

وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی
معاونت سلامت
مرکز سلامت محیط و کار

راهنمای کنترل
هیدروکربورهای آروماتیک چند حلقه‌ای
(PAHs)
در آب آشامیدنی

فهرست

مقدمه	۱
۱- توصیف ترکیبات PAHS	۳
۲- ترکیبات PAHS در محیط	۶
۳- تجزیه و استحالته ترکیبات PAHS در محیط	۱۱
۳-۱- هوا	۱۱
۳-۲- آب	۱۳
۳-۳- خاک و ته‌نشست‌ها	۱۷
۴- اثرات بهداشتی ترکیبات PAHS	۱۹
۴-۱- اثرات بر حیوانات آزمایشگاهی	۱۹
۴-۱-۱- اثرات سمی	۱۹
۴-۱-۲- اثرات سرطان زائی	۲۱
۴-۱-۳- اثرات موتاژنی	۲۱
۴-۲- اثرات بر روی انسان	۲۲
۴-۲-۱- اثرات سمی	۲۲
۴-۲-۲- اثرات سرطان زائی	۲۲
۵- ترکیبات PAHS در آب	۲۴
۵-۱- آبهای سطحی	۲۴
۵-۲- آبهای زیرزمینی	۲۷
۵-۳- آب آشامیدنی	۲۷
۵-۴- کنترل بهداشتی ترکیبات PAHS در آب آشامیدنی	۲۸
۵-۵- روش آزمایش ترکیبات PAHS در آب	۳۰
۵-۵-۱- نمونه‌برداری و ذخیره‌سازی نمونه	۳۱
۵-۵-۲- استخراج ترکیبات PAHS از نمونه‌های آب	۳۲
۵-۵-۳- پاکسازی نمونه استخراج شده	۳۴
۵-۵-۴- تعیین مقدار ترکیبات PAHS	۳۵
۵-۵-۵- دستورالعمل اندازه‌گیری ترکیبات PAHS به روش کروماتوگرافی ...	۳۶
مابع - مابع	۳۶
نتیجه‌گیری و پیشنهادات	۴۶
منابع	۴۹

امروزه آلودگی منابع آب به ترکیبات آلی، یکی از مشکلات مهم در تأمین آب سالم برای مصارف مختلف بخصوص مصارف آشامیدنی و بهداشتی تلقی می‌گردد. زیرا خطر بهداشتی ناشی از مواد آلی سمی در آب آشامیدنی می‌تواند در مقادیر بسیار جزئی حادث گردد. همچنین ممکن است آب در اثر ورود مقادیر جزئی این ترکیبات به دلیل ایجاد طعم و بو و ظاهر نامطلوب غیرقابل شرب گردد.

هیدروکربورهای آروماتیک چندحلقه‌ای^۱ (PAHs) گروهی از ترکیبات آلی هستند که بطور طبیعی از طریق سوختن ناقص زغال سنگ، روغن، گاز، چوب، مواد زائد، یا ترکیبات آلی دیگر تولید و به محیط رها گردند. هم چنین بعضی از این ترکیبات بطور مصنوعی نیز در صنایع تولید می‌گردند. این ترکیبات همچنین از راههای مختلف وارد آبهای سطحی و زیرزمینی می‌گردند.

با توجه به تحقیقات زیادی که توسط محققین در چند دهه اخیر روی این ترکیبات صورت گرفته، اثرات بهداشتی متعددی برای این ترکیبات ذکر شده است. بطوریکه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را در لیست آلاینده‌های سمی دارای الویت در آب قرار داده است. بنابراین پایش این ترکیبات در محیط بویژه در هوا، آب و خاک ته نشست‌ها از طرف سازمان‌های ذیصلاح از جمله سازمان بهداشت جهانی توصیه شده است. همچنین مقادیر رهنمودی برای این ترکیبات در محیط‌های مختلف از جمله آب توصیه شده است. گرچه تعداد این ترکیبات بسیار زیاد می‌باشد ولی ۱۷ ترکیب PAHs به دلایلی که ذکر خواهد شد بعنوان

¹ - Poly Aromatic Hydrocarbous

مهمترین ترکیبات PAHs در محیط مورد بررسی قرار می‌گیرند.

شناخت این ترکیبات، راه‌های ورود به محیط، راه‌های تماس و مواجهه با این ترکیبات، اثرات بهداشتی این ترکیبات، روش‌های پایش در محیط‌های آبی از جمله مطالبی است که دست‌اندرکاران نظارت بر تأمین آب آشامیدنی باید اطلاعات کافی از آن داشته باشند. این دستورالعمل با مراجعه به منابع مختلف در رابطه با ترکیبات PAHs بخصوص در محیط‌های آبی تهیه شده است. در تهیه این دستورالعمل سعی به استفاده از منابع روزآمد بوده است. بطوریکه به صدها منبع مختلف در این زمینه مراجعه شده است. امید است این دستورالعمل، مورد استفاده کارشناسان عزیز بهداشت محیط بخصوص ناظرین بر تأمین آب‌قرار گیرد.

نگارنده بر خود وظیفه می‌داند از معاونت سلامت وزارت بهداشت به خاطر پشتیبانی در تهیه این راهنما، همچنین از مدیریت مرکز سلامت محیط و کار، اداره آب و فاضلاب مرکز سلامت محیط و کار آقایان مهندس محمد جواد دست‌آموز، مهندس غلامرضا شقاقی و سرکار خانم مهندس پروین بینایی مطلق تشکر و قدردانی نماید.

همچنین از آقای مالک حسن‌پور کارشناس محترم بهداشت محیط که در تهیه این راهنما با اینجانب همکاری داشته‌اند تشکر نموده برای ایشان سلامتی و موفقیت‌آرزو مندم.

دکتر احمد رضا یزدانبخش

استادیار دانشگاه علوم پزشکی

شهید بهشتی

۱- توصیف ترکیبات PAHs

هیدروکربورهای آروماتیک چند حلقه‌ای که بطور اختصار PAHs نامیده می‌شوند، گروهی از ترکیبات آلی هستند که دارای ۲ یا چند حلقه بنزن و در بعضی مواقع حلقه‌های آروماتیک هستند. حلقه‌های مجاور توسط دو کربن با یکدیگر اتصال دارند این ترکیبات در خلال سوخت ناقص زغال سنگ، روغن، گاز، چوب، زباله، یا دیگر ترکیبات آلی تولید می‌شوند. نزدیک به ۵۰۰ ترکیب PAHs و ترکیبات وابسته به آن در محیط تشخیص داده شده‌اند. PAHs معمولاً بطور طبیعی تولید می‌شوند، ولی بطور مصنوعی نیز می‌توان برای اهداف تحقیقاتی نیز آنها را تولید نمود. بعنوان یک ترکیب شیمیایی خالص، ترکیبات PAHs معمولاً بدون رنگ، سفید، زرد - سبز کم رنگ وجود دارند. (۱ و ۲)

تعداد کمی از ترکیبات PAH در پزشکی همچنین برای ساخت رنگ‌ها، پلاستیک‌ها و حشره‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. بعضی دیگر از این ترکیبات در آسفالت مورد استفاده در ساخت جاده‌ها وجود دارند. همچنین می‌توانند در ترکیباتی مثل روغن خام، زغال سنگ، کریوزوت و قیر پیدا شوند. این ترکیبات در سراسر محیط در هوا، آب و خاک پیدا می‌شوند. در هوا ممکن است به ذرات گرد و غبار بچسبند.

گرچه اثرات بهداشتی ترکیبات PAHs بطور جداگانه دقیقاً مشابه هم نمی‌باشد، ولی ۱۷ ترکیب PAHs بشرح زیر در این گروه مورد توجه قرار می‌گیرند. (۱)

- آسنفتن Acenaphteneh

- آسنفتیلن Acennaphthylene

- Anthracene آنتراسین
 - benzo[a]anthracen بنزو (آ) آنتراسین
 - benzo[a]pyrene بنزو (آ) - پیرین
 - benzo (e) pyrene بنزو (ای) - پیرین
 - benzo [b] fluoranthene بنزو (ب) فلئورانتن
 - benzo (g,h,i) perylene بنزو (جی. اچ. آی) - پیریلین
 - benzo[j] Fluoranthene بنزو (ج) - فلئورانتن
 - benzo[k] Fluoranthene بنزو (ک) فلئورانتن
 - Chrysene کریزین
 - dibenz [a,h] Anthracene - آنتراسین (آ و اچ)
 - Janthracene
 - Fluoranthene فلئورانتن
 - Fluorene فلئورین
 - ایندینو - (۱، ۲، ۳ - سی و دی) - پیرین
 - indeno [1,2,3 - c,d] pyrene
 - Phenanthrene فنا نترین
 - Pyrene پیرین
- علت در نظر گرفتن این گروه از ترکیبات PAHs آن است که:
- ۱- اطلاعات بیشتری در رابطه با این ترکیبات نسبت به سایر ترکیبات PAH وجود دارد.
 - ۲- بنظر می‌رسد این ترکیبات نسبت به سایر ترکیبات PAHs اثرات مضر بیشتری دارند.
 - ۳- شانس بیشتری برای حضور در محیط و تماس انسان با این ترکیبات وجود دارد.
 - ۴- از تمام ترکیبات PAHs که مورد آزمایش قرار گرفته‌اند، این ترکیبات در غلظت بالاتری در محل‌ها و جایگاه‌های مواد زائد خطرناک تشخیص داده شده‌اند.
- همچنین اغلب این ترکیبات به عنوان ترکیبات PAHs موجود در فهرست آلاینده‌های درجه اول

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) قرار دارند. در جدول ۱ بعضی از مشخصه های این ترکیبات ارائه شده است. (۱ و ۳)

جدول ۱- ترکیبات PAHs موجود در فهرست آلاینده های

ترکیب PAH	ساختار	فشار بخار	حلالیت در آب	USEPA Kow (۳)	رده اول پتانسیل سرطان زایی بر اساس طبقه بندی
Acenaphthene, Ace		$10^{-4}-10^{-2}$ at 20°C	3.4 at 25°C	21000	
Acenaphthylene, Acy		$10^{-3}-10^{-2}$ at 20°C	3.93	12000	
Fluorene, F		$10^{-3}-10^{-2}$ at 20°C	1.9	15000	
Naphthalene, Np		0.0492	32	2300	
Anthracene, An		2×10^{-4} at 20°C	0.05-0.07 at 25°C	28000	3
Fluoranthene, Fl		10^{-3} to 10^{-4} at 20°C	0.26 at 25°C	340000	3
Phenanthrene, Ph		6.8×10^{-4} at 20°C	1.0-1.3 at 25°C	29000	3
Benzo[a]anthracene, B[a]An		5×10^{-5} at 20°C	0.01 at 25°C	4×10^5	2A/B2
Benzo[b]fluoranthene, B[b]Fl		10^{-4} to 10^{-5} at 20°C	-	4×10^6	2B/B2
Benzo[k]fluoranthene, B[k]Fl		9.6×10^{-7} at 20°C	-	7×10^6	2B
Chrysene, Chry		10^{-4} to 10^{-6} at 20°C	0.002 at 25°C	4×10^5	3/B2
Pyrene, Py		6.9×10^{-7} at 20°C	0.14 at 25°C	2×10^5	3
Benzo[ghi]perylene, B[ghi]Pe		$\sim 10^{-10}$	0.00026 at 25°C	10^7	3
Benzo[u]pyrene, B[u]Py		5×10^{-9}	0.0038 at 25°C	10^6	2A/B2
Dibenzo[a,h]anthracene, dB[a,h]An		$\sim 10^{-10}$	0.0005 at 25°C	10^6	2A/B2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene, I[1,2,3-cd]Py		$\sim 10^{-10}$	-	5×10^7	2B/B2

2A/B2: Probably carcinogenic to humans / Probable human carcinogen; 2B: Possibly carcinogenic to humans; 3: Not classifiable as to human carcinogenicity; Blank: Not tested for human carcinogenicity.

۲- ترکیبات PAHs در محیط زیست

ترکیبات PAHs عمدتاً از طریق آتش فشانه‌ها، آتش سوزی جنگل‌ها و مزارع، سوزاندن چوب در اماکن مسکونی، سوزاندن مواد زائد، احتراق و سوخت در اتومبیل‌ها و کامیون‌ها به اتمسفر رها می‌شود. همچنین می‌توانند از طریق تخلیه‌های صنعتی، تصفیه خانه‌های فاضلاب به آب‌های سطحی وارد شوند. همچنین از طریق جایگاه‌های مواد زائد خطرناک (اگر از ظروف ذخیره رها شوند) به خاک منتقل گردند. (۳ و ۴)

حرکت و چرخش PAHs در محیط بستگی به خصوصیات PAHs مثل حلالیت در آب، و سهولت تبخیر شدن در هوا دارد. ترکیبات PAHs معمولاً به راحتی در آب حل نمی‌شوند و انحلال آنها در آب کم است. این ترکیبات در هوا بصورت بخار یا چسبیده به سطح ذرات معلق کوچک جامد وجود دارند. این ذرات قبل از اینکه بصورت بارش باران یا ته نشینی ذرات به زمین برگردند می‌توانند مسافت‌های طولانی را طی کنند. بعضی از ترکیبات PAHs می‌توانند از آب‌های سطحی تبخیر شوند و به اتمسفر وارد شوند، اغلب به ذرات جامد می‌چسبند و در کف رودخانه‌ها یا دریاچه‌ها رسوب می‌نمایند. در خاک، ترکیبات PAHs به احتمال زیاد بطور محکم به ذرات می‌چسبند. بعضی از ترکیبات PAHs از سطح خاک به اتمسفر تبخیر می‌شوند، بعضی از ترکیبات PAHs در خاک می‌توانند به آب‌های زیرزمینی نفوذ نموده و باعث آلودگی این آب‌ها گردند. میزان PAH موجود در بافت گیاهان و بدن حیوانات که در روی زمین یا در آب زندگی می‌نمایند می‌تواند چند برابر میزان ترکیبات PAHs در آب یا خاک باشد.

ترکیبات PAHs در واکنش با نور خورشید و دیگر مواد شیمیایی در هوا می‌تواند به محصولات و فرآورده‌های پایداري بیشتر تبدیل شوند. تجزیه و شکست این ترکیبات در خاک و آب معمولاً ممکن است هفته‌ها تا ماه‌ها بطول بیانجامد و معمولاً عمده‌تاً این تجزیه توسط عمل میکروارگانیسم‌ها انجام می‌شود. (۱)

تقریباً حدود ۵۰۰ ترکیب PAHs و ترکیبات وابسته به آنها در هوا تشخیص داده شده است.

اما اغلب اندازه‌گیریها بر روی بنزو (آ) پیرن (Bap) صورت گرفته است.

ترکیبات PAHs که به اتمسفر رها می‌شود ممکن است در مدت زمان کوتاه یا طولانی، منتقل شده و توسط رطوبت و یا بصورت خشک بر روی خاک، آب و گیاهان فرود آیند.

در آبهای سطحی PAHs می‌تواند، بصورت فرار درآمده، فتولیز، اکسید، و تجزیه شود یا به ذرات معلق یا ته نشسته‌ها متصل شده و یا در ارگانیزم‌های آبزی تجمع نماید (اغلب با فاکتور تمرکز زیستی بین ۱۰ تا ۱۰۰۰۰). در ته نشسته‌ها ترکیبات PAHs می‌تواند تجزیه یا در موجودات آبزی تجمع نمایند. ترکیبات PAHs در خاک می‌تواند بصورت فرار درآمده، یا تحت تجزیه‌های زیستی فرار گیرد، فتولیز یا اکسید شده یا در گیاهان تجمع بنماید. PAHs در خاک همچنین می‌تواند وارد آبهای زیرزمینی شده و به سفره‌های آبدار منتقل شود. انتقال و انتشار ترکیبات PAHs در محیط به خصوصیات فیزیکی شیمیایی نسبتاً زیادی بستگی دارد. از جمله حلالیت در آب، فشار بخار، ثابت قانون هنری، ضریب انتشار آب، اکتانون (Kow) و ضریب انتشار کربن آلی (Koc). بطور کلی ترکیبات PAHs دارای حلالیت کم در آب هستند. ثابت قانون هنری یک ضریب انتشار است که بیان کننده نسبت غلظت‌های شیمیایی در هوا و آب در حالت تعادل است و بعنوان شاخص برای فرار ماده شیمیایی از آب می‌باشد.

Koc شاخصی است که تعیین کننده پتانسیل ماده شیمیایی برای متصل شدن به کربن آلی در خاک یا ته نشسته‌ها می‌باشد.

Kow برای تخمین پتانسیل یک ترکیب شیمیایی آلی برای حرکت از آب به چربی می‌باشد. و در ارتباط با تغلیظ زیستی در ارگانیسم‌های آبی است. بعضی از خصوصیات انتقال و انتشار ۱۷ ترکیب PAHs که قبلاً ذکر شد (مثلثابت قانون هنری، مقادیر Koc و Kow) در ارتباط با وزن مولکولی آنها می‌باشد. این خصوصیات با گروه بندی این ترکیبات PAHs بشرح زیر است.

- ترکیبات با وزن مولکولی پایین (۱۷۸ g/mol - ۱۵۲) شامل آسفالتین، آسنفتالین، آنتراسین، فلئورن و فنانتین.

- ترکیبات با وزن مولکولی متوسط (۲۰۲ g/mol) فلئورانتن و پیرین.

- ترکیبات با وزن مولکولی بالا (۲۲۸-۲۷۸) بنزو (آ) آنتراسین، بنزو (ب) فلورانتین، بنزو (ج) فلورانتین، بنزو (ک) فلئورانتن، بنزو (سی، اچ، جی) پیریلین و بنزو (آ) پیرین، بنزو (ای) پیرین، کریزین، دی بنزو (آ و اچ) آنتراسین، ایندول (۱، ۲، ۳ - دی و سی) سپرین (۴ و ۱)

بعنوان مثال Frey - Hatter و Travis (۱۹۹۱) دریافته‌اند که حلالیت کم، فشاربخار پایین و Kow بالای بنزو (a) پیرین باعث انتشار بین خاک (۸۲٪) و ته نشست (۱۷٪) با تقریباً ۱٪ انتشار در آب و کمتر از ۱٪ انتشار در هوا، جامدات معلق و موجودات زنده می‌گردد. (۱)

ترکیبات PAHs در اتمسفر به شکل فاز گاز، یا جذب شده روی ذرات معلق وجود دارند. توزیع فاز PAHs در اتمسفر برای تعیین سرنوشت آن در محیط مهم می‌باشد. چون اختلاف در سرعت واکنش‌های شیمیایی و انتقال بین دو فاز وجود دارد، توزیع فاز برای هر ترکیب PAH به فشار بخار آن

ترکیب، دمای اتمسفر، غلظت PAH، تمایل PAH برای جذب روی ذرات معلق اتمسفر (K_{oc}) و ماهیت و غلظت ذرات بستگی دارد. (۴)

بطور کلی ترکیبات PAHs که دارای ۲ یا سه حلقه هستند (نفتالین، آسنافتین، آسنافتیلین، آنتراسین، فلورورآن، فنانتین) در هوا عمدتاً به شکل فاز بخار وجود دارند.

ترکیبات PAHs که دارای ۴ حلقه می‌باشند (فلورورانتین، پیرین، کریزین، بنزو (آ) آنتراسین) به هر دو شکل فاز بخار و ذرات جامد وجود دارند. و ترکیبات PAHs دارای ۵ حلقه یا تعداد بیشتر، (بنزو (آ) - پیرین بنزو (جی، اچ و آی) پیرلین، بیشتر به شکل فاز جامد (ذره‌ای) دیده می‌شوند. (۴)

نسبت فاز جامد به فاز گاز ترکیبات PAHs در نمونه‌های هوای جمع‌آوری شده در Antwerp بلژیک، برای آنتراسین ۰/۰۳ و برای پیرین ۰/۴۹، برای مجموع بنزو (آ) آنتراسین و کریزین ۳/۱۵، برای مجموع بنزو (آ) فلورورانتین و بنزو (آ) فلورورانتین ۱۱/۵ بوده است. (۵)

انتقال PAHs از آب به اتمسفر از طریق فرار شدن (Volatilization) به ثابت قانون هنری (Hs) این ترکیبات، بستگی دارد.

ترکیبات PAHs با وزن مولکولی پائین دارای ثابت قانون هنری در محدوده 10^{-3} - 10^{-5} atm-m³/mol

هستند. ترکیبات PAHs با وزن مولکولی متوسط دارای ثابت هنری 10^{-6} و ترکیبات PAHs با وزن

مولکولی زیاد دارای مقدار در محدوده 10^{-8} - 10^{-5}

هستند. ترکیباتی که دارای ثابت هنری 10^{-3} تا

10^{-5} هستند به عنوان ترکیبات دارای فراریت قابل توجه هستند. در صورتیکه ترکیباتی که دارای مقدار کمتر از 10^{-5} هستند فراریت آنها از آب با وسعت کمتری صورت می‌گیرد. (۶)

زمان نیمه عمر فراریت بنزو (آ) آنتراسین و بنزو (آ) پیرین (ترکیبات PAHs دارای وزن مولکولی بالا) در آب بیشتر از ۱۰۰ ساعت تخمین زده شده است. (۷)

Southworth و همکاران (۱۹۷۸) اظهار داشته‌اند که ترکیبات PAHs با وزن مولکولی پایین‌تر، اگر شرایط مناسب (حرارت بالا، عمق کم، شدت باد زیاد) باشد، می‌توانند بوسیله فراریت از آب جدا شوند. (۸) بعلاوه حلالیت کم و تمایل به کربن آلی، ترکیبات PAH در سیستم‌های آبی معمولاً به شکل جذب شده روی ذرات دیده می‌شوند. تخمین زده شده است که حدود $\frac{2}{3}$ ترکیبات PAHs در سیستم‌های آبی به شکل ذرات (جامد) و فقط $\frac{1}{3}$ آن به شکل محلول وجود دارد. (۹)

در منابع آبی مثل سواحل، فراریت و جذب روی جامدات معلق و سپس رسوب‌باین جامدات مهمترین فرایند حذف برای ترکیبات PAH با وزن مولکولی متوسط و زیاد است. در صورتیکه فراریت و تجزیه زیستی مهمترین فرایند حذف برای ترکیبات PAH با وزن مولکولی پائین می‌باشد. (۱۰)

Koc یک ماده شیمیایی، شاخصی است که نشان دهنده پتانسیل اتصال به ماده آلی در خاک یا ته‌نشست می‌باشد. مقدار Koc ترکیبات PAH دارای وزن مولکولی پائین در محدوده 10^3-10^4 می‌باشد. این

مقدار نشان دهنده پتانسیل متوسط برای جذب روی کربن آلی در خاک یا ته‌نشست می‌باشد.

ترکیبات PAH دارای وزن مولکولی متوسط دارای مقدار Koc برابر 10^4 هستند، ترکیبات PAH دارای وزن مولکولی بالا دارای مقادیر Koc در محدوده 10^5-10^6 هستند که نشان دهنده تمایل زیادتر و

قوی‌تر برای جذب روی کربن آلی است. (۷)
PAHs در آب‌های زیرزمینی تشخیص داده شده است که در نتیجه انتقال مستقیم آب‌های سطحی آلوده یا از طریق خاک آلوده بوده است. (۱۱)
PAHs می‌تواند در ارگانسیم‌های آبی، ته‌نشست‌ها و غذا تجمع نماید. بطور کلی تمرکز بیولوژیکی برای ترکیبات با وزن مولکولی بالاتر بیشتر از ترکیبات با وزن مولکولی کمتر می‌باشد. (۹)

۳- تجزیه و استحاله ترکیبات PAHs در محیط

۳-۱- هوا

فرآیندهایی که باعث استحاله و تجزیه PAHs در اتمسفر می‌گردد شامل فتولیز و واکنش با NO_x ، N_2O_5 ، ازن، دی‌اکسید گوگرد و پروکسی استیل نیترات می‌باشد. (۴ و ۵)

فرآورده‌های ناشی از واکنش‌های اتمسفری شامل، اکسی، هیدروکسی - نیترو- و هیدروکسی نیترو - PAH می‌باشد. (۴)

اکسیداسیون فتوشیمیایی تعدادی از ترکیبات PAH با تشکیل ترکیبات نیتراته PAH، کونیون‌ها (quinones)، فنل‌ها (phenols) و دی‌هیدرودیول‌ها (dihydrodiols) گزارش شده است. (۱۲)
بعضی از این محصولات تولیدی موتاژن می‌باشد. (۱۳)

واکنش با ازن یا پراکسی استیل نیترات، باعث تولید دیون‌ها (diones) و اکسید با اکسید نیتروژن تولید ترکیبات نیترو و دی نیترو PAHs می‌نماید. همچنین در نتیجه واکنش با دی اکسید گوگرد تولید اسیدهای سولفونیک می‌گردد ترکیبات PAHs دارای محدوده وسیعی از فراریت هستند و بنابراین در اتمسفر بصورت فازهای گازی و ذره‌ای توزیع می‌شوند. اکثر ترکیبات PAHs در اتمسفر به شکل ذرات جامد می‌باشد. (۱)

Vu-Duc و Huynl دو نوع واکنش شیمیایی را توضیح می‌دهند که بنظر می‌رسد روشهای غالب استحالته ترکیبات PAHs باشد:

۱- واکنشهای بین PAHs جذب شده روی سطوح ذرات و گازهای اکسیدکننده نظیر NO_2 ، O_3 و SO_3 که بنظر نمی‌رسد تحت تأثیر اشعه UV قرار گیرند.

۲- اکسیداسیون نوری ترکیبات PAHs که تحت تأثیر اشعه خورشید یا شبیه نور خورشید قرار می‌گیرند و باعث تولید مشتقات اکسید شده‌ای مثل کیونون‌ها (quinones) کتون‌ها یا اسیدها می‌شود. Kamens و همکاران (۱۹۸۶) اظهار نمودند که حتی در هوای بسیار آلوده، فتولیز مهم‌ترین عامل در تجزیه ترکیبات PAHs جذب شده روی ذرات در اتمسفر می‌باشد. که بدنبال آن با NO_2 ، N_2O_5 و HNO_3 واکنش می‌نمایند. (۱۴).

NRC (۱۹۸۳) اظهار می‌دارد که ترکیبات جذب شده روی ذرات دوده نسبت به ترکیبات خالص در مقابل واکنشهای فتوشیمیایی مقاومتر می‌باشند. (۵)

Crossley, Bulter (۱۹۸۱) زمان نیمه عمر برای تجزیه بعضی از ترکیبات PAH که روی ذرات دوده جذب شده و در تماس با نور خورشید و هوای حاوی اکسید

نیترژن برابر ۱۰ ppm بوده اند را به صورت زیر اندازه گیری نموده اند. بنزو (آ) پیرین ۷ روز، بنزو (جی، اچ، آی) پیرین ۸ روز، بنزو (آ) آنتراسین ۱۱ روز، پیرین ۱۴ روز، کریزین ۲۶ روز، فلوتورانتین ۲۷ روز و فنانتین ۳۰ روز. (۱۵)

بعضی از مطالعات برای بررسی واکنش PAHs با ازن در هوا انجام شده است. Back و همکاران (۱۹۹۱) دریافتند که اکسیداسیون ترکیبات PAH روی سطح ذرات بوسیله ازن راه مهمی جهت حذف آنها از اتمسفر می باشد. زمان نیمه عمر برای PAHs تحت شرایط آزمایشگاهی، با استفاده از هوای حاوی غلظت ثابتی از ازن (۰/۰۵ ppm) مورد بررسی قرار گرفت. زمان نیمه عمر برای بنزو (آ) پیرین برابر ۳ ساعت، برای پیرین معادل ۱۲ ساعت و برای فلوتورانتین برابر ۶ روز بدست آمد. (۴)

۳-۳- آب

مهمترین فرآیندهای دخیل در تجزیه PAHs در آب، اکسیداسیون نوری، اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه زیستی بوسیله میکروارگانیسم های آبی می باشد. (۱۶)

هیدرولیز به عنوان یک فرایند مهم تجزیه برای ترکیبات PAHs در نظر گرفته می شود. (۱۷)

دخیل بودن هر کدام از فرآیندها برای تجزیه کلی ترکیبات PAHs بستگی زیادی به دما، عمق، وضعیت آلودگی، میزان جریان و میزان اکسیژن آب خواهد داشت. در نتیجه فرایندی که ممکن است برای تجزیه یک ترکیب خاص PAHs در یک آب سطحی غالب باشد، در آب سطحی دیگر با کیفیت متفاوت ممکن است همان فرآیند غالب نباشد. (۱)

سرعت و وسعت تجزیه نوری ترکیبات PAHs بسیار متفاوت می‌باشد. متأسفانه ارتباط سرعت فتولیز با ساختار ترکیبات PAHs به سادگی امکان‌پذیر نمی‌باشد، برای مثال سرعت فتولیز آبی، نفتالین با دو حلقه بنزن بسیار کندتر از آنتراسن با سه حلقه بنزن می‌باشد. (۱)

بر اساس اطلاعات زمان نیمه عمر، فتولیز در آب فرآیند مهمی برای تعیین سرنوشت آسنتن، آسنتالین، آنتراسن، پیرین، بنزو (آ) پیرین، بنزو (آ) آنتراسن می‌باشد. (۱)

نتیجه مطالعه‌ای که توسط Kondo و Nagata (۱۹۷۷) گزارش شده است نشان می‌دهد که آنتراسن، فنانتین، و بنزو (آ) آنتراسن به تجزیه نوری حساس و بنزو (آ) پیرین، کریزین، فلورین و پیرین مقاوم به تجزیه نوری بوده‌اند. (۱۸)

در اکسیداسیون نوری ترکیبات PAH معمولترین واکنش‌ها منجر به تشکیل پراکسیدها (peroxides) کیونون‌ها (quinones) و دیون‌ها (diones) می‌گردد. (۱۹) مهمترین محصولات که از واکنش‌های نوری آنتراسن، فنانتین و بنزو (آ) آنتراسن شکل می‌گیرد، شامل ۹- آنتراکیونون، ۱۰- فنانتراکیونون و ۷ و ۱۲- بنزو (a) آنتراکیونون می‌باشد. (۱)

PAHs در آب می‌تواند توسط کلرزنی و ازن زنی بطور شیمیائی اکسید گردند. تجزیه PAHs با راندمان بالا توسط کلرزنی بوسیله Harrison و همکاران گزارش شده است. (۲۰) پیرین بعنوان ترکیب PAH هم در شرایط آزمایشگاهی و هم در تصفیه خانه فاضلاب و آب سریعترین تجزیه را داشته است. همچنین بنزو (آ) آنتراسن و بنزو (آ) پیرین و پیریلین با درجه بالایی تجزیه

شده اند، تجزیه ایندو (۳، ۲، ۱- سی و دی) پیرین و بنزو (جی، اچ، آی) پیرین، در حد متوسط و بنزو (ک) فلورانتن و فلورانتین بسیار کندتر بوده است. ترکیباتی که به عنوان محصولات جانبی کلرزنی در رابطه با PAH تولید می‌شود کاملاً شناخته شده نمی‌باشد. (Oyler (۲۶) و همکاران (۱۹۷۸) ترکیبات جانبی ناشی از کلرزنی PAHs را شامل آنتراکینون، یک ترکیب کلروهیدرین فلوتورانتین و مشتقات مونوکلرو فلورورین، متیل فنانتین و ۱- متیل نفتالین گزارش نموده است. (۲۱)

Mori و همکاران (۱۹۹۳) دریافته‌اند که تصفیه محلول حاوی بنزو (a) آنتراسین با کلر در حضور و عدم حضور یون برماید، ترکیبات هالوژنه متفاوتی را تولید می‌نماید. (۲۲) محصول مهم ترکیب اکسیژینه بنزو (آ) پیرین و ۷ و ۱۲- دیون بود. واکنش اکسیداسیون بنزو (آ) پیرین با کلر در آب با حضور یون برماید تسریع می‌شود. معمولاً از زنی آب راندمان کمتر و سرعت کندتری در تجزیه PAHs نسبت به کلرزنی دارد. (۱۶)

بطور کلی، ترکیبات PAHs می‌توانند بطور قابل توجهی توسط میکروارگانیسم‌ها تحت شرایط هوازی در آب تجزیه شوند.

اما تحت شرایط کمبود اکسیژن (anoxic) تجزیه بسیار کند انجام خواهد شد. (۱۹) غلظت‌های اکسیژن محلول بیشتر از ۰/۷ mg/l برای تجزیه زیستی کافی می‌باشد. (۲۳)

همچنین وجود حداقل غلظت PAHs برای انجام تجزیه زیستی لازم می‌باشد. حداقل غلظت کل PAHs که در کمتر از آن تجزیه زیستی ممکن است متوقف گردد، $\mu\text{g/l}$ ۳۰-۷۰ می‌باشد. (۲۳)

بعضی از عوامل دیگر که باعث افزایش سرعت تجزیه زیستی PAHs می‌گردد دمایی بالاتر آب (تابستان در مقابل زمستان) و حضور میکروارگانیسم‌های خوگرفته به این ترکیبات می‌باشد. (۲۴)

بعضی از ترکیبات PAHs بطور جزئی یا کامل توسط بعضی از گونه‌های باکتریها و قارچ‌های آب تجزیه شده‌اند. مسیر تجزیه توسط باکتریها شامل سیس - دی هیدرولیزیس و اکسیداسیون بیشتر به دی هیدروکسی می‌باشد. در قارچ‌ها (که برخلاف باکتریها دارای آنزیم Cytochrome P-450 می‌باشند) دی هیدرودیول - ترانس شکل می‌گیرد. (۲۴)

مشاهده شده است که آگها بنزو (آ) پیرین را به اکسیدها، پراکسیدها و دی هیدرودیول‌ها تجزیه می‌نمایند. (۲۵ و ۲۶)

میکروارگانیسم‌ها در نمونه‌های آب زیرزمینی ذخیره شده، ترکیبات آنتراسین و آسنتالین را در عرض ۳ روز تجزیه نموده‌اند. (۲۷) این واکنش در شرایط هوایی انجام شده است. در صورتیکه هیچ گونه تجزیه‌ای بر روی این ترکیبات در شرایط غیرهوازی در سفره آبدار زیرزمینی که نمونه‌ای از آب آن برداشت شده بودند اتفاق نیفتاد.

اطلاعات در رابطه با تجزیه ترکیبات PAHs توسط قارچ‌ها در مقایسه با اطلاعات موجود در مورد باکتریها، محدود می‌باشد. اما گزارش شده است که قارچ *cunninghamella elegans* قادر به متابولیزه کردن نفتالین آنتراسین، بنزو (آ) پیرین و فلورین می‌باشد. (۲۸ و ۲۹)

متابولیسم میکروبی مهم‌ترین فرایند تجزیه PAHs در محیط‌های خاک می‌باشد. فتولیز، هیدرولیز و اکسیداسیون بعنوان فرآیندهای مهم در تجزیه PAHs در خاک در نظر گرفته می‌شوند. (۳۰)

سرعت و وسعت تجزیه زیستی ترکیبات PAHs در خاک تحت تأثیر عوامل محیطی قرار می‌گیرد: محتوای کربن آلی، ساختار و اندازه ذرات خاک‌ها، خصوصیات جمعیت میکروبی، وجود آلاینده‌هایی مثل فلزات و سیانایدها (که برای میکروارگانیسم‌ها سمیت دارند) و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات PAHs از جمله این عوامل می‌باشد. (۳۱)

بر اساس مطالعات تجربی، زمان نیمه عمر تخمینی ترکیبات PAH در خاک برحسب روز، نفتالین ۲/۲-۲/۱، آنتراسین ۱۳۴-۵۰، فنانتین ۳۵-۱۶، فلوتوران‌تین ۳۷۷-۲۶۸، پیرین ۲۶۰-۱۹۹، کریزین ۳۸۷-۳۷۱، بنزو(آ) آنتراسین ۲۶۱-۱۶۲، بنزو(ب) فلوتوران‌تین ۲۹۴-۲۱۱، بنزو(آ) پیرین ۳۰۹-۲۲۹، بنزو(آ) آنتراسین ۴۲۰-۳۶۱، بنزو(آ) پیرین ۳۶۱-۲۳۲ و (۲، ۱ و ۳ و سی و دی) ایندنیول پیرین (۲۸۹-۲۸۸ روز اندازه‌گیری شده است). (۳۲)

گرچه اختلافاتی در مقادیر زمان نیمه عمر تجزیه زیستی در مطالعات مختلف وجود دارد ولی نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که زمان نیمه عمر تجزیه زیستی ترکیبات PAH با حلقه‌های بیشتر از سه عدد، بطور قابل ملاحظه‌ای طولانی‌تر می‌باشد. (بزرگتر از ۲۰ روز تا صدها روز). فاکتورهای محیطی که ممکن است بر تجزیه ترکیبات PAHs در خاک تأثیرگذار باشد شامل دما، pH، غلظت اکسیژن، غلظت‌های PAHs، سابقه آلودگی خاک، نوع خاک، رطوبت، مواد مغذی، و

دیگراجزائی است که بعنوان مواد غذائی
(سوبسترا) به تجزیه کمک می‌نمایند. (۳۰)

اندازه و ترکیب جمعیت میکروبی نیز به نوبه
خود تحت تأثیر این عوامل قرار می‌گیرد. برای مثال
در خاکهای با pH پایین، قارچ‌ها بر باکتریها
غلبه دارند و بنابراین کنترل تجزیه میکروبی را
بعهدده دارند.

گرچه مسیر تجزیه میکروبی برای آنتراسین،
بنزو(آ) پیرین و فنانتین بخوبی شناخته شده
است. ولی برای ترکیبات دیگر PAHs ناشناخته
می‌باشد. (۳۰)

۴- اثرات بهداشتی ترکیبات PAHs

۴-۱- اثرات بر حیوانات آزمایشگاهی و بر بافتهای خارج از بدن موجود زنده ۴-۱-۱- اثرات سمیت شناسی

اثرات خونی مضر بعد از در تماس قرار گرفتن حیوانات از طریق خوراکی در غلظتهای بالای PAHs مشاهده شده است. کم خونی آپلاستیک، کم شدن غیرعادی تمام عناصر سلولی خون (پانسیتوپنی)، کاهش شدید گویچه های سفید خون، اثرات شدید بر مغز استخوان و تخریب کامل سلولهای خون ساز. درموش بعد از در تماس قرار گرفتن با بنزا (آ) پیرین مشاهده شده است. (۳۷)

آزمایشهای خارج از بدن نشان دهنده اثرات سمیت سلولی (سیتوتوکسیسیتی) بنزا (آ) پیرین و دیگر ترکیبات PAHs برای سلولهای ریه انسان و حیوان می باشد. هیپرپلازی^۱ شدید و دیگر اثرات شبیه به تغییرات پیش از ایجاد تومور، در موجود زنده بعد از در تماس قرار گرفتن با ترکیبات PAH مشاهده شده است. تغییرات مشابه سیتوکنتیکی و مرفولوژیکی در ریه موشهای صحرایی F344 که در تماس تنفسی با بنزا (آ) (7 mg/m^3) جذب شده بر روی ذرات اکسید گالیوم (22 mg/m^3) و دی اکسید گوگرد (ppm) به مدت ۲ ساعت در روز و برای ۹ روز قرار گرفته بودند گزارش شده است. تکثیر سلولی در ناحیه حبابهای ریوی و افزایش حجم حبابها و سلولهای انتهایی برونشی در گروه در معرض بنزو (آ) پیرین مشاهده شده است. (۳۸)

بیضه ها و تخمدانها نیز حاوی سلولهای تکثیرشونده سریع بودند و بنابراین باید بعنوان

¹ افزایش حجم بافت یا عضو در نتیجه ایجاد و رشد Hyperplasia¹
یاخته های جدید

بافت‌هایی که توسط ترکیبات PAHs صدمه می‌بینند در نظر گرفته شوند. اطلاعات مربوط به سمیت بر باروری و تولید مثل کم است و این اطلاعات فقط بر ترکیب بنزو (a) پیرین استوار است. بنزو (a) پیرین بر عملکرد باروری موش‌های صحرایی باردار تأثیر گذاشته است. این تأثیر نیز افزایش قابل توجه تعداد جنین‌های ناقص و کاهش وزن جنین می‌باشد. کاهش وزن رحم نیز مشاهده شده است. (۳۸)

در موش‌های ماده، تزریق داخل صفاقی بنزو (آ) پیرین باعث کاهش تعداد اجسام زرد می‌گردد که این نشان دهنده اثرات کوتاه مدت بر رشد فولیکول، تخمک گذاری یا ناباروری زودگذر می‌باشد. (۳۹)

همچنین در تماس قرار دادن رحم به بنزو (آ) پیرین چندین اثر جدی در باروری موش‌ها تولید کرده است. مثل تحلیل رفتن بیضه‌ها و تومورهای سلولی و نقص سیستم ایمنی. (۴۰)

بعضی از ترکیبات PAHs دارای اثرات سرکوبگر ایمنی بدن در موش‌ها هستند اطلاعاتی در زمینه ارتباط این اثر با ایجاد سرطان وجود دارد. براساس مطالعات اپیدمیولوژیکی، اظهار شده است که چندین عامل، در رابطه با افزایش خطر ابتلا به سرطان در ارتباط با افزایش خطر آتروسکلروزیس وجود دارد. مشاهده شده است که ترکیبات PAHs شامل دی بنز (آ، اچ) آنتراسین، دی بنز (آ، سی) آنتراسین، ۷ و ۱۲- دی متیل بنز (آ) آنتراسین و بنز (آ) پیرین باعث شروع کننده یا تشدیدکننده تشکیل پلاک آترواسکلروتیک در جوجه، کبوتر و موش شده است. (۴۱)

۲-۱-۴- اثرات سرطان زائي

بسياري از تركيبات PAHs قادر به توليد تومور در حيوانات آزمايشگاهي هستند. ساليان متمادي است كه بنزو (آ) پيرين بعنوان يك تركيب نمونه در آزمايشات مربوط به سرطان زائي اين تركيبات مورد استفاده قرار مي گيرد. درمواجهه دهاني بنزو (آ) پيرين و ديگر تركيبات PAHs، ايجاد تومور در معده، كبد، ريه ها و غدد پستاني موشهاي صحراني نموده اند. بنظر مي رسد موشهاي تازه متولد شده در برابر عمل سرطان زا تركيبات PAHs بسيار حساستر مي باشند. بعد از تزريق داخل صفاقي و زيرجلدي بنزو (آ) پيرين و ديگر تركيبات PAHs در ۱۵ روز اول زندگي، تومورهاي كبدي و ريوي در عرض مدت ۶ ماه ايجاد شد. بعلاوه، تركيبات نيترو PAHs توليد لوكاميا و تومور در غدد پستاني و كولون مي نمايند. (۴۲)

بعد از تنفس طولاني مدت بنزو (آ) پيرين در غلظت 10 mg/m^3 سرطان دستگاه تنفسي در ۳۵٪ از هامسترهاي طلايي اتفاق افتاده است. بعلاوه تعدادي تومور در دستگاه گوارش دیده شده است.

۳-۱-۴- اثرات موتاژني

نشان داده شده است تعداد زيادي از تركيبات PAHs و نيترو PAH همچنين تعدادي از انتشارهاي حاوي اين تركيبات داراي اثرات ژئوتوكسي تي و موتاژني در ارزيابي هاي داخل بدن موجود زنده و خارج بدن موجود زنده مي باشند. (۴۳)

آزمائشهاي متعدد با استفاده از گونه هاي مختلف سالمونلا تي في موريوم براي ارزيابي و

فعالیت موتاژنی ترکیبات PAHs انجام شده است و نتایج مثبتی ارائه شده است. (۴۴)

۲-۴- اثرات بر روی انسان

۱-۲-۴- اثرات سمی

بر اساس مطالعات تجربی، قابل توجه‌ترین اثر بهداشتی مورد انتظار، در رابطه با ترکیبات PAHs بخصوص از طریق مواجهه تنفسی افزایش خطر ابتلا به سرطان ریه می‌باشد. (۴۵)

۲-۲-۴- اثرات سرطان زایی

در گذشته، تمیزکننده‌های لوله‌های دودکش و کارگران در تماس با قیر از طریق پوست با مقادیر بالای PAHs در تماس بودند. مدرک کافی جهت ایجاد سرطان پوست در بسیاری از این کارگران وجود دارد که بوسیله ترکیبات PAHs ایجاد شده است. اطلاعات اپیدمیولوژیکی در کارگران کوره‌های ذغال سنگ، کارگران ذغال، گاز و افرادی که در کارخانجات تولید آلومینیوم کار می‌نمایند، مدارک کافی دال بر نقش ترکیبات PAHs در ایجاد سرطان ریه را ارائه می‌دهند. میزان بسیار بالای مرگ و میر ناشی از سرطان ریه در کارگران کوره ذغال سنگ مشخص شده است. افزایش در موارد سرطان ریه، با زمان در معرض بودن کارگران در بالای کوره‌ها ارتباط نزدیک دارد. جایی که غلظت بنزو (آ) پیرین حدود mg/m^3 ۳۰ قابل تشخیص بوده است. (۲ و ۱ و ۴۵)

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) نتیجه‌گیری نموده است که خطر ابتلا به سرطان از طریق تماس با انتشارهای کوره‌ها، بر اساس مطالعات گسترده بر کارگران کوره‌های ذغال در پنسیلوانیا وجود دارد. WHO این خطر را در

راهنمائي كيفيت هوا براي اروپا در سال ۱۹۸۷
مورد پذيرش قرار داده است. (۴۶)

۵- ترکیبات PAHs در آب

۵-۱- آبهای سطحی

PAHs عمدتاً از طریق فروریزه‌های اتمسفری، روان آبهای شهری، پس آبهای شهری، پس آبهای صنعتی و نشیت و ریخت و پایش روغن در محیط وارد منابع آبهای سطحی می‌گردد. فروریزه‌های اتمسفری شامل ذرات خشک و مرطوب و بخارات می‌باشند. ترکیبات PAHs بعنوان ترکیبات آلی نیمه فرار، به هر دو شکل ذرات و گاز در هوا وجود دارند. این ترکیبات به هر دو شکل از اتمسفر عمدتاً توسط نزولات جوی شسته شده و رسوب می‌نمایند. (۳)

رسوبات جوی بعنوان مهمترین ورودی ترکیبات PAHs به آبهای سطحی تلقی می‌شود. تخمین زده شده است که ۸۰-۱۰ درصد ترکیبات PAHs ورودی به اقیانوس‌های جهان از طریق منابع اتمسفری می‌باشد. (۲) کل PAHs اتمسفری ورودی به دریای مدیترانه در حدود ۷۰-۳۵ تن در سال با متوسط ۴۷/۵ تن در سال تخمین زده می‌شود. (۳)

مقدار قابل توجهی از ترکیبات PAHs از طریق مجاری فاضلاب و از طریق روان آبهای سطحی به آبهای سطحی وارد می‌شود. روان آبهای سطحی شامل سیلابهای جمع‌آوری شده از مناطق با نفوذپذیری کم مثل جاده‌ها، خیابانها، پارکینگهای سنگفرش شده، پشت بامها، پیاده‌روها و مناطق نفوذپذیر مثل باغها، پارکها، محلهای سنگفرش نشده یا آسفالت نشده می‌باشد. روان آبهای شهری حاوی ترکیبات PAHs ناشی از رسوب روی سطوح، و همچنین ترکیبات PAHs ناشی از قطرات بنزین و روغن، فرآورده‌های خروجی از اگزوز اتومبیلها، ذرات لاستیک و قیر ناشی از سطح جاده‌ها می‌باشد. (۳۳) غلظت‌های بالاتر ترکیبات PAHs در روان آبهای شهری در خلال فصل پاییز و زمستان مشاهده شده است. چون

تردد وسایط نقلیه، بیشتر و استفاده از سیستم‌های حرارتی افزایش می‌یابد. (۳۳)

روغن خام حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات PAH می‌باشد و غلظت نسبی هر ترکیب بستگی زیادی به نوع و منشأ روغن دارد.

همچنین مقادیر متفاوتی از ترکیبات PAHs در محصولات نفتی پالایش شده وجود دارد. تخمین زده می‌شود که کارخانجات پالایش نفت و پتروشیمی سالانه حدود ۲۰۰۰۰۰ تن فرآورده‌های نفتی و روغن خام به اقیانوس‌های جهان وارد می‌نمایند. گرچه مقادیر ورودی این ترکیبات به آب‌های شیرین دقیقاً مشخص نمی‌باشد ولی چند گزارش در رابطه با دخیل بودن پس‌آب پالایشگاه‌ها در آلودگی دریاها و رودخانه‌ها به ترکیبات PAHs وجود دارد. منبع دیگر ترکیبات PAHs در آب‌های سطحی، پس‌آب‌های صنعتی می‌باشد. صنایع ساخت مواد شیمیایی خاص (حلال‌ها، روان‌کننده‌ها، رنگ‌ها، حشره‌کش‌ها و غیره) که ترکیبات PAHs با وزن پایین‌تر مثل نفتالین، آس-نفتالین، فلوئ-ورین و فن-انترین را مورد استفاده قرار می‌دهند، پس‌آب‌های با غلظت‌های بالاتر ترکیبات PAHs تولید می‌نمایند. (۳)

بطور کلی صنایعی که از روغن یا زغال سنگ بعنوان مواد اولیه یا سوخت استفاده می‌نمایند پس‌آب‌های حاوی غلظت‌های بالای PAHs تولید می‌نمایند. (۳) همچنین در فاضلاب کارخانجات لاستیک‌سازی، بعلاوه استفاده از کربن سیاه بعنوان عامل استحکام دهنده لاستیک، ترکیبات PAHs وجود دارد.

از بین ۳۵ نوع پساب صنعتی که مورد آزمایش قرار گرفته است صنایعی که در پساب آنها ترکیبات PAHs بالاتر و با تکرار بیشتری مشاهده

شده است صنایع تولید ترکیبات آلی و پلاستیک‌ها و صنایع تولید آهن و فولاد بوده است. (۳۴)

فاضلاب‌های شهری منابع دیگر ترکیبات PAHs در آب‌های سطحی می‌باشند. غلظت کلی ترکیبات PAHs در فاضلاب شهری خام، بسیار متفاوت می‌باشد، که این مسئله به جمع‌آوری و تصفیه مشترک فاضلاب‌های صنعتی با فاضلاب شهری بستگی دارد. فاضلاب‌های تصفیه شده اغلب حاوی ترکیبات PAHs در غلظت‌های بسیار کمتری هستند که این مسئله بخاطر حذف توسط جذب روی ذرات، تجزیه بیولوژیکی و فراریت این ترکیبات می‌باشد. (۳) گرچه منابع خاصی بعنوان منابع مسئول در ورود و حضور ترکیبات PAHs در آب‌های سطحی شناخته می‌شوند ولی سهم هر یک ممکن است دقیقاً مشخص نباشد.

حلالیت ترکیبات PAHs در آب پائین است و این حلالیت معمولاً با افزایش وزن‌مولکولی کاهش می‌یابد. بخاطر ماهیت هیدروفیلیکی ($\log K_{ow}=3-8$) غلظت‌های PAHs به شکل محلول در آب خیلی پایین است. از طرف دیگر ترکیبات PAHs بسادگی با ذرات در آب درگیر شده و سرانجام در ته نشستها رسوب می‌نمایند. (۳)

غلظت ترکیبات PAHs در ته نشست رودخانه‌ها اغلب بسیار بالاتر از آب رودخانه می‌باشد.

۲-۵- آبهای زیرزمینی

ترکیبات PAHs در آب زیرزمینی از آبهای سطحی آلوده، زه آبهای ناشی از آبیاری در کشاورزی، نشت از محل‌های دفع مواد زائد جامد یا خاک‌های آلوده منشأ می‌گیرد. اما حرکت و انتقال ترکیبات PAHs در خاک حتی مکانیسم‌های نفوذ به آبهای زیرزمینی بدرستی شناخته شده نمی‌باشد. (۳۵)

آبهاي زیرزميني وقتي از درون خاک عبور مي‌نمايد بطور طبيعي فیلترمي‌گردند همچنين ترکیبات PAHs بخوبي جذب مواد آلي خاک مي‌گردند. غلظت ترکیبات PAHs سرطان زا، در آبهاي زیرزميني آمريکا بين 0.2 ng/l تا $6/9 \text{ ng/l}$ گزارش شده است. در صورتیکه غلظت در آبهاي سطحي بين $0/1$ تا 800 ng/l بوده است و در اغلب اوقات بين 2 تا 50 ng/l اندازه‌گيري شده است. (۳)

بهرحال گزارش شده است که غلظت ترکیبات PAH در نزديکي آبهاي زیرزميني کم عمق بعد از يك دوره بارندگي افزايش نشان مي‌دهد که اين نشان دهنده آن است که امکان انتقال سريع آب باران به آب زیرزميني وجود دارد.

۳-۵- آب آشاميدني

وجود ترکیبات PAHs در آب آشاميدني ممکن است بخاطر استفاده از آبهاي سطحي يا زیرزميني به عنوان منبع آب خام يا به خاطر استفاده از لوله‌هاي باپوشش قيراندود در سيستم‌هاي تأمين آب باشد. گزارش شده است که سطوح بالاتري از ترکیبات PAHs در آب آشاميدني از منابعي مثل تصفيه خانه‌هاي آب و حوضچه‌هاي جمع‌آوري آب باران را بايد انتظار داشت. (۳۶)

در کلرزي آب آشاميدني، مشاهده شده است که اين گندزدايي ممکن است به‌تشکيل ترکیبات کلره يا اکسيژينه PAHs منجر شود که اين ترکیبات سميت بيشتري نسبت به PAHs دارند.

در بين ترکیبات آلي متعددي که در نمونه‌هاي آب آشاميدني تشخيص داده شده است. وجود PAHs بوسيله بسياري از محققين گزارش شده است.

(۳)

۴-۵- کانترویل بهداشتی ترکیبات PAHs در آب

آشامیدنی

به دلیل سمیت ترکیبات PAHs و سرطان‌زایی بعضی از این ترکیبات مثل بنزو (آ) پیرین سازمان‌های ذیصلاح رهنمودهای متعددی را جهت غلظت مجاز این ترکیبات در آب آشامیدنی ارائه نموده‌اند.

سازمان جهانی بهداشت WHO، میزان مجاز برای مجموع این ترکیبات در آب آشامیدنی را براساس ۶ ترکیب شاخص فلورانتن، بنزو (آ) پیرین، بنزن (جی، اچ، آی) پیرین، بنزنو (ب) فلورانتن، بنزنو (ک) فلورانتن و ایندو [۱، ۲، ۳، سی و دی] پیرین ۰/۲ میکروگرم در لیتر و برای بنزنو (آ) پیرین، بخاطر اثر سرطان‌زایی، برابر ۰/۱ میکروگرم در لیتر عنوان نموده است.

دستورالعمل EEC/۷۷۸/۸۰ اروپا، میزان ماکزیم ترکیبات PAHs در آب آشامیدنی را ۰/۲ میکروگرم در لیتر عنوان کرده است. بسته به فرایند تصفیه آبهای سطحی، میزان حداکثر مجموع این ترکیبات در آبهای سطحی می‌تواند به ۱ میکروگرم در لیتر برسد. غیر از بنزنو (آ) پیرین، معمولاً داده‌های کافی جهت بدست آوردن رهنمودهایی برای سایر ترکیبات وجود ندارد.

جهت کنترل ترکیبات PAHs در آب آشامیدنی، بهترین اقدام جلوگیری از ورود این ترکیبات به منابع آب می‌باشد. که در این رابطه اقدامات زیر توصیه می‌شود.

- ۱- جلوگیری از ریخت و پاش روغن، بنزنی، قیر و بطور کلی فرآورده‌های نفتی در محیط
- ۲- اعمال مدیریت صحیح بر جمع‌آوری و تصفیه پس‌آبهای حاوی این ترکیبات مخصوص صنایعی که از روغن یا زغال سنگ بعنوان مواد اولیه یا سوخت

استفاده می‌نمایند، کارخانجات لاستیک‌سازی، پالایش نفت و پتروشیمی، صنایع شیمیایی خاص مثل تولید حلال‌ها، روان‌کننده‌ها، رنگ، حشره‌کش، صنایع تولید پلاستیک، آهن، فولاد و غیره. و در نظر گرفتن و اعمال استانداردهائی جهت تخلیه پس آب حاوی این ترکیبات به محیط‌های آبی

۳- جلوگیری از آلودگی آب با ترکیبات PAHs در طی تصفیه و توزیع آب

۴- سازمان بهداشت جهانی، اعلام نموده است که استفاده از مواد قیری و مصالح مشابه در پوشش داخلی و خارجی لوله‌ها و مخازن نگهداری آب باید متوقف گردد.

۵- اعمال تصفیه آب جهت دستیابی به حداقل مقدار توصیه شده برای کدورت، اطمینان خواهد داد که مقادیر PAHs نیز به حداقل میزان خود کاهش می‌یابد.

۶- مقادیر ترکیبات PAHs در آب آشامیدنی باید به طور منظم پایش شود. این کار باید به منظور تعیین مقادیر زمینه‌ای صورت پذیرد تا در مقایسه با هرگونه تغییر احتمالی، وضعیت مورد ارزیابی قرار گرفته و بتوان اقدامات اصلاحی لازم را انجام داد. جهت پایش مقادیر PAHs استفاده از چند ترکیب خاص به عنوان شاخص برای گروه مزبور به طور عمومی توصیه شده است.

۷- در موقعیتهائی که آلودگی آب آشامیدنی با ترکیبات PAHs صورت می‌پذیرد، ترکیبات خاص موجود و منبع آلودگی باید مشخص شود، زیرا پتانسیل سرطان‌زائی ترکیبات PAHs با هم متفاوت می‌باشد.

۵-۵-۵- روش آزمایش ترکیبات PAHs در آب

تعدادی از تکنیک‌های آزمایشگاهی برای تعیین ترکیبات PAHs در نمونه‌های مربوط به محیط‌های پیچیده توسعه یافته است. مشکلات مهم در رابطه با آزمایش این ترکیبات، نمونه‌برداری، ذخیره سازی (از دست رفتن بخاطر ذخیره‌سازی)، نیاز به تغلیظ سازی قبل از آزمایش و احتمالاً پاکسازی (Cleanup) نمونه و همچنین نیاز به دقت بسیار بالا در روش‌های جداسازی و انتخاب روش تشخیصی باشد.

روش‌های آزمایشگاهی قابل اعتماد، نیازمند روش با جزئیات معتبر و ارزیابی دقیق و با راندمان می‌باشد. به منظور تعیین صحت از نظر کمیت و دقت روش، برای هر آزمایش، لازم است خطاهای اتفاقی و سیستماتیک از نظر آماری تخمین زده شود. بعلاوه نمونه برداری و تهیه نمونه باید برای هر روش آزمایش بطور مجزا مورد توجه قرار گیرد. امروزه آزمایش آب‌های طبیعی برای تعیین ترکیبات PAHs و دیگر مواد آلی آلوده کننده جزئی (micropollutants) تا حد استاندارد‌های بالایی توسعه یافته است. معه‌ذا، پیچیدگی نمونه‌ها و غلظت‌های پائین اجزاء مورد آزمایش، روش‌های دقیق، قابل اعتماد و در عین حال اقتصادی را می‌طلبد. این بخش مروری خلاصه بر روش‌های معمول مورد استفاده برای تعیین مقدار ترکیبات PAHs در آب‌های طبیعی است.

۵-۵-۵-۱- نمونه‌برداری و ذخیره سازی

اولین مرحله در اندازه‌گیری ترکیبات PAHs شامل بدست آوردن نمونه‌هایی است که نمایانگر واقعی آب مورد آزمایش و نگهداری مناسب نمونه قبل از

آزمایش‌باشد. ماهیت نمونه آب تأثیر مهمی بر استراتژی نمونه‌برداری دارد. آبهای آشامیدنی معمولاً دارای جامدات معلق پائینی هستند و بنابراین نمونه‌برداری بطور مستقیم و مناسب صورت می‌گیرد. در صورتیکه آب، رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و آبهای ساحلی از نظر زمانی و مکانی غیریکنواخت می‌باشند. روش نمونه‌برداری باید بنحوی باشد که تغییرات مورد انتظار را مورد توجه قرار داده باشد. (۳)

ظروف نمونه‌برداری که معمولاً پیشنهاد می‌شود، شیشه‌های بروسیلیکات، فولاد ضد زنگ و PTFE می‌باشد. ظروف شیشه‌ای بروسیلیکات زردرنگ با درب با پوشش PTFE معمولاً برای نمونه‌برداری و اغلب برای حمل و نقل نمونه حاوی ترکیبات آلی پیشنهاد می‌شوند، چون ۱- پلاستیک‌ها، مثل پلی اتیلن یا پروپیلن ممکن است مواد پلاستیکی مانند استرهای فتالات را به داخل نمونه نشت دهند و در آزمایش ایجاد اختلال نمایند. ۲- بسیاری از پلاستیک‌ها به ترکیبات فرار نفوذپذیر هستند که این مسئله منجر به از دست رفتن در خلال حمل و ذخیره سازی می‌گردد. ۳- سطح پلاستیک‌ها باعث تسهیل در رشد و تشکیل کلنی توسط میکروبه‌ها می‌گردد. این امر باعث تجزیه بعضی از ترکیبات آلی می‌شود.

اکثر موادی که در ساخت ظروف بکار می‌رود ترکیبات آلی را جذب می‌نمایند. بنابراین توجه خاص باید در رابطه با ساختار هر وسیله نمونه‌برداری معطوف گردد. (۳)

چندین روش برای تمیز نمودن وسایل و تجهیزات برای به حداقل رساندن آلودگی نمونه‌ها موجود می‌باشد. بدیهی است که برای آزمایش‌های

ترکیبات آلی جزئی، مثل ترکیبات PAHs، در آب‌های طبیعی تمیز نمودن ظروف باید با دقت‌زادی انجام گیرد. اغلب علاوه بر شستشوی تجهیزات و وسایل شیشه‌ای با آب و مواد پاک‌کننده شستشو با استون و هگزان برای حذف ترکیبات قطبی و غیرقطبی نیز باید مدنظر قرار گیرد. بعنوان گزینه دیگر، وسایل شیشه‌ای بروسیلیکات ممکن است تا دمایی 40°C به مدت ۱ ساعت حرارت داده شوند. (۴۷)

در ارتباط با ذخیره سازی، نمونه‌ها باید در دمایی 4°C برای مدت حداکثر ۷ روز نگهداری شوند. (۳)

۲-۵-۵- استخراج ترکیبات PAHs از نمونه‌های آب

استخراج مایع - مایع^۱ (LLE) و استخراج فاز جامد^۲ (SPE) بیشترین تکنیک‌های مورد استفاده برای بازیابی و تغلیظ اولیه ترکیبات PAHs از نمونه‌های آبی باشد. (۳)

استخراج مایع - مایع دارای مزیت، پائین بودن هزینه‌های تجهیزات است ولی چندان محدودیت نیز وجود دارد. که استفاده از حجم زیادی از حلال‌های نسبتاً سمی و قابل اشتعال در فرآیند استخراج، تشکیل امولسیون، آلودگی از طریق ظروف و ازدست رفتن، طی جذب روی ظروف آزمایشگاهی می‌باشد. حلال استخراج کننده باتوجه به راندمان استخراج و گزینه‌پذیری خنثی بودن و نقطه جوش انتخاب می‌شود. عوامل دیگر که مدنظر قرار می‌گیرد سمیت حلال استخراج

¹ - Liqueed – Liqueed Extraction

² - Solid Phase Extraction

کننده، دانسیته‌نسی دو فاز و تمایل آنها به تشکیل امولسیون می‌باشد. (۴۸)

برطبق استاندارد E-DIN 38407 F18. ترکیبات PAHs بطور مؤثري با روش LLE و با استفاده از n - هگزان (بعنوان حلال استخراج کننده) از نمونه‌هاي آب‌بازيابي می‌گردند. حلال‌هاي ديگر که براي بازيابي ترکیبات PAHs از نمونه‌هاي آب‌مورد استفاده قرار می‌گیرد، بنزن، تولوئن، دي کلرومتان، سیکلوهگزان و... می‌باشند. (۳)

استخراج فاز جامد (SPE) بعنوان تکنیکی است که بطور فزاینده‌اي معروف می‌باشد. که این مسئله بخاطر آن است که برخلاف روش LLE نیازمند حجم‌هاي زياد حلال‌هاي آلي (سمي) نمی‌باشد، زمان آزمایش بطور قابل ملاحظه‌اي کاهش می‌یابد و روش‌هاي در خط (on-line) یا اتوماتیک برای نمونه‌برداري بسادگی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

مزیت ديگر محدوده وسیعی از شرایط استخراج می‌باشد که برای حصول وجداسازی مطلوب و تغلیظ اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. SPE بعنوان يك روش‌تهیه نمونه برای غنی‌سازی جزئی ممکن است مورد استفاده قرار گیرد. SPE ترکیبات مختلف را در نمونه با استفاده از اصول مدرن کروماتوگرافي مایع‌جداسازی می‌نماید. در این فرآیند نمونه روی يك فاز ثابت عبور داده می‌شود و مواد مورد آنالیز، برطبق درجه‌اي که هر ترکیب بر فاز جامد جذب می‌گردد جدامی‌گردد. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا استفاده از روش SPE برای بازيافت ترکیبات PAHs از آب آشامیدني را توصیه نموده است. توصیه شده است کارتریج‌ها با سیلیکا پر شود، که سطح توسط

باندهای شیمیایی اکتا دی دسیل (C₁₈) اصلاح شده است این درحالی است که متیلن کلراید بعنوان حلال جداکننده می‌باشد. روش SPE با نمونه‌های آب زلال بخوبی انجام می‌شود ولی قابلیت کاربرد آن با حضور مواد معلق محدود می‌شود. این امر اغلب نیازمند فیلتراسیون اولیه برای نمونه می‌باشد که در این صورت ممکن است در اثر جذب روی ذرات معلق مقداری ترکیب از دست برود. (۳ و ۴۸)

۳-۵-۵- پاکسازی نمونه استخراج شده

مرحله پاکسازی اغلب قبل از تعیین ترکیبات PAHs در نمونه استخراج شده در زمانیکه نمونه‌ها بطور قابل توجهی آلودگی دارند توصیه می‌شود، گرچه پاکسازی ممکن است برای نمونه‌های نسبتاً تمیز ضروری نباشد. بعلاوه درجه پاکسازی مورد نیاز به گزینش پذیری مرحله تشخیص نهایی بستگی دارد. اغلب روش‌های پاکسازی مورد استفاده، SPE ساده برای فازهای مختلف جاذب می‌باشد.

استاندارد E-DIN 38407 F18 پاکسازی بر روی ستون SPE سیلیکا را توصیه می‌نماید. (۲۴) دیگر فازهای جاذب مورد استفاده آمینوپروپیل، سیانوپروپیل - و اکتادسیل - باندها شده بوسیله سیلیکا و فلورسیل می‌باشد. (۳)

ستون معمول جذب کروماتوگرافی با آلومینا و سیلیکاژل بعنوان روش‌های پاکسازی برای نمونه‌های استخراج شده آب مورد استفاده قرار گرفته است. (۳ و ۴۷)

کروماتوگرافی مایع با فشار بالا (HPLC)^۱ بعنوان یک ابزار قدرتمند برای پاکسازی و جداسازی ترکیبات PAHs می‌باشد.

¹ - High Pressure Lique chromatography

مهمترین مزیت HPLC راندمان بالاتر و سرعت این روش نسبت به روش ستون کروماتوگرافی مایع می‌باشد.

دلایل دیگر، مصرف کمتر حلال است و خطر آلودگی نمونه ناشی از ورود حلال و دست خوردگی کمتر نمونه بوسیله اپراتور می‌باشد. (۳)

۴-۵-۵- تعیین مقدار ترکیبات PAHs

چند روش برای تعیین مقدار ترکیبات PAHs در نمونه‌های محیطی مخلوط‌مورد استفاده قرار گرفته است. بیشترین روش‌های مورد استفاده گازکروماتوگرافی^۱ (GC) با دکتور^۲ (FID) یا اسپکترومتری جرمی^۳ (MS) و HPLC^۴ با دکتور اشعه ماوراء بنفش^۵ (UVD) یا فلئورومتريک^۶ (FLD) می‌باشد. روش‌های دیگر که مورد استفاده قرار گرفته است، کروماتوگرافی لایه نازک^۷ (TLC) با دکتور UV یا FLD و کروماتوگرافی مایع (LC) با MSD می‌باشد.

برطبق استاندارد E-D1n 3807 F18، HPLC-FLD برای تعیین ۱۵ ترکیب مهم PAHs در نمونه‌های آب کافی می‌باشد. (از ۱۶ ترکیب مهم، Acenaphthylene استثناء می‌باشد) در صورتیکه روش USEPA-610، HPLC یا UVD یا FLD یا GC-FID را برای تعیین ۱۶ ترکیب PAHs در نمونه‌های آب و فاضلاب توصیه نموده است. (۲۲ و ۴۷)

۵-۵-۵- دستورالعمل اندازه‌گیری ترکیبات PAHs به روش کروماتوگرافی مایع - مایع (LLE Chromatographic)

¹ - GC: Gas Chromatography

² - FID: Flame Ionization Detector

³ - MS: Mass Spectrophotometry

⁴ - HPLC: High Performance Liqueed Chromatography

⁵ - UVD: Ultra Violet Detection

⁶ - FLD: Fluoresence Detection

⁷ - TLC: Thine Layer Chromatography

انجمن بهداشت عمومی آمریکا روش LLE Chromatographic تحت شماره B۶۴۴۰ را جهت اندازه‌گیری از ترکیبات PAHs (بخصوص ترکیبات شاخص) توصیه نموده است. این روش مورد پذیرش سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا EPA و معادل روش 610 این سازمان می‌باشد.

۱- اصول آزمایش: حجم مشخصی از نمونه توسط کلرومتیلن استخراج می‌گردد. نمونه استخراج شده خشک می‌گردد. سپس تغلیظ شده و توسط HPLC یا GC جداسازی می‌گردد. همراه با HPLC دتکتورهای ماوراء بنفش (UV) و فلئورسنس و همراه با GC دکتور FI برای تشخیص و اندازه‌گیری ترکیبات PAHs مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش از ستون سلیکاژل برای تمیزسازی و حذف عوامل مداخله‌گر استفاده می‌شود.

۲- نمونه‌برداری و ذخیره‌سازی: نمونه‌ها در بطری‌های شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ. با درب پیچ‌دار و با پوشش TFE جمع‌آوری می‌شوند. اگر شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ موجود نباشد نمونه‌ها باید از نور دیدن محافظت شوند. بطری‌ها همراه با آنها با آستون یا متیلن کلراید شستشو و آبکشی شده و قبل از استفاده آنها را خشک می‌کنند. نمونه برداری بطور متداول انجام می‌گیرد ولی نباید بطری‌ها را با نمونه آبکشی نمود. اگر نمونه‌برداری مرکب استفاده می‌شود نمونه‌ها در یخچال در ۴°C نگهداری شود و از نور دیدن محافظت می‌شوند.

بطری‌ها از نمونه پر می‌شود. اگر در آب کلر باقیمانده وجود دارد به هر لیتر نمونه ۸۰ میلی‌گرم تیوسولفات سدیم اضافه شده و بخوبی اختلاط داده می‌شود. نمونه‌ها از زمان جمع‌آوری تا استخراج در کنار یخ یا در یخچال در دمای ۴°C نگهداری می‌شوند. نمونه‌ها تا ۷ روز استخراج و در عرض ۴۰ روز باید مورد آزمایش قرار می‌گیرند.

۳- تجهیزات و سایل مورد نیاز

- الف - قیف جداکننده، ۲ لیتری با درب TFE
- ب - ستون خشک کننده، کروماتوگرافیک، ۴۰۰ میلی‌متر طول × ۱۹ میلی‌متر قطر داخلی با فیلتر مخصوص
- ج - لوله تغلیظ کننده مخصوص از نوع Kuderna-Danish با حجم ۱۰ میلی‌لیتر. برای جلوگیری از تبخیر، از درب شیشه‌ای مخصوص استفاده می‌شود.
- د - بالن تبخیر مخصوص از نوع Kuderna-Danish (KD) با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر، به لوله تغلیظ کننده متصل می‌گردد.
- ه - ستون snyder از نوع ماکرو و سه طرفه tree-ball macro
- و - ستون snyder، میکرو دو طرفه (KD)
- ز - ویال‌های با حجم ۱۰ تا ۱۵ میلی‌لیتر - از جنب شیشه قهوه‌ای رنگ با سرپوش TFE
- ح - چیپس‌های جوش
- ط - حمام بخار در مدار با درجه حرارت قابل کنترل با دقت $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ، حمام بخار در زیر هود مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- ی - ترازو آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم
- ک - ستون کروماتوگرافی: طول ۲۵۰ میلی‌لیتر × قطر داخلی ۱۰ میلی‌لیتر
- ل - کروماتوگراف مایع با عملکرد بالا (HPLC)، یک سیستم کامل آنالیز کننده همراه با ستون، سرنگ‌های با فشار بالا، دکتورها و سیستم ثبت کننده و سیستم برای اندازه‌گیری ساخت پیک‌ها و زمان‌های ماند.
- م - گاز کروماتوگراف: یک سیستم کاری GC با تمام تجهیزات مورد نیاز شامل سرنگ‌ها، ستون‌های آزمایش، گازها، دکتور (ID) و سیستم ثبت کننده.

۴- معرفیها

الف) آب معرف: آب معرف به عنوان آبی است که عاری از عوامل مداخله‌گر درصد تشخیص روش آزمایش باشد. معمولاً با عبور دادن آب از ستون کربن فعال حاوی ۰/۵ کیلوگرم کربن فعال تهیه می‌شود. یا بعنوان گزینه دیگر می‌توان با جوشاندن آب به مدت ۱۵ دقیقه آن را تهیه نمود.

ب) تیوسولفات سدیم گرانول، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ج) سیکلوهگزان، متانول، استون، متیلن کلراید

د) استونیتریل، با کیفیت HPLC

ه) سولفات سدیم گرانول، Na_2SO_4 بدون آب، به مدت ۴ ساعت در دمای 400°C قرار داده می‌شود.

و) سیلیکاژل با مش ۱۰۰/۲۰۰. قبل از استفاده حداقل ۱۶ ساعت در حرارت 130°C فعال شود. و بعد در فویل پوشانده می‌شود.

ز) محلول‌های استوک استاندارد. از مواد با خلوص استاندارد تهیه می‌شود. حدود ۰/۱۰۰ گرم از ماده خالص وزن و در استونیتریل حل می‌گردد. سپس در بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتر حل می‌گردد. بطوریکه $1\mu\text{l}=1\mu\text{g}$ محلول‌های استاندارد استوک به بطری‌های با درب پیچ‌دار TFE منتقل می‌گردد. در حرارت 4°C و دور از نور نگه‌داری می‌شود. بعد از ۶ ماه استانداردها باید تعویض گردد.

ح) استانداردهای کالیبراسیون: با توجه به روش‌های کالیبراسیون استانداردهای مناسب تهیه می‌گردد. استانداردهای کالیبراسیون حداقل با سه غلظت برای هر ترکیب با اضافه نمودن حجم‌های مناسب محلول‌های استاندارد استوک به یک بالن حجمی و رقیق نمودن توسط استونیتریل انجام می‌شود. یک استاندارد در غلظتی نزدیک، اما بالاتر، از حد تشخیص و بقیه در محدوده‌های غلظت‌های نمونه تهیه می‌شود. (جدول ۲)

جدول ۲: شرایط HPLC و حدود تشخیص روش

Compound	Retention Time min	Column Capacity Factor k'	Method Detection Limit $\mu\text{g/L}^*$
Naphthalene	16.6	17.2	1.8
Acenaphthylene	18.5	13.7	2.3
Acenaphthene	20.5	15.2	1.8
Fluorene	21.7	15.8	0.21
Phenanthrene	22.1	16.6	0.64
Anthracene	23.4	17.6	0.65
Fluoranthene	24.5	18.5	0.21
Pyrene	25.4	19.1	0.27
Benzo(a)anthracene	28.5	21.6	0.013
Chrysene	29.3	22.2	0.15
Benzo(b)fluoranthene	31.6	24.0	0.018
Benzo(k)fluoranthene	32.9	25.1	0.017
Benzo(a)pyrene	33.9	25.9	0.023
Dibenzo(a,h)anthracene	35.7	27.4	0.030
Benzo(ghi)perylene	36.3	27.8	0.076
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	37.4	28.7	0.043

HPLC column conditions: Reverse phase HC-ODS Sil-X, 5 μm particle size, in a 25 cm \times 2.6 mm ID stainless steel column. Isocratic elution for 5 min using acetonitrile/water (3 + 6), then linear gradient to 100% acetonitrile over 75 min at 0.5 mL/min flow rate. If columns having other internal diameters are used, adjust flow rate to maintain a linear velocity of 2 mm/s.

* The MDL for naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, and fluorene were determined using a UV detector. All others were determined using a fluorescence detector.

هـ - روش کار

الف) استخراج: حجم نمونه آب را روی بطری نمونه برای تعیین مقدار بعهدي علامتگذاری می‌نمایم سپس تمام حجم نمونه را در داخل یک کیف جداکننده ۲ لیتری ریخته و عمل استخراج را بدون هیچ‌گونه تنظیم pH به صورت زیر انجام می‌دهیم.

۶۰ میلی‌لیتر متیلن کلراید به بطری‌های نمونه اضافه نموده، محکم درب آن‌ها را بسته و به مدت ۳۰ ثانیه اختلاط می‌دهیم تا سطوح داخلی شسته شود. سپس حلال را به کیف جداکننده اضافه نموده و نمونه‌ها را با تکان دادن برای ۲ دقیقه استخراج می‌کنیم. سپس به مدت ۱۰ دقیقه صرمی‌کنیم تا لایه آبی از فاز آب جدا گردد.

بعد از آن نمونه استخراج شده را تغلیظ می‌نمایم. این عمل با اضافه نمودن یک یا ۲ عدد چپس جوش به بالن تبخیر و اتصال آن به ستون دارای Snyder سه طرفه انجام می‌شود. ستون را با

اضافه نمودن حدود ۱ میلی‌لیتر متیلن کلراید به بالای آن مرطوب می‌نمایند. این تجهیزات را روی حمام بخار (با حرارت ۶۰ تا ۶۵ °C) در داخل هود قرار می‌دهند بنحویکه لوله تغلیظ کننده در آب گرم بطور نسبی غوطه‌ور باشد و تغلیظ در مدت زمان ۱۵ تا ۲۰ دقیقه کامل می‌گردد.

وقتی حجم مایع به 1ml رسید، و تجهیزات را جدا نموده و اجازه می‌دهیم برای حداقل ۱۰ دقیقه سرد شود.

ستون Snyder را جدا نموده و بالن و قسمت پائین آنرا که به تغلیظ کننده متصل می‌شود را با ۱ تا ۲ ml متیلن کلراید شستشو می‌دهیم. و درب لوله تغلیظ کننده را بسته اگر فوراً عملیات بعدی انجام نمی‌گیرد آنرا در یخچال می‌گذارند. اگر بیش از ۲ روز زمان نگه‌داری طول می‌کشد آنرا به یک ویال درب پنج‌دار با پوشش تفلون ریخته و آنرا از نور محافظت می‌نمایند.

ب) تغلیظ مجدد: نمونه را به صورت زیر مجدداً تغلیظ می‌نماییم:

۱- برای HPLC: نمونه استخراج شده را در یک لوله تغلیظ کننده ریخته، به آن ۴ ml استونیتریل اضافه نموده و یک boilingchip به آن اضافه می‌نمایند. آنرا به یک ستون two-ball micro- synder و حلال تغلیظ کننده مانند روش ذکر شده در قسمت الف وصل می‌نمایند. (ولی حمام بخار در دمای ۹۵ تا ۱۰۰ °C تنظیم می‌شود.) بعد از سرد کردن، آنرا جدا نموده، پائین‌ترین تحت قسمت متصل به لوله تغلیظ کننده را با ۰/۲ میلی‌لیتر استونیتریل شستشو می‌دهند و حجم آنرا به 1ml می‌رسانند.

۲- برای GC؛ برای حصول حداکثر حساسیت با این روش، آنرا تا 1ml تغلیظ می‌کنیم یک boiling chip تمیز به متیلن کلراید استخراج شده در لوله تغلیظ کننده اضافه نموده، آنرا به دستگاه ستون two-ball micro- snyder متصل می‌کنیم ستون را با اضافه نمودن ۰/۵ml متیلن کلراید مرطوب نموده

آنرا در حمام بخار (60°C تا 65°C) و مانند آنچه در قسمت (ب) ذکر شد، تغلیظ را ادامه می‌دهند. تا حجم نهائی به 1ml برسد.

ج) شرایط عملیات اندازه‌گیری

۱- HPLC: در جدول ۲ اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی برای HPLC آمده است. زمان‌های ماند، فاکتورهای ظرفیت و MDL برای حصول این شرایط داده شده است. ترجیحاً از آشکارساز UV برای تعیین نفتالین، استونفتیلین و فلورین و از آشکارساز فلئورسنس برای مابقی ترکیبات PAHs استفاده می‌شود. مثلاًهایی از این جداسازی و اندازه‌گیری توسط استون HPLC در شکل ۲ و ۱ نشان داده شده است.

۲- GC: در جدول ۳ شرایط عملیاتی توصیه شده برای GC و زمان‌های ماند که در این شرایط بدست آمده است خلاصه شده است. مثالی از این جداسازی در شکل ۳ نشان داده شده است.

د) کالیبراسیون، سیستم را بطور روزانه با استاندارد داخلی (Internal) یا خارجی (external) کالیبره می‌نمایند.

ه) آزمایش نمونه‌ها:

۱- HPLC: اگر روش استاندارد داخلی مورد استفاده قرار می‌گیرد بعد از کالیبراسیون، استاندارد داخلی به نمونه استخراج شده اضافه شده و بخوبی اختلاط داده می‌شود سپس فوراً ۵ تا ۲۵ میکرو لیتر از نمونه یا استاندارد را با استفاده از سرنگ با فشار بالا یا با استفاده از لوپ تزریق نمونه با حجم ثابت به HPLC تزریق می‌شود. حجم تزریق شده، اندازه، سطح و ارتفاع پیک حاصله را ثبت می‌نمایند.

۲- GC: ۲ تا ۵ میکرو لیتر از نمونه را به گاز کروماتوگراف تزریق نموده، حجم تزریق شده، اندازه سطح و ارتفاع پیک ثبت می‌گردد.

جدول ۳ - شرایط گازکروماتوگرافی و زمان‌های ماند

Compound	Retention Time (min)
Naphthalene	4.5
Acenaphthylene	10.4
Acenaphthene	10.8
Fluorene	12.6
Phenanthrene	15.9
Anthracene	15.9
Fluoranthene	19.8
Pyrene	20.6
Benzo(a)anthracene	24.3
Chrysene	24.7
Benzo(b)fluoranthene	28.0
Benzo(k)fluoranthene	28.0
Benzo(a)pyrene	29.4
Dibenz(a,h)anthracene	36.2
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	39.2
Benzo(g)perylene	38.6

۶- محاسبه:

غلظت را با روش‌های زیر تعیین می‌نمایند: اگر روش کالیبراسیون با استاندارد خارجی استفاده شده باشد، مقدار ماده تزریق شده از پیک پاسخ با استفاده از منحنی کالیبراسیون یا فاکتور کالیبراسیون که قبلاً تعیین شده است محاسبه می‌شود. غلظت نمونه از فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$\mu\text{g/l} = \frac{(A)(V_t)}{(V_i)(V_s)}$$

A = مقدار ماده تزریق شده ng

V_i = حجم نمونه استخراج شده تزریق شده μl

V_t = حجم کل نمونه استخراج شده μl

V_s = حجم آب که نمونه از آن استخراج شده ml

اگر روش استاندارد داخلی برای کالیبراسیون استفاده شده است محاسبه غلظت در نمونه با استفاده از فاکتور پاسخ (RF) و معادله زیر صورت می‌گیرد:

$$\mu\text{g/l} = \frac{(A_s)(I_s)}{(A_{is})(RF)(V_0)}$$

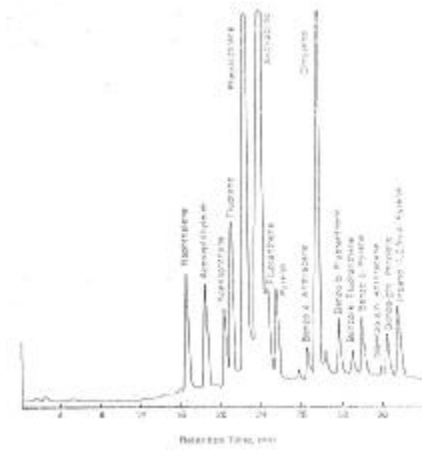
A_s = پاسخ برای ترکیبی که اندازه‌گیری می‌شود.

A_{is} = پاسخ برای استاندارد داخلی

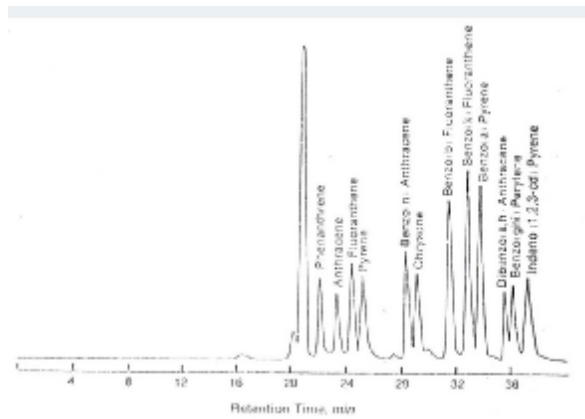
I_s = مقدار استاندارد داخلی اضافه شده به

نمونه استخراج شده μg

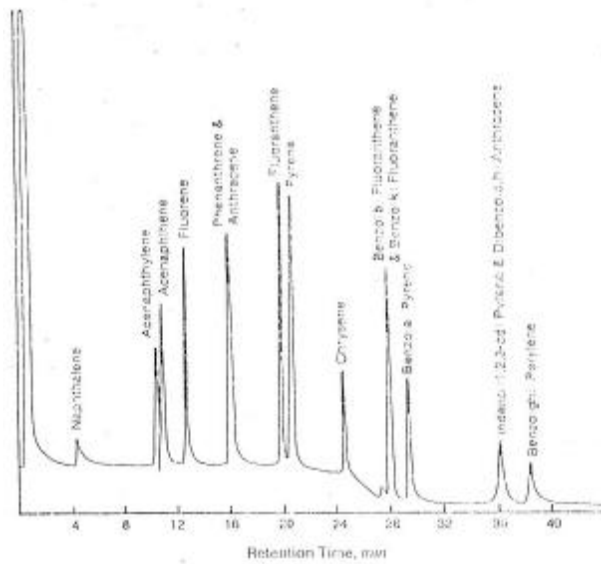
$V_0 =$ حجم آب استخراج شده بر حسب l



نمودار ۱- کروماتوگرام مایع ترکیبات PAHs



نمودار ۲- کروماتوگرام مایع ترکیبات PAHs



نمودار ۳- گاز کروماتوگرام ترکیبات PAHs

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

تعداد زیادی از ترکیبات PAHs در محیط تشخیص داده شده‌اند. که عمدتاً ناشی از منابع مختلف احتراق و پیرولیز می‌باشند.

حرکت، چرخش و سرنوشت ترکیبات PAHs در محیط بستگی به خصوصیات این ترکیبات مثل حلالیت در آب، سهولت تبخیر شدن، چسبیدن به ذرات معلق، اتصال به کربن آلی در خاک یا ته نشسته‌ها، تجزیه‌های شیمیایی، نوری و بیولوژیکی دارند. این خصوصیات در مورد ترکیبات مختلف PAHs تا حدودی با یکدیگر متفاوت است. بطور کلی انحلال این ترکیبات در آب کم، فشار بخار آنها در حرارت معمولی محیط کم و اغلب به صورت بخار یا چسبیده به سطح ذرات معلق کوچک در اتمسفر توسط بارش یا ته‌نشینی ذرات به زمین برمی‌گردند. همچنین به علت داشتن Kow, Koc بالا، در خاک یا ته‌نشسته‌ها به کربن آلی در خاک متصل می‌شوند و هم چنین در بافت‌های زنده از جمله در ارگانیسم‌های آبی تغلیظ می‌شوند.

در منابع آبی، فراریت و جذب روی جامدات معلق و سپس رسوب این جامدات مهمترین فرایند حذف این ترکیبات بخصوص با وزن ملکولی متوسط و زیاد می‌باشد. در صورتیکه فراریت و تجزیه زیستی مهمترین فرایند حذف برای ترکیبات PAHs با وزن ملکولی پایین می‌باشد.

اثرات بهداشتی ترکیبات PAHs عمدتاً بر روی حیوانات آزمایشگاهی و بطور محدودتری بر روی انسان انجام شده است. این مطالعات نشان دهنده سمیت این ترکیبات و ایجاد اثرات سمی بر خون و سیستم خون‌ساز بدن، سمیت برای دستگاه تنفسی انسان، اثرات بر تولید مثل و دستگاه تولید مثل حیوانات آزمایشگاهی، اثرات سرکوبگر بر سیستم ایمنی بدن حیوانات، و بخصوص اثرات سرطان‌زایی بعضی از این ترکیبات بر روی انسان و حیوان می‌باشد. بطوریکه سرطان‌زایی چندین

ترکیب که بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است مثل بنزو(آ) پیرن در حیوان و انسان ثابت شده است. همچنین سرطان‌زایی بعضی از این ترکیبات برای انسان ثابت شده است و در مورد بسیاری از آنها نیز مطالعات زیادی انجام نشده است. از ۱۶ ترکیب PAHs در محیط که در فهرست آلاینده‌های درجه اول نیز قرار دارند. از نظر سرطان‌زایی ۷ ترکیب در گروه 2A/B2، یک ترکیب در گروه 2B، ۵ ترکیب در گروه ۳ و سه ترکیب مورد بررسی قرار نگرفته است.

منبع اصلی تماس انسان با ترکیبات PAHs غذا می‌باشد و سهم آب آشامیدنی مقدار محدودتری می‌باشد.

در صورت ورود این ترکیبات به منابع آب سطحی تجزیه توسط اکسیداسیون نوری، اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه زیستی، همچنین جذب روی مواد معلق و سپس ترسیب باعث حذف این ترکیبات می‌شود. هم‌چنین در فرایند تصفیه آب‌های سطحی برای مصارف آشامیدنی با توجه به فرایندهای موجود بخصوص ته‌نشینی، انعقاد و فیلتراسیون احتمال حذف این ترکیبات بسیار زیاد است و معمولاً انتظار می‌رود غلظت این ترکیبات در محدوده‌های کمتر از استاندارد باشد.

هم‌چنین به دلیل جذب این ترکیبات در خاک و اتصال به کربن آلی در خاک و انحلال کم اغلب این ترکیبات در آب، بطور معمول غلظت این ترکیبات در آب‌های زیرزمینی کم و کمتر از غلظت‌های مجاز در آب آشامیدنی می‌باشد.

در کشور ما، با توجه به مصارف زیاد سوخت‌های فسیلی برای مصارف خانگی، صنعتی و در اتومبیل‌ها، وجود صنایع مادر پالایش نفت، گاز، روغن، پتروشیمی و...، کنترل و پایش این ترکیبات در منابع آب آشامیدنی بخصوص در مناطقی که خطر آلودگی به این ترکیبات وجود دارد باید به دقت انجام شود. انجام

دستورالعمل‌های موجود در رابطه با جلوگیری از آلودگی محیط به این ترکیبات، اعمال مدیریت بر جمع‌آوری، تصفیه و دفع صحیح زائدات و پس‌آب‌های حاوی این ترکیبات، ممنوعیت استفاده از مواد قیری و مصالح مشابه در پوشش داخلی و خارجی لوله‌ها و مخازن نگهداری آب، همچنین برقراری استانداردهای مناسب در این زمینه، در کنترل آلودگی آب آشامیدنی به این ترکیبات دارای اهمیت است.

همچنین در مواردی که پتانسیل آلودگی آب به این ترکیبات وجود دارد. تعیین مقدار این ترکیبات در آب آشامیدنی بصورت پایش‌های دوره‌ای توصیه می‌گردد. تعیین مقدار این ترکیبات در آب آشامیدنی معمولاً نیازمند. بکارگیری تکنیک‌های قابل اعتماد و با دقت بالا و استفاده از دستگاه‌های پیشرفته و گران‌قیمت می‌باشد، همچنین نمونه‌برداری، استخراج و پاکسازی نمونه‌های حاوی این ترکیبات قبل از آزمایش نیازمند تمهیدات ویژه است.

منابع

- 1) Resarch Triangle Institute (1999) Polycyclic AromaticHydrocarbons (PAHs), Prepared for U.S Department of Heath and Human services. ATSDR Toxicological profiles, CRC Press LLC.
- 2) S.W. Moore and S.Ramamoorthy. (1984) Organic Chemical in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment. Springer- Verlog, New York.
- 3) Manoli E, C. Samara (1999). Polycyclic aromatic Hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis. Journal of Trends in analytical chemistry, Vol. 18, No. 9, 1999.
- 4) Beak S.O, et al (1991), Water Soil Pollut. 60, (1991) 279.
- 5) NRC (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons; Evaluation of sources and effects, Washington, D.C, National Research Council,National Academy Press, ES/1-Es/7.
- 6) Lyman W, et al (1982). Hand book of chemical property estimation methods, New York, NY: McGraw Hill, Inc, 15/ 10-15/2).
- 7) South worth GR (1979) The role of volatilization or removing PAHs from aquatic environments. Bull Environ contam toxical 21: 507-514.
- 8) South worth GR, et al (1978), Bioaccumulation potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daphnia Pulex, Water Res. 12:973-977.
- 9) Eisler R (1987), Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to Fish,wildlife, and invertebrates: a Synoptic review, Laurel, MD: US fish and wild lifes Service. Patuxent wildlife, Research Center.
- 10) Readman JW et al (1982), Aquatic distribution and heterotrophic degradation and poly cyclic aromatic hydrocarbons in the tamar Estuary, England, UK. Estuarine Coastal shelf Sci: 14: 369-389.
- 11) Ehrlich GG. et al (1982). Degradation of phenolic contaminants in groundwater by anaerobic bacteria: St. Louis park, MN. Growndwater 20: 703-710.
- 12) Hollow MP., et al (1987) Photochemical instability of 1-nitrophyrene, 3- nitrofluoranthene, 1, 8- dinitropyrene and their parent polycyclic aromatic hydrocarbons. Mutat Res. 187: 199-207.
- 13) Gibson TL, Smart VB. Smith II. (1978). Non - enzymatic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons as mutagens, Mutat Res.49: 153-161.
- 14) Kamens RM, et al (1986), Effects of temperature on wood soot.PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x, Atmos Environ20: 1579-1587.
- 15) Bulter JD, Crossley P. (1981). Reactivity of Polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmos Environ 15: 91-94.

- 16) Neff JM (1979) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. London, England:Applied Science Publishers. Ltd.
- 17) Radding SB. et al (1976) The Environmental fate of selected poly nuclear aromatic hydrocarbons, Washington, D.C. US Environmental protection Agency, office of Toxic substances, EPA 56015-75-009.
- 18) Nagata S. Kondo G (1977), Photo - oxidation of crude Oils Proceeding of the 1977 Oil Spill Conference: 617-620.
- 19) NAS, 1972, Particulate Polycyclic organic matter. Washington,D.C. National Academy of Sciences, Division of Medical Science,Nation Research council, 28-81.
- 20) Harrison RM et al (1976), Chemical kinetics of chlorination of some polynuclear aromatic hydrocarbons under conditions of water treatment processes. Environ sci technol 10: 1156-1160.
- 21) Oyler AR, Bodenner DL, Welch kj (1978) Determination of aqueous chlorination reaction products of polynuclear aromatic hydrocarbons by reversed phase high performance liquid chromatography-gas chromatography. Anal. Chem 30: 837-842.
- 22) Mori Y et al (1993). Changes in mutagenic properties and chemical fate of benz[a]anthracene in chlorine - treated water with and without bromidion. Chemosphere 27(11): 2155-2162.
- 23) Borden RC et (1989). Insitu measurement and numerical simulation of oxygen limited biotransformation. Ground water Monit.Rev (Winter): 83-91.
- 24) Anderson K, et al (1983). Sampling and analysis of particulate and gaseous PAHs from coal tar sources in the working environment. Chemosphere 12: 197-207.
- 25) Kirso U. et al (1983). Oxidation of benzo[a] pyrene by plant enzymes. Formation, Metabolism and measurement. Columbus, OH:Battelle Press, 679-687.
- 26) Warshawsky DT. et al (1983), Toxicity and Metabolism of benzo[a]pyrene in the green Algae.
- 27) Ogawa I, Junk GA, Suec HJ (1982), Degradation of aromatic hydrocarbons in ground water, and Methods of Sample preparation, Talanta 28: 725-730.
- 28) Cerniglia CE, Heitkamp MA. 1989. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Boca Raton, FL: CRC Press, 41-68.
- 29) Pothuluri JV, Freeman JP, Evan FE (1993). Biotransformation of fluorene by the fungus *Cunninghamella elegans*. Appl Environ Microbiol 59(6): 1977-1980.
- 30) Sims RC, Overcash MR. (1983). Fate of polynuclear aromatic compound in soil - plant systems. Res Rev. 88: 1-68.

- 31) Wilson SC, Jones K.C. (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environ pollut* 81 (3): 229-249.
- 32) Park KS, et al (1990) The fate of PAH compounds in two soil types influence of volatilization abiotic loss and biological activity. *Environ Toxicol chem* 9(2): 187-196.
- 33) Bomboi M.T, A Herrandez. (1991) *Water Res.* 25; 557.
- 34) USEPA, (1985), water quality Assessment, a screening procedure for Toxic and conventional pollutants in surface and Groundwater - part 1 (Revised 1985), EPA, Washington D.C. 20460.
- 35) Zoller U, (1993) *Water science and technology*, 27, 187.
- 36) K. Kveseth B. Sortland T. Bokn (1987), *Chemosphere* 11 (1982)623.
- 37) Anselstetter. V, Helmpel. H, (1986) Acute hematotoxicity of oral benzo(a) pyrene: the role of the Ah locus. *Acta hemetologica Basel*, 76: 217-223.
- 38) Shami S.G, et al (1985), Early cytogenetic and morphological response of rat lungs to inhaled benzo(a)pyrene, gallium oxide, and SO₂ *Environmental research*. 37: 12-25.
- 39) Swartz W.J, Mattison D.R, (1985), Benzo[a]pyrene inhibits ovulation in C57Bl/6N mice. *Anatomical record* 212: 268-276.
- 40) Urso. P, Gengozian N, (1980), Depressed humoral immunity and increased tumor incidence in mice following in utero exposure to benzo(a)pyrene, *Journal of toxicology and environmental Health*, 6:569-576.
- 41) Penn, A, Snyder. C, (1988) Arteriosclerotic plaque development is "promoted" by polynuclear aromatic hydrocarbons. *Carcinogenesis*. 9: 2185-2189.
- 42) Imaida, K. et al (1992), Induction of colon adenocarcinomas in CD rats and Lung adenomas in ICR mice by 6 - nitrochrysene: *cancer research*, 52: 1542-1545.
- 43) Agency for toxic substances and disease registry (1994) "toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Update, Atlanta, GA, US department of health and human services.
- 44) Casella. M, et al (1995). Bioassay - directed chemical analysis of genotoxic compounds in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain) *Chemosphere*, 30: 725-740.
- 45) WHO (2000), Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), Regional office for Europe, Copenhagen Denmark, 2000.
- 46) WHO (2000), PAHs: In: Air quality guidelines for Europe. Regional office for Europe, Copenhagen, PP. 105-117.

- 47) USEPA, (1984), EPA 40 CFR, Part 136, Method 610 -Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
Fed. Regist. 49, Washington, DC.
- 48) Robards K, et al (1994), principles and practice of modern chromatographic Methods,
Academic Press, London.
- 49) APHA, AWWA, WEF (1988), Standard Methods for the examination of water & Waster
Water USA.
- 50) WHO (1997) Guildelines for drinking - water quality. Vols 1, 2,3, Geneva, 1997.