌ها با جریان آرام گاز نیتروژن کاملاً خشک شدند. در آخر پیش از تزریق به دستگاه GC-MS، به میزان ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی پارترفنیل- d_{14} به ویال‌های محتوی نمونه اضافه شد و سپس نمونه‌ها به دستگاه تزریق شدند (۲۱).

مشخصات دستگاه GC-MS

آنالیز ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران در نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از یک طیف‌سنج جرمی Agilent technologies مدل C ۵۹۷۵ در کنار یک کروماتوگرافی گازی با مدل ۷۸۹۰A ساخت کشور امریکا انجام گرفت. ستون به کاررفته در دستگاه GC، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و فاز ساکن با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بوده است و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون‌ولت استفاده گردید. گاز حامل به کاررفته گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ با جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به کار رفت.

برنامه دمایی دستگاه در هنگام تزریق برای ترکیبات

PAH، ترکیبات آلیفاتیک، هوپان و استران

برای اندازه‌گیری ترکیبات PAH در نمونه‌ها از برنامه دمایی زیر استفاده شده است: دمای محل تزریق ۳۱۰ °C، دمای اولیه ستون ۷۰ °C به مدت ۲ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان ۳۰ °C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۵۰ °C، افزایش دما به میزان

نتایج و بحث

ترکیبات PAH

غلظت ۲۵ ترکیب PAH و نسبت‌های تشخیصی آن در نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد اندازه‌گیری شد. اسامی ترکیبات مورد بررسی در جدول ۱ آمده است. همچنین نتایج آماری نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. از آزمون آماری من ویتنی یو و آزمون تی مستقل برای مقایسه میانگین و یا میانه داده‌های ترکیبات PAH در ۴ ایستگاه موجود در مرکز شهر در یک گروه به عنوان ایستگاه‌های با کاربری زیارتی با بقیه ایستگاه‌ها استفاده شد. نتایج مقایسه غلظت ترکیبات نشان داد، مجموع ترکیبات PAH در ایستگاه‌های زیارتی و غیرزیارتی در سطح ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌داری هستند. ایستگاه‌های مرکزی شهر که اطراف بارگاه امام رضا (ع) می‌باشند مقادیر بیشتری را نسبت به بقیه ایستگاه‌ها داشتند. به‌طور کلی در این مقایسه شهر مشهد نسبت به شهرهای اصفهان ($3222 - 185 \text{ ng.g}^{-1}$)، تهران ($1410 - 130 \text{ ng.g}^{-1}$) و عسلویه ($6016 - 17 \text{ ng.g}^{-1}$) غلظت‌های بیشتری داشته است (۱۹، ۲۲، ۲۴). عواملی نظیر ویژگی‌های ایستگاه‌های نمونه‌برداری (توزیع غبار، تعداد عبور و مرور و سرعت وسایل نقلیه، منابع صنعتی محلی، فرکانس تمیز کردن خیابان‌ها، ارتفاع و مجاورت ساختمان‌های اطراف، مواد روسازی و غیره) و شرایط جوی غالب (نرخ بارندگی، درجه حرارت، جهت باد غالب و شدت باد) منجر به تفاوت غلظت و الگوی ترکیبات PAH در مناطق مختلف می‌شود (۴).

و استران ۸۸ تا ۱۰۷ درصد به دست آمد. همچنین نتایج حاصل از تعیین غلظت با توجه به میزان بازیابی هر ترکیب تصحیح شدند و غلظت واقعی آنالیت‌ها محاسبه شد. برای کاهش میزان خطای حاصل از تزریق، از روش استاندارد داخلی استفاده شد. در ضمن برای کنترل کیفیت روش، استخراج چندین نمونه بلانک^۱ (به ازای هر ده نمونه یک نمونه بلانک) و تزریق آن به دستگاه همزمان با دیگر نمونه‌ها انجام شد. حد تشخیص دستگاه نیز بر مبنای شیب منحنی کالیبراسیون و انحراف معیار به‌دست‌آمده از تزریق نمونه بلانک محاسبه شد.

آنالیزهای آماری چندمتغیره

قبل از انجام آنالیزهای آماری ابتدا توزیع داده‌های مورد مطالعه با استفاده از آزمون کلموگروف اسمیرنوف^۲ مورد بررسی قرار گرفت. روش تحلیل عاملی (Factor analysis) جهت شناسایی ارتباط بین آلودگی هیدروکربن‌ها در نهشت اتمسفری و منابع احتمالی آن‌ها به کار رفت. با محاسبه ضریب KMO و آزمون بارتلت برای ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال به‌طور جداگانه مناسب بودن داده‌ها برای تحلیل عاملی بررسی شد. مقدار بار عاملی برای ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال بزرگ‌تر از ۰/۵ به‌عنوان ترکیبات نماینده آن عامل، در نظر گرفته شد. معیار تعیین تعداد عامل‌ها، مقدار ویژه (مقدار ویژه > ۱) بود. مقدار بار عاملی برای ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال بزرگ‌تر از ۰/۵ به‌عنوان ترکیبات نماینده آن عامل، در نظر گرفته شد. دوران واریماکس^۳ به‌منظور بهبود روابط بین متغیرها و عامل‌های اولیه انجام شد (۲۲، ۲۳).

جدول ۱- عناوین ۲۵ ترکیب PAH مورد بررسی و مخفف اسامی

Table 1. Names of 25 PAHs and its abbreviations

اسم کامل ترکیب	مخفف	
Naphtalene	Nap	۱
2MethylNaphtalene	2M-Nap	۲
1Methylnaphtalene	1M-Nap	۲
2,6DMethylNaphtalene	2,6DM-Nap	۳
Acenaphthylene	Acy	۵
Acenaphthene	Ace	۶
2,3,5TMethylNaphtalene	2,3,5TM-Nap	۷
Fluorene	Flo	۸
Dibenzothiophen	DBT	۹
Phenanthrene	Phe	۱۰
Anthracene	Ant	۱۱
Fluoranthene	Flt	۱۲
Pyrene	Pyr	۱۳
Benzo(a)fluorene	BaF	۱۴
1M-Pyr	1M-Pyrene	۱۵
Benzo(a)anthracene	BaA	۱۶
Chrysene	Chry	۱۷
Benzo(b)fluoranthene	BbF	۱۸
Benzo[k]fluoranthene	BkF	۱۹
Benzo(e) pyrene	BeP	۲۰
Benzo(a)pyrene	BaP	۲۱
Perylene	Perl	۲۲
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	DahA	۲۳
Dibenzo[a,h]anthracene	InP	۲۴
Benzo[ghi]perylene	BghiP	۲۵

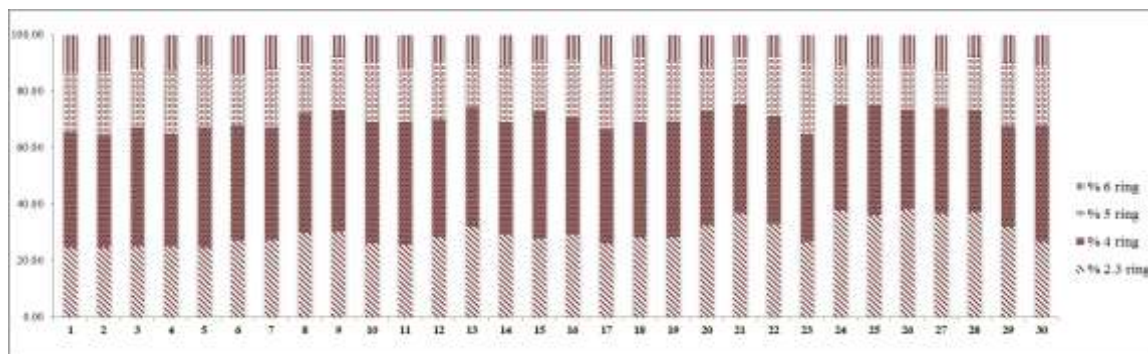
جدول ۲- آماره‌های توصیفی غلظت ترکیبات PAH و نسبت‌های تشخیصی آن در نهشت اتمسفری منطقه مورد مطالعه

Table 2. Descriptive statistics of PAHs and its diagnostic ratios in atmospheric deposition of the study area

ترکیب / نسبت تشخیصی	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف استاندارد
$\Sigma 16\text{PAHs}$	۶۰۹/۶۱	۱۵۲۸/۱۹	۱۰۶۹/۵۰	۲۶۱/۸۹
$\Sigma 25\text{PAHs}$	۸۴۱/۰۵	۲۳۰۲/۰۵	۱۵۷۵/۱۲	۴۴۶/۹۸
Ant/Ant+Phe	۰/۱۵	۰/۳۱	۰/۲۰	۰/۰۵
Flt/Flt+Pyr	۰/۲۷	۰/۴۵	۰/۳۵	۰/۰۵
InP/InP+Bghi	۰/۴۲	۰/۵۰	۰/۴۷	۰/۰۲
BaA/BaA+Chry	۰/۱۳	۰/۵۳	۰/۳۰	۰/۱
BaA/Chry	۰/۲۷	۰/۷۹	۰/۵۴	۰/۱۵
BeP/BeP+BaP	۱/۲۵	۲/۷۰	۱/۸۹	۰/۴۴
BbF/BkF	۰/۳۷	۳/۶۹	۱/۴۵	۰/۸۴
B(b+k)F/BghiP	۰/۷۲	۰/۹۸	۰/۸۹	۰/۰۷
Flo/Flo+Pyr	۰/۲۷	۲/۷۰	۱/۰۲	۰/۶۴
BaP/BghiP	۰/۲۷	۰/۹۲	۰/۶۰	۰/۱۵
Phe/Phe+Ant	۰/۴۵	۰/۵۶	۰/۵۱	۰/۰۳
InP/BghiP	۰/۲۷	۱/۴۵	۰/۹۲	۰/۳۱

الگوی ترکیبات PAH با توجه به تعداد حلقه‌های آروماتیک در ذرات نهشت اتمسفری شهر مشهد در شکل ۲ نشان داده شده است. ترکیبات چهار حلقه‌ای در نهشت اتمسفری بیشترین میزان غلظت را به خود اختصاص داده‌اند، به دنبال آن ترکیبات PAH پنج و شش حلقه‌ای می‌باشند. ترکیبات سنگین‌تر PAH (HMW) شامل ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه‌ای ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی هستند و عمدتاً از طریق دوده آگروز وسایل

نقلیه موتوری وارد ذرات نهشت اتمسفری می‌گردند (۸). بنابراین می‌توان بیان کرد که در بررسی الگوی ترکیبات PAH به‌طور کلی انتشار این ترکیبات بیشتر از انتشار دوده آگروز خودروها هست. Takada و همکاران در سال ۱۹۹۱، با مطالعه ترکیبات PAH در ذرات غبار منطقه شهری توکیو، مشاهده کردند که عمده ترکیبات PAH موجود در ذرات غبار از گازهای خروجی آگروز وسایل نقلیه موتوری ناشی می‌شود (۲۵).



شکل ۲- الگوی ترکیبی ترکیبات PAH بر اساس درصد در نهشت اتمسفری

Figure 2. Composite pattern of PAHs in atmospheric deposition

ترکیبات آلکان‌های نرمال

غلظت ۲۲ ترکیب آلکان‌های نرمال و نسبت‌های تشخیصی آن در نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد در جدول ۳ آمده است. بیشترین میزان آلکان‌های نرمال در نهشت اتمسفری در ایستگاه‌های S1 تا S4 (ایستگاه‌های مربوط به خیابان‌های مرکز شهر و اطراف حرم مطهر رضوی) با غلظت‌های $45/3358 - 21/4618 \mu\text{g.g}^{-1}$ مشاهده شد. همچنین کمترین غلظت این ترکیبات، در ایستگاه‌های در مناطق کم تردد با ترافیک کم قرار دارند. از آزمون آماری من ویتنی یو و آزمون تی مستقل برای مقایسه میانگین و یا میانه داده‌های ترکیبات آلکان‌های نرمال در ۴ ایستگاه موجود در مرکز شهر در یک گروه به عنوان

ایستگاه‌های با کاربری زیارتی با بقیه ایستگاه‌ها استفاده شد. نتایج مقایسه غلظت ترکیبات نشان داد، مجموع ترکیبات آلکان‌های نرمال در ایستگاه‌های زیارتی و غیرزیارتی در سطح ۵ درصد دارای اختلاف معنی‌داری هستند. غلظت‌های بیشتر آلکان‌های نرمال با وزن مولکولی کم‌تر در فصل زمستان در مطالعه حاضر به دلیل سوزاندن گاز طبیعی برای گرمایش به‌عنوان سوخت اصلی در استفاده‌های خانگی (۲۶) و انتشار از خودروها است (۲۷). در نتیجه منشأ غالب، آلاینده‌های وسایل نقلیه هست. همچنین UCM در اغلب نمونه‌های نهشت اتمسفری مشاهده شد.

جدول ۳- آماره‌های توصیفی غلظت ترکیبات آلکان‌های نرمال و نسبت‌های تشخیصی آن در نهشت اتمسفری منطقه

مورد مطالعه

Table 3. Descriptive statistics of *n*-alkanes and its diagnostic ratios in atmospheric deposition of the study area

ترکیب / نسبت تشخیصی	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف استاندارد
$\Sigma 22n\text{-alkanes}$	۱۱۳۷/۵۸	۴۶۱۸/۲۱	۲۲۶۹/۸۵	۸۷۳/۶۲
CPI ^۱	۰/۷۱	۱/۵۹	۱/۰۱	۰/۲۲
U:R ^۲	۲/۱۱	۷/۹۶	۴/۵۷	۱/۷۰
L:H	۰/۴۳	۰/۹۵	۰/۶۶	۰/۱۳
Pr:Ph	۱/۴۶	۱۰/۷۲	۵/۱۴	۲/۵۰
WNA% ^۳	۰/۶۰	۲/۲۲	۱/۱۱	۰/۴۵

شناساگرهای هوپان و استران

از آنجایی که ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در گذر زمان تحت تأثیر تجزیه زیستی و نوری، دچار تغییراتی می‌شوند (۲۸)، لذا جهت تعیین دقیق‌تر منابع انتشار هیدروکربن‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه، از شناساگرهای زیستی هوپان و استران که ترکیباتی باثبات در برابر تجزیه زیستی و نوری هستند استفاده گردید (۲۹). بیشترین غلظت ترکیبات هوپان و استران در ایستگاه‌های مربوط به خیابان‌های مرکز شهر

و اطراف حرم مطهر رضوی مشاهده شد که در مناطق با ترافیک بالای اتومبیل‌ها واقع شده است. در نتیجه نشت مشتقات نفتی بنزین، گازوئیل و روغن موتور و همچنین فرسایش آسفالت خیابان به دلیل نشت این مواد و انتشار هیدروکربن‌ها از خروجی اگزوز وسایل نقلیه، این ایستگاه‌ها را به نقاط آلوده در منطقه مورد مطالعه تبدیل نموده است. این روند در مورد ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال نیز در ایستگاه‌ها مشاهده گردید. به‌طوری‌که

$$1- \text{CPI} = \frac{\sum C_{10} - C_{22} + C_{17} - C_{23}}{2(\sum C_{16} - C_{22})}$$

$$2- \text{U:R} = \frac{\text{Sum of area of unresolved material above the background in the gas chromatogram}}{\text{Sum of the GC area of resolved } n\text{-alkanes and other major components}} \times 100$$

$$3- \text{WNA}(\%) \text{ of Wax } C_n(\text{odd}) = \frac{\sum (C_n - 0.5(C_{n-1} + C_{n+1}))}{\sum n\text{-alkanes}} \times 100\%$$

اعداد منفی صفر در نظر گرفته می‌شوند؛

ایستگاه‌های واقع در خیابان‌های منتهی به حرم مطهر رضوی که دارای ترافیک وسایل نقلیه بیشتری هستند ترکیبات هوپان بیشتری در نمونه‌ها مشاهده شد و در ایستگاه‌های دور از حرم مطهر رضوی و با تردد کمتر غلظت این ترکیبات کمتر بود. غلظت ۸ ترکیب هوپان، ۶ ترکیب استران و نسبت‌های تشخیصی آن در نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد در جدول ۴ آمده است. در مقایسه با مطالعات مختلف نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد کمتر از غلظت اندازه‌گیری شده ترکیبات هوپان و استران در نمونه‌های غبار خیابانی شهر انزلی (میانگین ۵۲۵/۵۸ میکروگرم بر گرم ترکیبات هوپان و میانگین ۲۵۰/۹۸ میکروگرم بر گرم استران) به دست آمد (۳۰)، اما در مطالعه Zhang و

همکاران (۲۰۱۷) در ذرات غبار سنگاپور و مالزی مقادیر کمتری از این ترکیبات نسبت به شهر مشهد گزارش شده است (۲۹). ترکیبات هوپان و استران در خروجی اگزوز خودروهای بنزین و گازوئیل سوز وجود دارند (۳۲). نتایج تحقیقات Rogge و همکاران (۱۹۹۳) نشان داد که تقریباً ۸۵٪ کل ترکیبات هوپان و استران مرتبط با ذرات منتشرشده در لس‌آنجلس از خروجی اگزوز وسایل نقلیه حاصل می‌شود (۳۲). در نتیجه علت افزایش غلظت ترکیبات هوپان و استران در ایستگاه‌های موجود در خیابان‌های مجاور حرم مطهر رضوی افزایش تراکم وسایل نقلیه و افزایش ترافیک خودروها است.

جدول ۴- آماره‌های توصیفی غلظت ترکیبات هوپان، استران و نسبت‌های تشخیصی آن در نهشت اتمسفری منطقه

مورد مطالعه

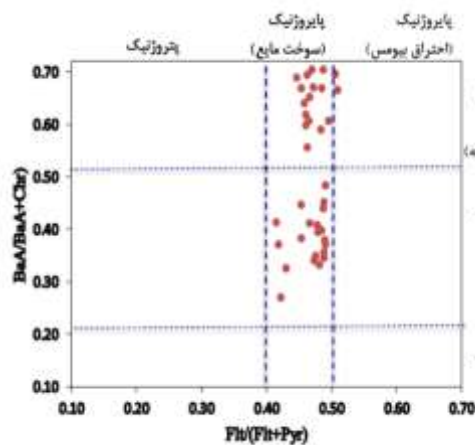
Table 4. Descriptive statistics of hopanes and steranes and its diagnostic ratios in atmospheric deposition of the study area

ترکیب / نسبت تشخیصی	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف استاندارد
$\Sigma 8\text{Hopanes}$	۱۱۴۸/۶۶	۴۱۳۰/۹۸	۲۲۰۸/۵۹	۸۱۱/۴۱
$\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$	۰/۲۱	۰/۶۶	۰/۴۳	۰/۱۰
$\text{C}_{31}\text{S}/(\text{C}_{31}\text{S}+\text{R})$	۰/۵۲	۰/۸۵	۰/۶۹	۰/۱۱
$\text{C}_{32}\text{S}/\text{C}_{32}\text{S}+\text{R})$	۰/۴	۰/۶۳	۰/۵۴	۰/۰۵
$\Sigma 6\text{Steranes}$	۱۲۸/۵	۵۷۰/۲۰	۲۹۸/۱۷	۱۰۹/۸۴
$\text{C}_{29}/(\text{C}_{27}+\text{C}_{28})$	۰/۳۲	۰/۸۸	۰/۵۴	۰/۱۲
$\text{C}_{28}/(\text{C}_{27}+\text{C}_{29})$	۰/۲۸	۰/۵۸	۰/۴۲	۰/۰۸

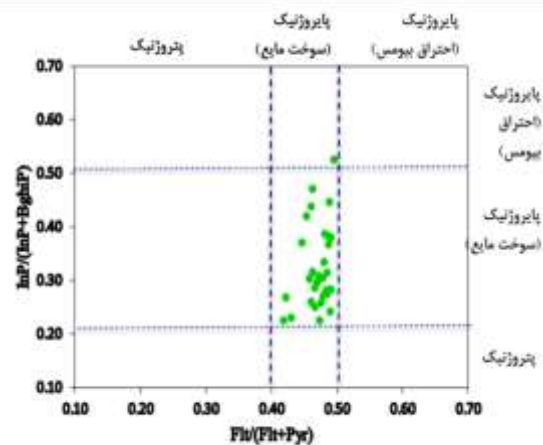
تعیین منشأ ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران با استفاده از نسبت‌های تشخیصی (DRs) با استفاده از ایزومرهای پایدار و ناپایدار ترکیبات PAH و استفاده از این ایزومرها در نسبت‌های تشخیصی، می‌توان منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی را تشخیص داد (۲۹، ۳۳). میانگین کم برای نسبت $\text{BeP}/\text{BeP}+\text{BaP}$ در تمام نمونه‌های نهشت اتمسفری و میانگین تقریباً بالا در نسبت BaA/Chr نشان‌دهنده آن است که ترکیبات PAH به‌طور عمده از منابع محلی منتشرشده و آلودگی این ترکیبات تقریباً بدون تغییر در اثر واکنش‌های اتمسفری بوده است (۲۸) (جدول ۲). بررسی

نسبت‌های تشخیصی به‌کاررفته به‌طور معناداری مشارکت منابع پایروژنیک و به‌طور ویژه حمل‌ونقل را به‌عنوان منشأ غالب انتشار ترکیبات PAH در نمونه‌های نهشت اتمسفری نشان داد. این نتایج با یافته‌های Omar و همکاران (۲۰۰۲) و سایر محققان در محیط‌های شهری مطابقت داشت (۳۴). نسبت‌های $\text{Phe}/\text{Phe}+\text{Ant}$ و BaP/BghiP در نهشت اتمسفری مشارکت غالب منابع ترافیکی را در مقایسه با سایر منابع نشان داد (۲۷). دامنه نسبت‌های تشخیصی BbF/BkF ، $\text{Flo}/\text{Flo}+\text{Pyr}$ و $\text{B(k+b)F}/\text{BghiP}$ نشان‌دهنده سهم بیشتر انتشار ترکیبات PAH از سوخت گازوئیل می‌باشند (۲۸). وجود

داده شده است. با توجه به این نمودارها می‌توان بیان نمود که مشارکت غالب انتشار ترکیبات PAH در نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد مربوط به منابع پایروژنیک و عمدتاً از موتورهای بنزینی و گازوئیلی بوده است و نسبت‌های به‌کاررفته به‌خوبی دارای نتایج سازگار با یکدیگر می‌باشند.



فرودگاه، ایستگاه قطار مشهد و پایانه مسافربری بزرگ و حجم بالای مسافرانی که از این وسایل نقلیه استفاده می‌کنند یکی از دلایل غالبیت سوخت گازوئیل در تعیین منشأ ترکیبات PAH می‌باشد (۳۵). نمودار بین نسبت‌های تشخیصی $Flt/Flt+Pyr$ ، $BaA/BaA+Chr$ و $InP/InP+BghiP$ در شکل ۳ نشان



شکل ۳- نمودارهای متقاطع حاصل از نسبت‌های تشخیصی در نهشت اتمسفری

Figure 3. PAH cross plots for diagnostic ratios in atmospheric deposition.

روغن‌های روان‌کننده نسبت داده می‌شود (۲۹). به‌طور کلی، در نمونه‌های نهشت اتمسفری شهر مشهد، وجود CPI نزدیک به یک، $U:R$ بزرگ‌تر از ۲ و همچنین مقادیر کمتر از یک برای نسبت $Pr:Ph$ در اغلب نمونه‌ها، نشان داد که مشارکت منابع پایروژنیک غالب بوده است. مطالعات Daun و همکارانش (۲۰۱۰) در پکن، منشأ انسانی را به‌عنوان منشأ اصلی و غالب آلکان‌های نرمال در محیط شهری معرفی نموده‌اند که با نتایج به‌دست‌آمده در این مطالعه تطابق داشت (۴۱).

نسبت $Ts/(Ts+Tm)$ با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در مطالعه Han و همکاران (۲۰۱۵) برای ذرات معلق حاصل از آگزوز وسایل نقلیه (۶۱/۵۳-۰/۰) معرفی شد (۴۲). در مطالعه حاضر نتایج حاصل از این شاخص با مطالعه Han و همکاران ۲۰۱۵ مطابقت داشت و منشأ پایروژنیک و آگزوز وسایل نقلیه تأیید شد (۴۲). Han و همکاران (۲۰۱۵) نسبت اپیمرهای $22S/(22S+22R)$ هوموهوپان (C_{31}) و بیس هوموهوپان (C_{32}) برای آگزوز وسایل نقلیه مقادیر ۰/۵۲-۰/۶۴ را گزارش کردند (۴۲). برای نسبت $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ مقادیر ۰/۴۲-۰/۵۹

هیدروکربن‌های ایزوپرنوئید پرستان (Pr) و فیتان (Ph) از جمله نشانگرهای زیستی محسوب می‌شوند که در گازوئیل، روغن‌های روان‌کننده وجود داشته و نیز از خودروهای با سوخت گازوئیل و بنزین به محیط منتشر می‌شوند (۹، ۱۰، ۳۶). مقادیر نزدیک به ۱ یا کمتر برای نسبت $Pr:Ph$ به همراه آلکان‌های نرمال با طول زنجیره کوتاه نشان‌دهنده اهمیت باقیمانده‌های نفتی و منشأ انسانی انتشار آن‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه بود (۳۷). مقدار عددی شاخص ارجحیت کربنی (CPI) نزدیک به ۱، بیانگر انتشار آلکان‌های نرمال ناشی از وسایل نقلیه به‌عنوان منبع اصلی انتشار هست (۳۸). دامنه درصد WNA در نمونه‌های نهشت اتمسفری، نشان داد که منابع انسانی (پایروژنیک)، نقش بیشتری در انتشار آلکان‌های نرمال نسبت به منابع بیوژنیک (منشأ زیستی) داشتند (جدول ۲). نتایج مشابهی توسط Bi و همکاران (۲۰۰۵) و Kavoureas و همکاران (۱۹۹۹) گزارش شده است (۳۹، ۴۰). مقادیر بیشتر نسبت هیدروکربن‌های تفکیک‌شده به هیدروکربن‌های تفکیک نشده ($U:R$) در نمونه‌های نهشت اتمسفری به انتشار از آگزوز خودروهای بدون کاتالیست و

برای آگروز خودرو ثبت شد (۳۶). علاوه بر این، نسبت‌های $20S/(20S + 20R)$ برای اپیمرهای استران C_{28} و C_{29} برای نمونه‌های نهشت اتمسفری نشان می‌دهند که منابع اصلی ترکیبات استران منابع پایروژنیک است (۴۳). از بررسی نتایج حاصل از نسبت‌های تشخیصی مذکور می‌توان استنباط کرد که احتمالاً منابع اصلی ترکیبات آلی هویان و استران در نمونه‌های نهشت اتمسفری در منطقه مورد مطالعه منابع احتراق سوخت فسیلی (حمل و نقل و انتشار خودروها)، بوده است.

تعیین منشأ ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال با استفاده از تحلیل PCA

تحلیل با استفاده از نرم‌افزار SPSS 19 انجام شد. در تحلیل عاملی ترکیبات PAH ضریب KMO (۰/۸۲) محاسبه شده و از سوی دیگر آزمون بارتلت ($p\text{-value} < 0/01$) نیز معنی‌دار به دست آمد. ۲ عامل از تحلیل عاملی داده‌های ترکیبات PAH به دست آمد (جدول ۴). ۷۳٪ از واریانس کل داده‌ها در این دو گروه قرار گرفت. عامل اول با (۳۹٪/۹۰) از واریانس کل، شامل ترکیبات ۴ و ۵ حلقه‌ای از جمله BkF, BbF, BaA, Pyr, Flt و BghiP و InP. به عنوان نشانگر انتشار از آگروز خودروهای بنزین سوز شناخته می‌شوند (۱۰، ۴۴)، همچنین ترکیبات Flt و Pyr با انتشار گازوئیل مرتبط هستند (۲۹). به طور خلاصه، عامل اول به آلودگی ناشی از ترافیک وسایل نقلیه اختصاص داده شد. عامل دوم (۳۳٪/۳۸) از واریانس کل، که شامل بار عاملی بالای Acy, Nap, Chr, Ace و Phe و BbP بود. انتشار ترکیبات Ace, Acy و Phe حاصل از چوب و

سوخت‌های فسیلی مانند گاز مایع و احتراق زغال سنگ است (۴). به طور کلی، برای ترکیبات PAH حاصل از احتراق، وزن مولکولی سبک (LMW) یا ۳ حلقه‌ای منعکس کننده احتراق دمای کم تا متوسط مانند چوب و زغال سنگ است (۸). بنابراین می‌توان گفت عامل دوم نشان‌دهنده احتراق زیست‌توده و سوخت فسیلی (مانند گاز طبیعی) است (۳۴). همان‌طور که نتایج PCA نشان می‌دهد، مهم‌ترین منابع انتشار ترکیبات PAH در نمونه‌های نهشت اتمسفری انتشار خودروها و به دنبال آن احتراق گاز طبیعی و زیست‌توده است.

در تحلیل عاملی ترکیبات آلکان‌های نرمال ضریب KMO (۰/۸۲) محاسبه شده و از سوی دیگر آزمون بارتلت ($p\text{-value} < 0/01$) نیز معنی‌دار به دست آمد. در نهایت، دو عامل از تحلیل عاملی داده‌های آلکان‌های نرمال به دست آمد (جدول ۵). عامل اول با (۵۳٪/۱۷) از واریانس کل، همبستگی زیادی بین آلکان‌های نرمال با وزن مولکولی پایین و متوسط ($n-C_{24}$) به همراه پریستان و فیتان را نشان داد. این عامل (پایروژنیک) از منابع سوزاندن سوخت‌های فسیلی به ویژه انتشار از خودروها شناسایی شد (۴۱). عامل دوم (بیروژنیک) با (۳۳٪/۶۹) از واریانس کل، همراه با ترکیبات آلکان‌های نرمال با زنجیره طولانی ($n > C_{24}$) بود. این عامل مرتبط با انتشار از منابع بیروژنیک از قبیل فرسایش مکانیکی واکس گیاهی و باقیمانده‌های گیاهی، سوزاندن چوب یا در کل زیست‌توده و فرسایش خاک بود (۹، ۲۸). در مجموع نتایج شناسایی منابع ترکیبات آلکان‌های نرمال از روش تحلیل عاملی سازگار و به عنوان مکمل روش نسبت‌های تشخیصی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۵- نتایج تحلیل عاملی برای شناسایی منشأ ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال

Table 5. The results of principal component analysis (PCA) for PAHs and *n*-alkanes

۲ ۳۳٪/۶۹	۱ ۵۳٪/۱۷	فاکتورها واریانس آلکان‌های نرمال	۲ ۳۳٪/۳۸	۱ ۳۹٪/۹۰	فاکتورها واریانس PAHs
۰/۳۹	۰/۸۶	C14	۰/۸۰	۰/۳۵	Nap
۰/۲۶	۰/۸۸	C15	۰/۸۳	۰/۰۷	Acy
۰/۴۱	۰/۸۷	C16	۰/۸۸	۰/۰۵-	Ace
۰/۳۱	۰/۸۷	C17	۰/۷۲	۰/۳۴	Flo
۰/۸۲	۰/۴۶	Pr	۰/۶۶	۰/۶۲	Phe
۰/۰۳-	۰/۷۸	C18	۰/۰۳	۰/۴۹	Ant
۰/۹۰	۰/۰۳	Ph	۰/۲۰	۰/۸۸	Flt
۰/۳۴	۰/۹۰	C19	۰/۴۱	۰/۸۵	Pyr
۰/۱۸	۰/۸۲	C20	۰/۰۵-	۰/۹۰	BaA
۰/۳۷	۰/۹۱	C21	۰/۸۲	۰/۰۴	Chr
۰/۴۴	۰/۸۸	C22	۰/۱۵	۰/۷۶	BbF
۰/۴۰	۰/۸۹	C23	۰/۳۴	۰/۸۴	BkF
۰/۴۴	۰/۸۷	C24	۰/۸۰	۰/۰۸	BaP
۰/۵۹	۰/۷۵	C25	۰/۷۵	۰/۴۵	DahA
۰/۵۸	۰/۷۵	C26	۰/۰۱	۰/۶۹	InP
۰/۷۰	۰/۶۳	C27	۰/۴۵	۰/۷۲	BghiP
۰/۶۲	۰/۷۱	C28			
۰/۷۴	۰/۵۹	C29			
۰/۶۹	۰/۶۵	C30			
۰/۶۸	۰/۳۸	C31			
۰/۷۷	۰/۵۴	C32			
۰/۸۸	۰/۰۴	C33			

نتیجه‌گیری

جمعیت و ترافیک بالای اتومبیل‌ها در شهر مشهد باعث ورود این ترکیبات به ذرات نهشت اتمسفری گردیده و منجر به آلودگی زیاد در این منطقه شده است. فراوان‌ترین ترکیبات PAH در نمونه‌های نهشت اتمسفری ترکیبات ۴ حلقه‌ای بود. از سوی دیگر

با توجه به غلظت ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، شناساگرهای زیستی هوپان و استران در نهشت اتمسفری شهر مشهد می‌توان ابراز داشت که شهر مشهد به لحاظ ترکیبات آلی از آلودگی بالایی برخوردار است. به نظر می‌رسد تراکم بالایی

- of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia. Science of the total environment. ۲۰۱۹;۲۰۳-۶۴۷:۱۹۱
5. Wang L, Wang L, Tao W, Smardon RC, Shi X, Lu X. Characteristics, sources, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface dust: a case study of the city of Xi'an in Northwest China. Environmental Science and Pollution Research. ۲۰۱۶;۲۳(۱۳):۱۳۳۸۹-۴۰۲.
 6. Davoudi M, Esmaili-Sari A, Bahramifar N, Moeinaddini M. Spatio-temporal variation and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface dust of Qom metropolis, Iran. Environmental Science and Pollution Research. ۲۰۲۱;۲۸(۸):۹۲۷۶-۸۹.
 7. Miguel AH, Kirchstetter TW, Harley RA, Hering SV. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. Environmental Science & Technology. ۱۹۹۸;۳۲(۴):۴۵-۵۰.
 8. Mon EE, Phay N, Agusa T, Bach LT, Yeh H-M, Huang C-H, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Road Dust Collected from Myanmar, Japan, Taiwan, and Vietnam. Archives of environmental contamination and toxicology. ۲۰۲۰;۷۸(۱):۳۴-۴۵.
 9. Iakovides M, Iakovides G, Stephanou EG. Atmospheric particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes, hopanes, steranes and trace metals: PM_{2.5} source identification, individual and cumulative multi-pathway lifetime cancer risk assessment in the urban environment. فراوان‌ترین آلکان‌های نرمال ($n-C_{20}$ و $n-C_{22}$) منشأ انسانی (پایروژنیک) را نشان داد. همچنین، حضور شناساگرهای زیستی هوپان و استران تأییدی بر منشأ پایروژنیک (موجود در ذرات خروجی از آگروز وسایل نقلیه) در نمونه‌های مورد مطالعه بود. تعیین منشأ ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران در نهشت اتمسفری نیز با استفاده از نسبت‌های تشخیصی و تحلیل PCA انجام شد. نتایج شناسایی منشأ ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، هوپان و استران به وسیله تحلیل عاملی با روش نسبت‌های تشخیصی تطابق داشته و مکمل آن‌ها در تعیین منشأ ترکیبات بود. در نتیجه یافته‌های این مطالعه، وسایل نقلیه گازوئیلی و بنزینی مسئول بخش قابل توجهی از آلودگی هیدروکربن‌ها در مشهد هستند. نظارت فن‌آوری و بهبود کارایی وسایل نقلیه گازوئیلی و بنزینی در به حداقل رساندن این انتشار کمک می‌کند. نتیجه این مطالعه را می‌توان به مناطق مشابه شهری در سراسر جهان، به ویژه مناطق دارای میراث جهانی یا هجوم گردشگران تعمیم داد.

References

1. Wei B, Jiang F, Li X, Mu S. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. Microchemical Journal. 2009; 93(2): 52-147.
2. Maring H, Savoie D, Izaguirre M, Custals L, Reid J. Mineral dust aerosol size distribution change during atmospheric transport. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2003;108D. (19)
3. Pan Y, Wang Y. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China. Atmospheric Chemistry and Physics 72-951: (2) 15; 2015.
4. Škrbić B, Đurišić-Mladenović N, Živančev J, Tadić Đ. Seasonal occurrence and cancer risk assessment

- behavioural responsiveness. World Appl Sci J. ۲۰۱۲;۲۰
17. Sarkhosh M, Mahvi AH, Mohseni SM, Atafar Z, Ghodrati S. Source Characterization of Volatile Organic Compounds in Mashhad, Iran. Middle-East Journal of Scientific Research. ۲۰۱۵;۲۳(۹):۵۳-۲۳۴۷
 18. Rastegari Mehr M, Keshavarzi B, Moore F, Sacchi E, Lahijanzadeh AR, Eydivand S, et al. Contamination level and human health hazard assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust deposited in Mahshahr, southwest of Iran. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. ۲۰۱۶;۲۲(۸):۴۸-۱۷۲۶
 19. Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, Tavakol T, Lahijanzadeh AR, Jaafarzadeh N, et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. Science of the Total Environment. ۲۰۱۵;۲۳-۵۰۵:۷۱۲
 20. Zakaria MP, Okuda T, Takada H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. Marine Pollution Bulletin. ۲۰۰۱;۴۲(۱۲):۶۶-۱۳۵۷
 21. Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. Science of The Total Environment. ۲۰۲۱;۷۵۲:۱۴۱۸۳۴
 10. Mostafa A, Hegazi A, El-Gayar MS, Andersson J. Source characterization and the environmental impact of urban street dusts from Egypt based on hydrocarbon distributions. Fuel. ۲۰۰۹;۸۸(۱):۱۰۴-۹۵
 11. Song Z, You M, Duzgoren-Aydin NS. Characterization of particulate organics accumulated on the ceiling of vehicular tunnels in Hong Kong and Guangzhou, China. Atmospheric Environment. ۲۰۰۵;۳۹(۳۴):۴۰۸-۶۳۹۸
 12. Kong S, Lu B, Ji Y, Bai Z, Xu Y, Liu Y, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in size-differentiated re-suspended dust on building surfaces in an oilfield city, China. Atmospheric environment. ۲۰۱۲;۱۶-۵۵:۷
 13. Žibret G. Organic compounds in the urban dusts in Celje area. Geologija. ۲۰۱۳;۵۶(۱):۹۶-۰۸۷
 14. Najmeddin A, Moore F, Keshavarzi B, Sadegh Z. Pollution, source apportionment and health risk of potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust of Mashhad, the second largest city of Iran. Journal of Geochemical Exploration. ۲۰۱۸;۶۹-۱۹۰:۱۵۴
 15. Rahnama MR, Abkooh SS. The effect of air pollutant and built environment criteria on unhealthy days in Mashhad, Iran: Using OLS regression. Urban Climate. ۲۰۲۱;۳۷:۱۰۰۸۳۶
 16. Azari KA, Arintono S. Congestion pricing scheme in Mashhad, Iran: overview description, impacts and

- Atmospheric Environment.
۲۰۰۸;۴۲(۱۳):۹۲۱-۲۸۹۵
28. Moeinaddini M, Sari AE, Bakhtiari AR, Chan AY-C, Taghavi SM, Connell D, et al. Sources and Health Risk of Organic Compounds in Respirable Particles in Tehran, Iran. Polycyclic Aromatic Compounds. ۲۰۱۴;۳۴(۵):-۴۶۹.۹۲
29. Omar NYM, Abas MRB, Rahman NA, Tahir NM, Rushdi AI, Simoneit BR. Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. Environmental Geology. ۲۰۰۷;۵۰:۱-۱۴۸۵:(۸)۵۲
30. Azimi A, Bakhtiari AR, Tauler R. Chemometrics analysis of petroleum hydrocarbons sources in the street dust, runoff and sediment of urban rivers in Anzali port-South of Caspian Sea. Environmental Pollution. ۲۰۱۸;۸۲-۲۴۳:۳۷۴
31. Zhang Z-H, Khlystov A, Norford LK, Tan Z-K, Balasubramanian R. Characterization of traffic-related ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in an Asian city: Environmental and health implications. Atmospheric Environment. ۲۰۱۷;۴۳-۱۶۱:۱۳۲
32. Simoneit BR. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. Atmospheric Environment (۱۹۶۷). ۱۹۸۴;۱۸(۱):۶۷-۵۱
33. Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios
- Environmental science & technology. ۲۰۰۲;۳۶(۹):۱۸-۱۹۰۷
22. Keshavarzi B, Abbasi S, Moore F, Mehravar S, Sorooshian A, Soltani N, et al. Contamination level, source identification and risk assessment of potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of an important commercial center in Iran. Environmental management. ۲۰۱۸;۶۲(۴):۱۸-۸۰۳
23. 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. ۲۰۲۰
24. Saeedi M, Li LY, Salmanzadeh M. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. Journal of hazardous materials. ۱۷-۲۲۷:۹;۲۰۱۲
25. Takada H, Onda T, Harada M, Ogura N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. Science of the Total Environment. ۱۹۹۱;۶۹-۱۰۷:۴۵
26. Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BR. Sources of fine organic aerosol. ۵. Natural gas home appliances. Environmental science & technology. ۱۹۹۳;۲۷(۱۳):۴۴-۲۷۳۶
27. Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation.

- aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*. ۲۰۰۵;۳۹(۳):۸۷-۴۷۷
40. Kavouras IG, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou EG, Oyola P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*. ۱۹۹۹;۳۳(۳۰):۸۶-۴۹۷۷
 41. Duan F, He K, Liu X. Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences*. ۲۰۱۰;۲۲(۷):۱۰۰۵-۹۹۸
 42. Han F, Cao J, Peng L, Bai H, Hu D, Mu L, et al. Characteristics of hopanoid hydrocarbons in ambient PM_{۱۰} and motor vehicle emissions and coal ash in Taiyuan, China. *Environmental geochemistry and health*. ۲۰۱۵;۳۷(۵):۲۹-۸۱۳
 43. Rushdi AI, Al-Shaikh I, El-Mubarak AH, Alnaimi HA, Al-Shamary N, Hassan HM, et al. Characteristics and sources of anthropogenic and biogenic hydrocarbons in sediments from the coast of Qatar. *Marine pollution bulletin*. ۲۰۱۷;۱۲۴(۱):۶۶-۵۶
 44. Rogge WF, Mazurek MA, Hildemann LM, Cass GR, Simoneit BR. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment Part A General Topics*. ۱۹۹۳;۲۷(۸):۳۰-۱۳۰۹
- as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*. ۲۰۰۲;۳۳(۴):۵۱۵-۴۸۹
34. Keshavarzi B, Abbasi H S, Moore F, Delshab H, Soltani N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Bushehr City, Iran: status, source, and human health risk assessment. *Polycyclic Aromatic Compounds*. ۲۰۲۰;۴۰(۱):۷۵-۶۱
 35. Krahel J, Seidel H, Jeberien H-E, Rückert M, Bahadir M. Pilot study: PAH fingerprints of aircraft exhaust in comparison with diesel engine exhaust. *Fresenius' journal of analytical chemistry*. ۱۹۹۸;۳۶۰(۶):۶-۶۹۳
 36. Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BR. Sources of fine organic aerosol. ۲. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental science & technology*. ۱۹۹۳;۲۷(۴):۵۱-۶۳۶
 37. Volkman JK, Holdsworth DG, Neill GP, Bavor Jr H. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*. ۱۹۹۲;۲۰۳(۳-۲):۱۱۲-۱۹۹۲
 38. Javed W, Iakovides M, Garaga R, Stephanou EG, Kota SH, Ying Q, et al. Source apportionment of organic pollutants in fine and coarse atmospheric particles in Doha, Qatar. *Journal of the Air & Waste Management Association*. ۲۰۱۹;۶۹(۹۲-۱۲۷۷):۱۱
 39. Bi X, Sheng G, Chen Y, Fu J. Size distribution of n-alkanes and polycyclic