

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

بررسی ژئوشیمیایی و کانی شناسی ذرات معلق جمع آوری شده

از ایستگاه سنجش آلودگی هوا در میدان هفت تیر شهر تهران

نگارنده:

مهساسادات گوهری

استاد راهنما:

دکتر افشین قشلاقی

مهر ۱۳۹۹



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره
تاریخ

۲۲۴۱
۹۹/۹/۵

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مهسا سادات گوهری با شماره دانشجویی ۹۵۱۲۸۲۴ رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان بررسی ژئوشیمیایی و گالی شناسی ذرات معلق جمع آوری شده از ایستگاه سنجش آلودگی هوا در نواحی مرکزی شهر تهران (میدان هفت تیر) که در تاریخ ۱۳۹۹/۰۷/۲۸ بحضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹-۱۸ ☒

ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹-۱۶ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹-۱۴ ☐

ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐

نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۲- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر فردین موسیوند	استادیار	
۳- استاد ممتحن اول	دکتر هادی جعفری	دانشیار	
۴- استاد ممتحن دوم	دکتر گیتی فرقانی	استادیار	

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: آقای دکتر رمضانی

۹۹/۹/۵

تقدیم به

اولین معلم زندگی ام، مادر مهربانم، سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت
و پدر عزیزم، کوهی استوار و حامی من در طول مسیر زندگی

تشکر و قدردانی

از جناب آقای مهندس محمد رستگاری معاون نظارت و پایش محیط زیست تهران
به پاس تمام زحمت ها و الطاف بی دریغشان، چرا که بدون راهنمایی های مشوقانه
ایشان به سرانجام رسیدن این پایان نامه امری بسیار مشکل مینمود.

تعهد نامه

اینجانب مهساسادات گوهری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی ژئوشیمیایی و کانی شناسی ذرات معلق جمع آوری شده از ایستگاه سنجش آلودگی هوا در میدان هفت تیر شهر تهران تحت راهنمایی دکتر افشین قشلاقی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

هدف از این پژوهش تعیین غلظت فلزات سنگین و بررسی ریخت‌شناسی و کانی‌شناسی ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده از ایستگاه سنجش آلودگی هوا در میدان هفت (مرکز تهران) است. برای این منظور ذرات $PM_{2.5}$ به کمک دستگاه نمونه‌گیر کم حجم (Low-Volume) بر روی فیلترهای تفلونی و در طی مدت ۵ ماه (اردیبهشت - شهریور ۱۳۹۷) از این ایستگاه جمع‌آوری گردید. بر اساس نتایج به دست آمده تغییرات غلظت فلزات در همه ماه‌های نمونه‌برداری روند تقریباً مشابهی را نشان می‌دهد که روند آن به صورت $Zn > Ni > Pb > Cr > Cu > Cd$ مشخص گردید. مقایسه میانگین غلظت فلزات با استانداردهای جهانی نشان داد که غلظت دو فلز Cr, Pb در ذرات کمتر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (WHO) است ولی میانگین غلظت دو فلز Ni و Cd در نمونه‌ها بالاتر از استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) قرار می‌گیرد. با توجه به ارزیابی ریسک سلامتی غیرسرطانی، شاخص خطر (HI) برای هر دو گروه کودکان و بزرگسالان به ترتیب زیر $Cd > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu$ است. همچنین ضریب خطر (HQ) برای همه فلزات کمتر از ۱ بدست آمد که این نشان می‌دهد که اثرات غیر سرطانی برای این فلزات در شرایط فعلی برای هر دو گروه رخ نخواهد داد. بالاترین ریسک سرطان‌زایی در بین فلزات نیز مربوط به فلز سرب حدود $5/3 \times 10^{-4}$ برای بزرگسالان و $4/9 \times 10^{-4}$ برای کودکان بدست آمد. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ذرات $PM_{2.5}$ به صورت بی‌شکل یا نامنظم، میله‌ای شکل، نامنظم کروی، کاملاً کروی، ورقه‌ای و همچنین به صورت اگرگاتهای بلند زنجیره یا بلورهای منفرد در نمونه‌ها مشاهده می‌شوند. بنابراین بر اساس مشخصات ریخت‌شناسی، ذرات $PM_{2.5}$ درایستگاه مورد مطالعه دارای هر دو منشأ زمین زاد و انسان‌زاد هستند. بر اساس ترکیب شیمیایی ذرات که از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) به دست آمده است عناصر، $C, O, Si, Al, Fe, Ca, S, F, K$ ، Mg, Na و Cl با درصد وزنی‌های مختلف در ذرات $PM_{2.5}$ قابل شناسایی و ردیابی هستند. بر اساس مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD)، کانی‌های رسی (کاندیت و ایلیت)، کلسیت، کوارتز و کلسیت به عنوان کانی‌های اصلی، کانی‌های ژپس و دولومیت به عنوان کانی‌های فرعی و کانی‌های ووزیت و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب شناسایی گردیدند.

واژگان کلیدی: ذرات معلق، $PM_{2.5}$ ، فلزات سنگین، شاخص خطر، میدان هفت تهران

فهرست مطالب

فصل یک: کلیات

- ۱-۱- مقدمه و بیان مسأله ۲
- ۲-۱- ضرورت انجام تحقیق ۳
- ۳-۱- موقعیت جغرافیایی استان تهران ۴
- ۱-۳-۱- اقلیم شهر تهران ۴
- ۲-۳-۱- بارش و دما در شهر تهران ۵
- ۳-۳-۱- باد ۶
- ۴-۱- مختصری در مورد ویژگی‌های زمین‌شناسی شهر تهران ۶
- ۵-۱- ایستگاه مورد مطالعه ۹
- ۱-۵-۱- میدان هفت تیر ۹
- ۲-۵-۱- دسترسی‌ها و خیابان‌های مهم ۱۰
- ۳-۵-۱- خطوط حمل‌ونقل عمومی ۱۱
- ۱-۳-۵-۱- مترو ۱۱
- ۲-۳-۵-۱- ناوگان اتوبوس‌رانی ۱۱
- ۴-۵-۱- تراکم جمعیت در منطقه ۱۲
- ۶-۱- اهداف تحقیق ۱۲
- ۷-۱- روش انجام تحقیق ۱۳

فصل دوم مروری بر مطالعات پیشین

- ۱-۲- مقدمه ۱۶
- ۲-۲- تعریف آلودگی هوا ۱۶
- ۳-۲- آلاینده‌های هوا ۱۶
- ۱-۳-۲- ذرات معلق (Particulates) ۱۷
- ۴-۲- ترکیب و خصوصیات شیمیایی ذرات معلق ۲۱

۲۱	۲-۴-۱- عناصر معدنی (غیر آلی).....
۲۲	۲-۴-۲- ترکیبات آلی.....
۲۳	۲-۵- تأثیر ذرات معلق بر سلامت انسان.....
۲۴	۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین در ایران و جهان.....
۲۷	۲-۶-۱- مروری بر مطالعات انجام شده در سایر نقاط جهان.....

فصل سوم روش انجام پژوهش

۳۲	۳-۱- مقدمه.....
۳۲	۳-۲- نمونه‌برداری از ذرات PM.....
۳۴	۳-۳- تجهیزات و لوازم مورد استفاده در فرایند نمونه‌برداری.....
۳۶	۳-۴- آماده‌سازی نمونه‌ها.....
۳۶	۳-۵- هضم فیلترهای PTFE.....
۳۸	۳-۶- اندازه‌گیری غلظت فلزات.....
۳۹	۳-۷- تعیین اندازه و ریخت‌شناسی ذرات.....
۴۰	۳-۸- شناسایی کانی‌های تشکیل‌دهنده.....
۴۰	۳-۹- تحلیل آماری داده‌ها.....
۴۰	۳-۹-۱- آمار توصیفی.....
۴۰	۳-۹-۲- تحلیل مؤلفه اصلی.....
۴۱	۳-۱۰- نرم‌افزارهای به کار رفته جهت تحلیل داده‌ها.....

فصل چهارم نتایج و بحث

۴۴	۴-۱- مقدمه.....
۴۴	۴-۲- غلظت ذرات معلق (PM _{2.5}).....
۴۷	۴-۳- محاسبه شاخص کیفیت هوا بر اساس غلظت ذرات PM _{2.5}
۵۱	۴-۴- غلظت فلزات سنگین (بالقوه سمی) در ذرات PM _{2.5}
۵۱	۴-۴-۱- تبدیل غلظت فلزات.....

۵۱	۴-۵- تغییرات ماهانه غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$
۵۹	۴-۶- تعیین منشأ فلزات در ذرات معلق.....
۵۹	۴-۶-۱- شاخص غنی‌شدگی.....
۶۲	۴-۶-۲- تعیین منشأ فلزات در ذرات معلق با استفاده آمار چند متغیره.....
۶۷	۴-۶-۳- تعیین سهم منابع انسان‌زاد بر ای فلزات.....
۶۸	۴-۷- ارزیابی ریسک سلامتی فلزات سنگین در ذرات معلق.....
۶۹	۴-۷-۱- میزان مواجهه افراد با ذرات معلق.....
۷۰	۴-۷-۲- ارزیابی ریسک سلامت انسان.....
۷۵	۴-۸- ریخت‌شناسی و کانی‌شناسی ذرات.....
۸۳	۴-۹- شناسایی کانی‌ها با استفاده از روش XRD.....

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادها

۸۸	۵-۱- نتایج به دست آمده در این پژوهش.....
۹۳	۵-۲- پیشنهادها.....
۹۴	فهرست منابع.....

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱) گلباد سالانه شهر تهران (در ایستگاه مهرآباد)..... ۷
- شکل (۲-۱) نقشه ساده شده زمین شناسی محدوده تهران بزرگ..... ۸
- شکل (۳-۱) موقعیت ایستگاه هفت تیر بر روی نقشه خیابان های تهران..... ۹
- شکل (۴-۱) تصویر هوایی منطقه مورد مطالعه و خیابان های منتهی به میدان هفت تیر..... ۱۰
- شکل (۵-۱) نماهای مختلف از میدان هفت تیر در نزدیکی محل نمونه برداری..... ۱۱
- شکل (۱-۲) مقایسه اندازه ذرات PM با موی انسان و ماسه ریز ساحلی..... ۱۸
- شکل (۲-۲) ترکیب شیمیایی (عناصر غیر آلی) ذرات و منابع انتشار آنها در محیط..... ۲۲
- شکل (۳-۲) راه های ورود ذرات معلق PM داخل دستگاه تنفسی انسان..... ۲۴
- شکل (۱-۳) نصب و راه اندازی دستگاه پایین حجم مدل SAMPLERS.PQ200..... ۳۳
- شکل (۲-۳) فیلتر تفلونی و نحوه قرارگیری فیلتر در داخل دستگاه..... ۳۵
- شکل (۳-۳) اسیدهای مورد نیاز برای هضم فیلتر..... ۳۶
- شکل (۴-۳) قرارگیری نمونه ها داخل دستگاه ماکروبو..... ۳۷
- شکل (۵-۳) هضم کامل ذرات از روی فیلترهای تفلونی..... ۳۸
- شکل (۱-۴) تقسیم بندی سطح آلودگی بر اساس غلظت $PM_{2.5}$ در ماه های مختلف نمونه برداری..... ۴۷
- شکل (۴-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی اردیبهشت ماه..... ۵۲
- شکل (۵-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی خرداد ماه..... ۵۳
- شکل (۶-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی تیر ماه..... ۵۴
- شکل (۷-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی مرداد ماه..... ۵۵
- شکل (۸-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی شهریور ماه..... ۵۶
- شکل (۹-۴) میانگین غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در ماه های نمونه برداری..... ۵۷
- شکل (۱۰-۴) سه مؤلفه اصلی با Eigenvalue بزرگ تر از ۱..... ۶۳
- شکل (۱۱-۴) سه مؤلفه اصلی استخراج شده بر روی نمودار سه بعدی..... ۶۵

- شکل (۴-۱۲) درصد سهم منابع انسان‌زاد (غیر پوسته‌ای) و طبیعی (پوسته‌ای) ۶۸
- شکل (۴-۱۳) میزان مواجهه فردی در منطقه مورد مطالعه ۶۹
- شکل (۴-۱۴) تصاویر میکروگراف SEM و مورفولوژی مختلف ذرات ۷۷
- شکل (۴-۱۵) ذرات مدور و کاملاً کروی شکل کربن خالص (Soot) ۷۸
- شکل (۴-۱۵) طیف EDS مربوط به کانی‌های رسی در ذرات $PM_{2.5}$ ۸۰
- شکل (۴-۱۶) طیف EDS مربوط به کانی کلسیت در ذرات $PM_{2.5}$ ۸۰
- شکل (۴-۱۷) طیف EDS مربوط به کانی ژیپس در ذرات $PM_{2.5}$ ۸۱
- شکل (۴-۱۸) طیف EDS مربوط به اکسیدهای آهن دار در ذرات $PM_{2.5}$ ۸۲
- شکل (۴-۱۹) طیف EDS مربوط به اکسیدهای آهن به صورت پوشش سطحی بر روی کانی کوارتز ... ۸۲
- شکل (۴-۲۰ الف) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۱ ۸۴
- شکل (۴-۲۰ ب) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۲ ۸۵
- شکل (۴-۲۰ ج) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۳ ۸۵

فهرست جدول ها

جدول ۱-۲ تقسیم‌بندی انواع آلاینده‌های هوا	۱۷
جدول (۱-۲) خلاصه خصوصیات ذرات	۱۹
جدول (۱-۳) استانداردهای مکان‌یابی ایستگاه‌های اندازه‌گیری ذرات PM	۳۲
جدول (۱-۴) مشخصات آماری غلظت ذرات PM _{2.5} و دما در ایستگاه مورد مطالعه	۴۵
جدول (۲-۴) شاخص کیفیت هوا AQI	۴۸
جدول (۳-۴) پارامترها و نقاط شکست رابطه ۲-۴	۴۹
جدول (۴-۴) میانگین غلظت ذرات معلق PM _{2.5} برای تعیین شاخص کیفیت هوا AQI	۵۰
جدول (۵-۴) مقایسه غلظت‌های به دست آمده در این مطالعه با غلظت‌های مجاز و غلظت فلزات در ذرات PM _{2.5} سایر شهرهای ایران و جهان	۵۷
جدول (۶-۴) غلظت عناصر مورد مطالعه در پوسته قاره ای	۶۰
جدول (۷-۴) طبقه‌بندی میزان غنی‌شدگی EF	۶۰
جدول (۸-۴) آمار توصیفی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (EF) برای فلزات مورد مطالعه	۶۱
جدول (۹-۴) مؤلفه‌های اولیه استخراج شده از بین داده‌ها	۶۳
جدول (۱۰-۴) سه مؤلفه اصلی استخراج شده و بارگذاری عناصر (متغیرها) بر روی آنها بعد از چرخش varimax	۶۴
جدول (۱۱-۴) پارامترهای مورد استفاده در محاسبه متوسط دوز روزانه (ADD)، ریسک غیر سرطانی (HI) و ریسک سرطان‌زایی (CRI)	۷۱
جدول (۱۲-۴) مقدار دوز متوسط روزانه (ADD)، دوز مرجع (RfD)، ضریب خطر (HQ)، شاخص خطر (HI غیر سرطانی) برای فلزات مورد مطالعه در بزرگ‌سالان	۷۳
جدول (۱۳-۴) مقدار دوز متوسط روزانه (ADD)، دوز مرجع (RfD)، ضریب خطر (HQ)، شاخص خطر (HI غیر سرطانی) برای فلزات مورد مطالعه در کودکان	۷۳

- جدول (۴-۱۴) شاخص ریسک سرطان‌زایی (CRI) محاسبه برای فلزات سرب، کروم، کادمیم و نیکل برای گروه‌های سنی کودکان و بزرگسالان ۷۴
- جدول (۴-۱۵) نتایج مربوط به آنالیز EDS عناصر شیمیایی در ذرات PM_{2.5} (برحسب درصد وزنی) ۷۸
- جدول (۴-۱۶) فازهای بلورین اصلی، فرعی و کمیاب در سه نمونه از ذرات مورد مطالعه ۸۴

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

امروزه آلودگی هوا یک معضل مهم و اساسی در شهرهای بزرگ و پرجمعیت است. به طور کلی آلاینده‌های هوا را می‌توان به گازهای غیرآلی (مانند NO_2 ، SO_2 و CO)، گازهای آلی (مانند متان) و ذرات معلق تقسیم کرد (Eby, 2004). از میان این آلاینده‌ها، ذرات معلق^۱ یا PM از نظر زیست‌محیطی و تأثیری که بر سلامتی انسان می‌گذارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. این ذرات می‌توانند از هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد وارد محیط جو شوند. از جمله منابع طبیعی ذرات معلق می‌توان به غبار خاک، فعالیت‌های آتشفشانی و ذرات ریز یا افشانه‌های دریایی و حتی اسپورهای گیاهی اشاره نمود. منابع انسان‌زاد این ذرات به‌ویژه در محیط‌های شهری تنوع و پیچیدگی بسیار زیادی دارند و عمدتاً شامل ترافیک، ساخت‌وسازهای شهری، سیستم‌های گرمایشی خانه‌ها، احتراق سوخت‌های فسیلی و گردوغبارهای خیابانی است (Zereini and Wiseman, 2010). از نظر اندازه آئرودینامیکی مواد معلق را معمولاً به ذراتی با اندازه کمتر از 2.5 میکرومتر ($\text{PM}_{2.5}$) و ذرات کوچک‌تر از 10 میکرومتر (PM_{10}) تقسیم می‌کنند. ذرات معلق با قطر کمتر از 10 میکرون قابلیت نفوذ به بخش‌های فوقانی سیستم تنفسی را دارا هستند اما ذرات کوچک‌تر از 2.5 میکرون به اعماق شش‌ها نفوذ کرده و باعث اختلالات تنفسی از جمله برونشیت، آسم، آلرژی و همچنین بیماری‌های قلبی-عروقی می‌شوند. به همین علت امروزه اندازه‌گیری $\text{PM}_{2.5}$ و PM_{10} به عنوان یک شاخص مهم در ارزیابی یا سنجش کیفیت هوا به‌ویژه در مناطق شهری در نظر گرفته می‌شود (Mbengue et al., 2015). از طرف دیگر ذرات معلق در هوا به دلیل اندازه کوچک و سطح واکنشی بالا حامل‌های مناسبی برای آلاینده‌های دیگر از جمله فلزات سنگین هستند که این نیز خود می‌تواند اثرات زیانبار سلامتی را تشدید کند (Tagliani et al., 2017).

^۱ Particulate Matter

۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

شهر تهران به عنوان کلان‌شهر اصلی ایران به دلیل تراکم بالای جمعیت، حجم بسیار زیاد تردد و حمل‌ونقل شهری، وجود کارخانجات و کارگاه‌های متعدد در داخل و اطراف شهر به یکی از آلوده‌ترین شهرهای کشور و جهان تبدیل شده است. بر اساس مطالعات انجام شده حجم ذرات معلق هوا در شهر تهران به طور میانگین ۵۰ میکروگرم بر مترمکعب است که حدود ۵ برابر بیشتر از مقدار مجاز توصیه شده ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) توسط سازمان بهداشت جهانی است. طبق گزارش‌های شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران در بیشتر روزهای سال، آلاینده اصلی هوای شهر تهران ذرات معلق است. منشأ این ذرات در هوای تهران معمولاً به دو منبع اصلی یعنی ترافیک شهری و همچنین فعالیت‌های کارگاه‌های شن و ماسه در اطراف شهر نسبت داده می‌شود. به دلیل حجم بالای ذرات معلق در هوای تهران و اثرات زیانبار سلامتی آنها غلظت این ذرات به صورت روزانه در ایستگاه‌های پایش آلودگی هوا اندازه‌گیری و جمع‌آوری می‌شود. این ایستگاه‌ها توسط شرکت کنترل هوای تهران (وابسته به سازمان حفاظت محیط‌زیست و شهرداری تهران) در کل گستره تهران نصب گردیده و قادرند علاوه بر غلظت ذرات معلق غلظت مهم‌ترین آلاینده‌ی جوی چون NO_2 ، SO_2 ، O_3 و CO را به صورت آنلاین و روزانه اندازه‌گیری نمایند. آمار روزانه برخی از این ایستگاه‌ها نشان می‌دهد که حجم و میزان ذرات معلق به بیش از ۲۰۰ میکروگرم بر سانتی‌مترمکعب نیز می‌رسد. از آنجا که منشأ این ذرات می‌تواند با دیگر آلاینده‌های گازی و جامد یکسان باشد بنابراین می‌توانند فلزات سنگین و حتی آلاینده‌های آلی را نیز همراه خود حمل نمایند.

میدان هفت تیر یکی از میادین بزرگ و مرکزی شهر تهران است. وجود چندین خط اتوبوس‌رانی و تاکسیرانی و همچنین مراکز تجاری و مسکونی متعدد در اطراف این میدان آن را به یکی از پر رفت و آمدترین و در نتیجه آلوده‌ترین مناطق تهران تبدیل کرده است. با توجه به اثرات زیانبار ذرات معلق بر سلامتی انسان و حجم بالای این ذرات در هوای این منطقه و اینکه این ذرات می‌توانند حامل‌های

بالقوه‌ای برای فلزات سنگین باشند، لذا انجام یک پژوهش بر روی ترکیب ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی این ذرات ضروری به نظر می‌رسد.

۱-۳- موقعیت جغرافیایی استان تهران

شهر تهران با وسعتی بیش از ۷۰۰ کیلومترمربع، بین ۳۴ تا ۳۶/۵ درجه عرض شمالی و ۵۰ تا ۵۳ درجه طول شرقی واقع شده است. بر اساس آخرین سرشماری کشوری در سال ۱۳۹۵ جمعیت شهر تهران حدود ۸,۶۹۳,۷۰۶ نفر است که از این نظر پرجمعیت‌ترین شهر ایران و دومین کلان‌شهر پرجمعیت خاورمیانه به حساب می‌آید. (حبیبی و کارد ۱۳۸۴).

عوامل طبیعی، شکل ساختار و بافت شهری، وجود بیش از ۴ میلیون خودروی فعال و ۳ میلیون موتورسیکلت، ۵ هزار واحد صنعتی (با مصرف حدود ۲۰ درصد کل انرژی کشور) و تمرکز ۷۰ درصد بخش خدمات شهر تهران را به یکی از متراکم‌ترین و در عین حال آلوده‌ترین کلان‌شهرهای ایران و جهان تبدیل کرده است.

۱-۳-۱- اقلیم شهر تهران

تهران از نظر آب‌وهوایی، غیر از نواحی کوهستانی شمالی که اندکی مرطوب و معتدل است، به طور کلی دارای آب‌وهوای گرم و خشک است. بر اساس گزارش‌های سازمان هواشناسی، حداکثر دمای ثبت شده در تهران ۳۹/۴ درجه و حداقل آن ۷/۴- درجه سانتی‌گراد و میانگین ماهانه حداکثر ۲۹ و حداقل ۰/۱ درجه می‌باشد. به صورت کلی سه عامل جغرافیایی وجود دارد که در آب‌وهوای استان و شهر تهران نقش مؤثری دارند. این عوامل عبارت‌اند از: رشته کوه‌های البرز در شمال، ورزش بادهای باران‌زای غربی و دشت کویر در جنوب استان. عامل ارتفاع در آب‌وهوای استان تهران نقش اساسی دارد. به همین جهت با کاهش

ارتفاع از شمال به جنوب دما افزایش می‌یابد. اما میزان بارندگی کمتر است. کوه‌ها و بادهای غربی نقش مثبتی در آب‌وهوای شهر تهران دارند اما میزان نفوذ آنها به اندازه‌ای نیست که بتواند نقش منفی بیابان را خنثی کند. متوسط بارش در کوه‌های بخش شمالی استان، بیش از ۵۰۰ میلی‌متر است ولی به سمت نواحی جنوبی کاهش می‌یابد و در حواشی دریاچه نمک قم به ۱۰۰ میلی‌متر می‌رسد.

محاصره تهران در فضایی کمّانی شکل ناهمواری خاصیت پالایشی بادهای غربی و جنوب شرق را کاهش می‌دهد و باعث می‌شود در بیشتر مواقع سال هوا ساکن و بی‌تحرك شود و در نهایت منجر به پیدایش پدیده خطرناک وارونگی هوا گردد. توپوگرافی شهر تهران نقش قابل‌توجهی در تشدید آلودگی تهران دارد. وجود ارتفاعات نعل اسبی که اطراف تهران را در بر گرفته است باعث می‌شود بادهای محلی نتوانند هوای آلوده را از شهر خارج کنند. به همین سبب بخش اعظم هوای آلوده تا زمان وزش بادهای تند، میان شمال و جنوب شهر جابه‌جا می‌شود (سلیقه ۱۳۹۴).

۱-۳-۲- بارش و دما در شهر تهران

در شهر تهران فصل بارندگی از مهر تا اسفند ماه به طول می‌انجامد. میزان بارندگی در دی‌ماه به حداکثر می‌رسد ولی در اوایل بهار کم است. معمولاً در ماه‌های مرداد و شهریور باران نمی‌بارد. گرم‌ترین ماه‌های سال، خرداد، تیر، مرداد و سردترین آن، آذر، دی و بهمن است. میزان بارندگی در سطح شهر تهران عمدتاً کم بوده و به میزان متوسط ۲۴۵ میلی‌متر در سال می‌رسد. تعداد روزهای یخبندان (با دمای زیر صفر) آن نیز ۳۶ روز در سال ثبت شده است. در یک دوره ۴۵ ساله بیشترین دمای تهران ۴۳ درجه سلسیوس و کمترین دمای آن ۱۵- درجه سلسیوس گزارش شده است. میانگین رطوبت نسبی هوا در تهران ۴۰٪ و در شمیران ۴۶٪ ثبت گردیده است.

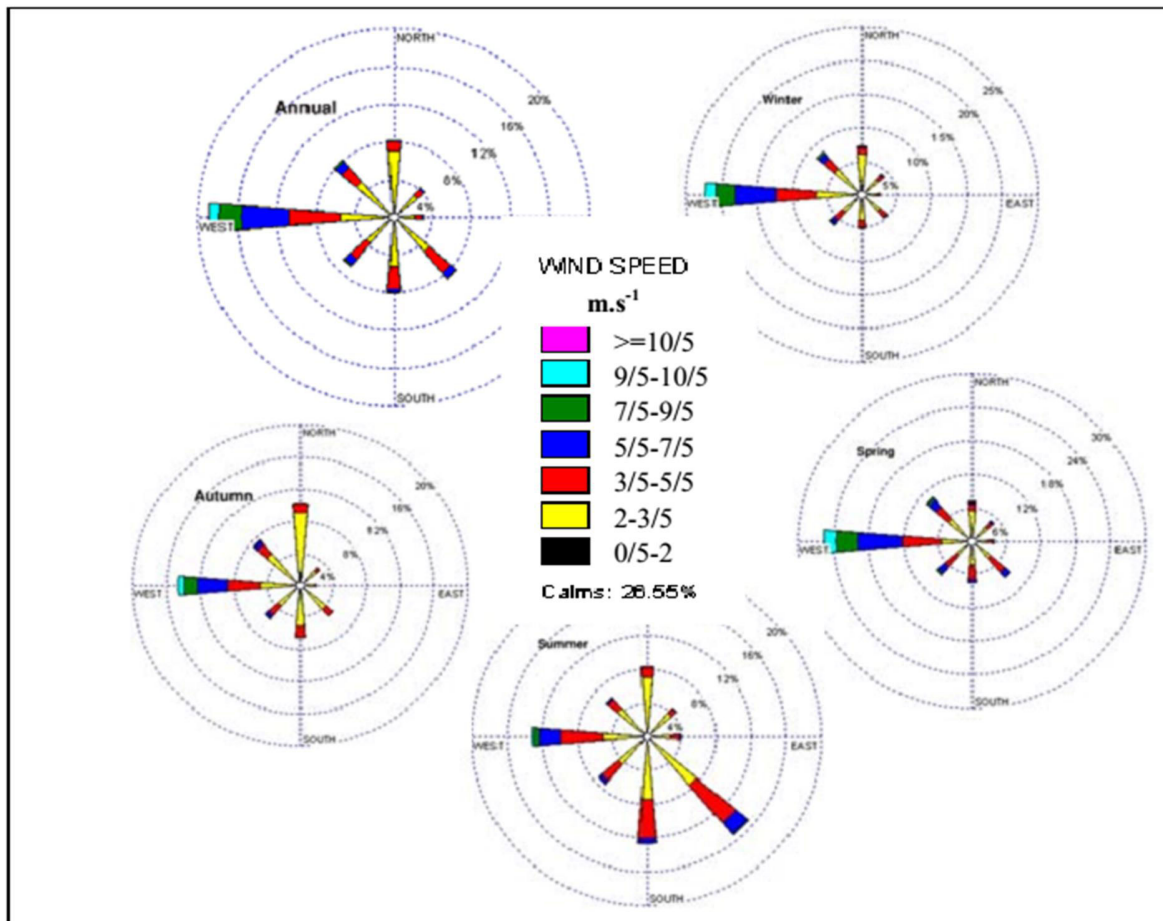
۱-۳-۳- باد

گلباد عمومی و سالانه شهر تهران نشان می‌دهد (شکل ۱-۱) که باد اغلب در این شهر دارای جهت غربی است (با ۱۸ درصد فراوانی). این بادهای عامل اصلی بارندگی در سطح شهر تهران می‌باشند. امتداد عمومی این جریانات با جهت کلی کوه‌های البرز تقریباً موازی است و به همین سبب تأثیر این کوه‌ها بیشتر به صورت کاهش سرعت متوسط باد در دره‌ها و کوهپایه‌های جنوبی ظاهر می‌گردد. پس از باد غربی‌بیشترین باد از طرف جنوب شرقی (با ۸ درصد فراوانی) و از داخل کویر مرکزی ایران به طرف شهر تهران می‌وزد و به هنگام وزش خود موجب انتقال گرمای کویر و حمل گردوغبار و آلودگی به سطح این شهر تهران می‌گردد. جریان هوای دیگری که در محدوده استان تهران می‌وزد، نسیم کوه به دشت و برعکس است. این بادهای چون ملایم و آرام می‌وزند، قدرت پراکنده کردن مواد آلاینده را ندارند ولی روزها، این مواد را با خود به طرف شمال شهر تهران حرکت می‌دهند. مواد آلاینده پس از برخورد با کوه‌های بخش شمالی در آنجا باقی‌مانده و شب‌ها با وزش نسیم کوه به سمت دشت، از شمال به جنوب سرازیر می‌شوند. (Nazari Samani et al., 2013)

۱-۴- مختصری در مورد ویژگی‌های زمین‌شناسی شهر تهران

شهر تهران بر روی رسوبات عهد حاضر و کواترنر توسعه یافته است و نقشه‌های زمین‌شناسی مؤید این نکته هستند که آبرفت‌های پلیوسن و کواترنری و نهشته‌های یخ‌رفتگی در دشت تهران گسترش یافته است. بر اساس مطالعات ژئوفیزیکی، پی‌سنگ شهر تهران از سازندهای دوران سنوزوئیک تشکیل شده است که در مناطق کوهستانی شمالی تهران رخنمون یافته‌اند و عمدتاً شامل گدازه‌های آتشفشانی ائوسن هستند. رسوبات جوان‌تر روی این سنگ بستر قرار گرفته‌اند. واحدهای قدیمی‌تر در ارتفاعات بخش شرقی تهران

در کوه‌های سه‌پایه و بی‌بی شهربانو از سنگ‌آهک دولومیتی مربوط به دوره‌های تریاس و کرتاسه تشکیل شده‌اند (آقانباتی، ۱۳۸۳).

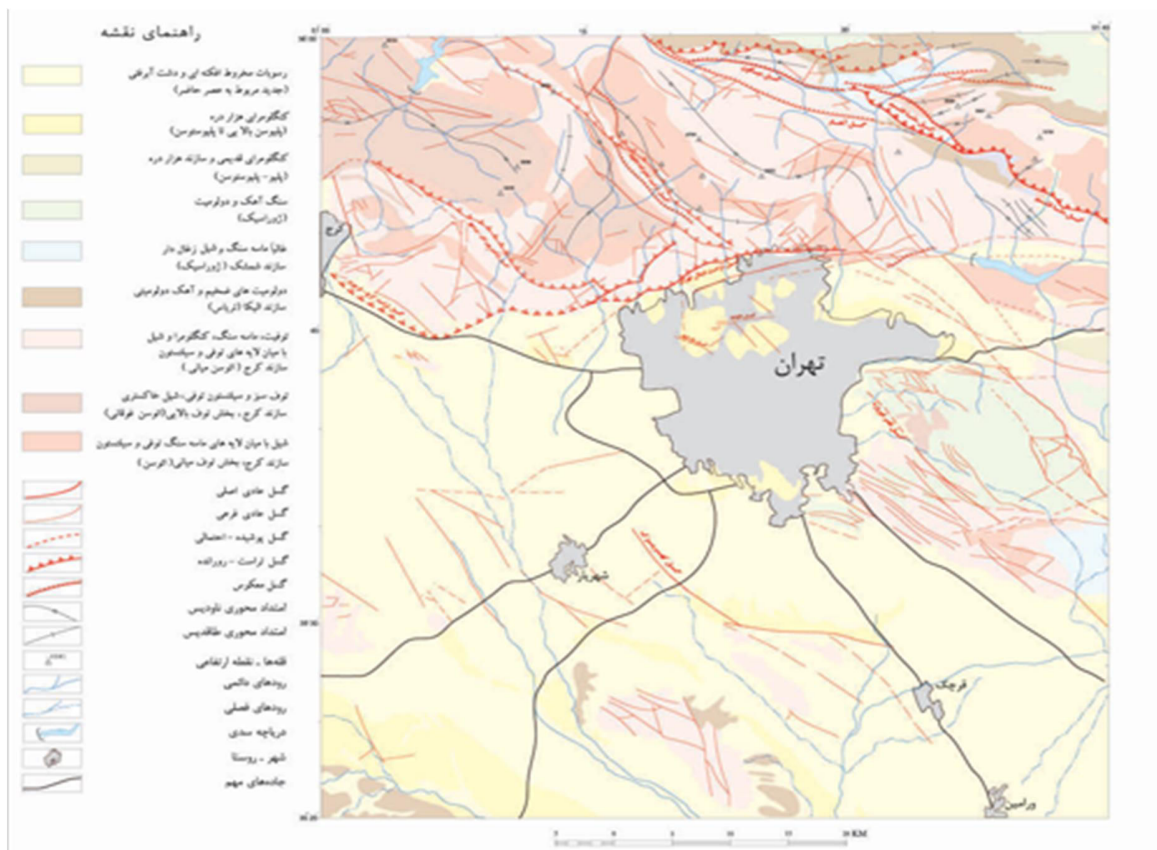


شکل (۱-۱) گلباد سالانه شهر تهران (در ایستگاه مهرآباد) بین سال‌های ۱۹۶۱-۲۰۰۷ (Nazari Samani et al.,)

(2013)

از نظر ساختاری -رسوبی دشت تهران را در واحد مرکزی زون البرز دسته‌بندی می‌کند. به طور کلی البرز را می‌توان به ۴ بخش کلی تقسیم‌بندی کرد: ۱. البرز مرتفع: شامل سنگ‌های پالئوزوئیک، مزوزوئیک و ترشیری است. ۲. چین‌های حاشیه‌ای: به طور عمده شامل سنگ‌های آتشفشانی-آذر آواری سازند کرج(اوسن)؛ گسل مشا- فشم که آن را مرز البرز مرتفع و چین‌های حاشیه‌ای محسوب می‌کنند. ۳.

کوهپایه و دشت: شامل نهشته‌های آبرفتی است که از فرسایش شدید البرز در امتداد گسل‌های گوناگون به وجود آمده است. این بخش به طور کلی از نهشته‌های قدیمی شامل سازندهای پلیوسن و پلیوپلیوستوسن و به سمت جنوب از نهشته‌های آبرفتی جدید (کواترنر) تشکیل شده است در شکل ۱-۲ نقشه ساده شده زمین‌شناسی شهر تهران و چند شهر اطراف آن آورده شده است.

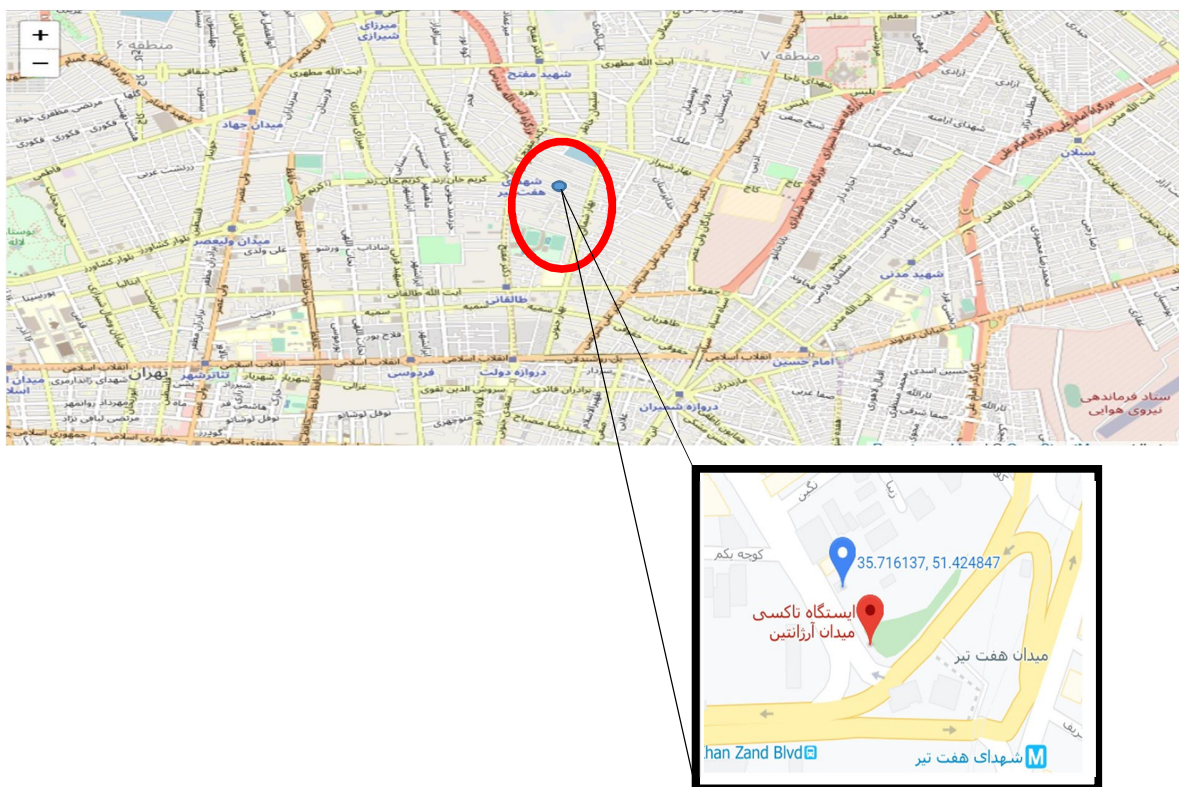


شکل (۱-۲) نقشه ساده شده زمین‌شناسی محدوده تهران بزرگ (سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۹۹۳)

۵-۱- ایستگاه مورد مطالعه

۵-۱-۱- میدان هفت تیر

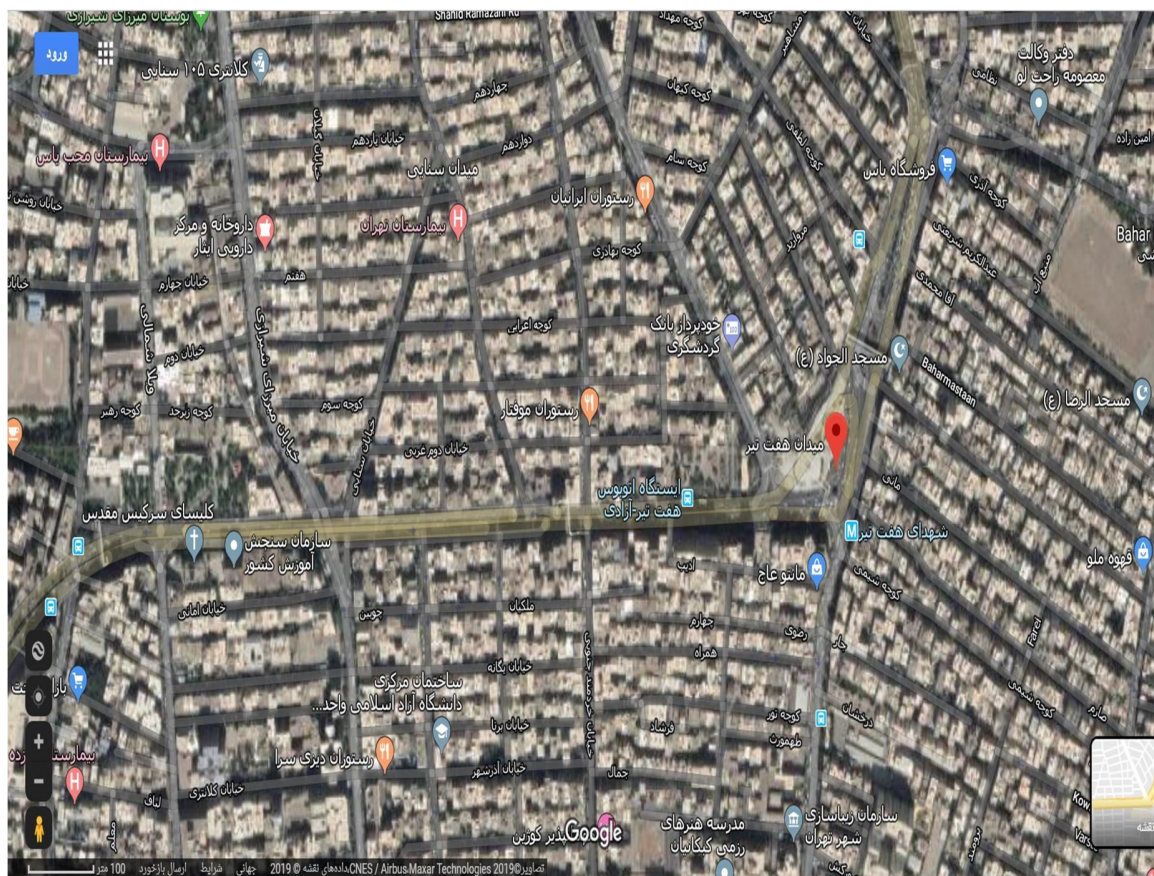
میدان هفت تیر یکی از میدان‌های مهم شهر تهران است که در محدوده مرکز شهر و در منطقه ۷ قرار دارد. این میدان از سمت جنوب با خیابان‌های شهید مفتاح و کریم‌خان زند و از سمت شمال با خیابان شهید مفتاح، بهار شیراز و بزرگراه مدرس در پیوند است (شکل ۱-۳). یکی از ایستگاه‌های خط یک متروی تهران به نام ایستگاه هفت تیر در جنوب این میدان قرار گرفته است. مساحت این میدان نزدیک به ۳۳۰۰۰ مترمربع بوده و بر پایه گزارش شهرداری تهران قرار است در آینده کل این میدان با ساخت زیرگذر به میدانی زیرزمینی تبدیل شود.



شکل (۱-۳) موقعیت ایستگاه هفت تیر بر روی نقشه خیابان‌های تهران

۱-۵-۲- دسترسی ها و خیابان های مهم

این محله از لحاظ دسترسی بهترین امتیاز را به خود اختصاص خواهد داد، زیرا به دلیل وجود ایستگاه مترو، تاکسی ها و اتوبوس ها، تردد را به راحت ترین شکل برای مراجعه کنندگان ممکن ساخته است (شکل ۴-۱). پیوند این محله با اتوبان مدرس یکی از نکات مثبت جهت رفع گره ترافیکی این محدوده است (شکل ۵-۱).



شکل (۴-۱) تصویر هوایی منطقه مورد مطالعه و خیابان های منتهی به میدان هفت تیر



شکل (۵-۱) نماهای مختلف از میدان هفت تیر در نزدیکی محل نمونه‌برداری

۵-۱-۳- خطوط حمل‌ونقل عمومی

۵-۱-۳-۱- مترو

در سال ۱۳۸۱ ایستگاه شهدای هفتم تیر واقع در خط یک مترو تهران در این منطقه افتتاح گردید.

۵-۱-۳-۲- ناوگان اتوبوس‌رانی

خطوط اتوبوس‌رانی زیادی از سال‌های دور در این منطقه تردد داشتند. در سال ۱۳۷۱ به دنبال اصلاح خطوط حمل‌ونقل شهری اولین گروه خطوط اتوبوس‌رانی به مقاصد میدان قدس، میدان پیروزی، میدان اختیاریه و میدان تجریش در این منطقه دایر شد و در سال‌های بعد نیز خطوط دیگری به آنها اضافه

گردید. در حال حاضر ۱۰ خط اتوبوس‌رانی از میدان هفت تیر به مقاصد پایانه شهید افشار، بلوار نیکنام، پایانه شهید محلاتی، میدان صنعت، پایانه آزادی، میدان راه‌آهن، فلکه دوم صادقیه برقرار است.

۱-۵-۴- تراکم جمعیت در منطقه

با وجود دسترسی‌های مناسب و متعدد (وجود ایستگاه‌های تاکسی، مترو و اتوبوس) این محله نسبت به مناطق و محلات اطراف دارای رشد جمعیت بالاتری است. به طور عمده بافت جمعیتی این منطقه ترکیبی از کاربری‌های تجاری و مسکونی و بخشی نیز دارای کاربری‌های اداری، خدماتی، فرهنگی و ورزشی است.

۱-۶- اهداف تحقیق

به طور کلی اهداف پژوهش حاضر به شرح زیر می‌باشد:

- (۱) تعیین شدت و درجه آلودگی فلزات سنگین در ذرات گردوغبار شهری (PM2.5) جمع‌آوری شده در ایستگاه سنجش هوای میدان هفت تیر
- (۲) بررسی کانی‌شناسی نمونه‌ها بر اساس مطالعات XRD و SEM
- (۳) تعیین سهم فلزات آلاینده در آلودگی ذرات PM2.5
- (۴) تعیین منشأ احتمالی فلزات آلاینده
- (۵) ارزیابی ریسک سلامتی ناشی از مواجهه با ذرات PM2.5

۱-۷- روش انجام تحقیق

۱- انجام مطالعات کتابخانه‌ای (دفتری) مرتبط با موضوع مورد مطالعه و گردآوری کلیه اطلاعات مورد نیاز شامل نقشه‌ها، گزارش‌ها و سایر مستندات.

۲- استقرار دستگاه جمع‌آوری به همراه فیلترهای مربوطه (فیلترهای تفلون^۱) در ایستگاه اندازه‌گیری.

۳- برداشت نمونه‌های ذرات معلق (ذرات کوچک‌تر از ۲/۵ میکرومتر) و اندازه‌گیری تراکم یا تمرکز ذرات در واحد حجم در یک بازه زمانی ۴ ماه.

۴- اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین (Pb, Zn, As, Cd, V, Cr, Ni) در ذرات معلق جمع‌آوری شده از طریق هضم فیلترها در اسیدهای مناسب و تعیین غلظت فلزات سنگین در محلول‌های استخراج شده به کمک دستگاه ICP.

۵- بررسی ویژگی‌های کانی‌شناسی و مورفولوژیکی ذرات معلق از طریق مطالعات SEM-EDX و XRD.

۶- تجزیه و تحلیل داده‌ها شامل تعیین شدت غنی‌شدگی فلزات، بررسی آماری داده‌ها، تعیین ریسک سلامتی ناشی از در معرض قرارگیری ذرات معلق و تعیین منشأ فلزات در نمونه‌ها.

۷- جمع‌بندی نتایج، نگارش و تدوین پایان‌نامه.

^۱ PTFE

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

آلودگی هوا با توجه به پیامدهای زیان‌بارش به یکی از ملموس‌ترین معضلات زیست‌محیطی تهران و چندین شهر دیگر ایران تبدیل شده است. از آنجا که تهران به عنوان کلان‌شهر اصلی و پایتخت ایران بسیار مورد توجه قرار دارد و به دلیل وجود تراکم بالای جمعیت، حجم بسیار زیاد تردد و حمل‌ونقل شهری، وجود کارخانجات و کارگاه‌های متعدد در داخل و اطراف شهر، تهران به یکی از آلوده‌ترین شهرهای کشور تبدیل شده است. از میان این آلاینده‌ها ذرات معلق Particulate Matter یا PM از نظر زیست‌محیطی و تأثیری که بر سلامتی انسان می‌گذارند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند.

۲-۲- تعریف آلودگی هوا

در یک تعریف ساده، آلودگی هوا را می‌توان به صورت حضور ترکیبات موجود در جو که سمی، محرک و در هر صورت برای بشر مضر هستند یا باعث وارد آمدن آسیب به گیاهان، جانوران و اموال می‌شوند تعریف نمود (Eby, 2004). بر طبق یک تعریف دقیق‌تر آلودگی هوا عبارت است از وجود هر نوع آلاینده اعم از جامد، مایع، گاز و تشعشع پرتوزا و غیر پرتوزا در هوا به تعداد و در مدت‌زمانی که کیفیت زندگی را برای انسان و دیگر جانداران به خطر اندازد و یا به آثار باستانی و اموال خسارت وارد آورد (Vallero, 2008).

۲-۳- آلاینده‌های هوا

آلاینده‌های هوا را می‌توان به سه دسته گازهای آلی، گازهای غیرآلی و ذرات معلق تقسیم نمود (جدول ۲-۱). آلاینده‌های گازی حاوی کربن و هیدروژن هستند و همچنین بسیاری دارای عناصری چون اکسیژن، نیتروژن، فسفر و گوگرد هستند. آلاینده‌های گازی غیرآلی نیز شامل دی‌اکسید کربن، منوکسید کربن،

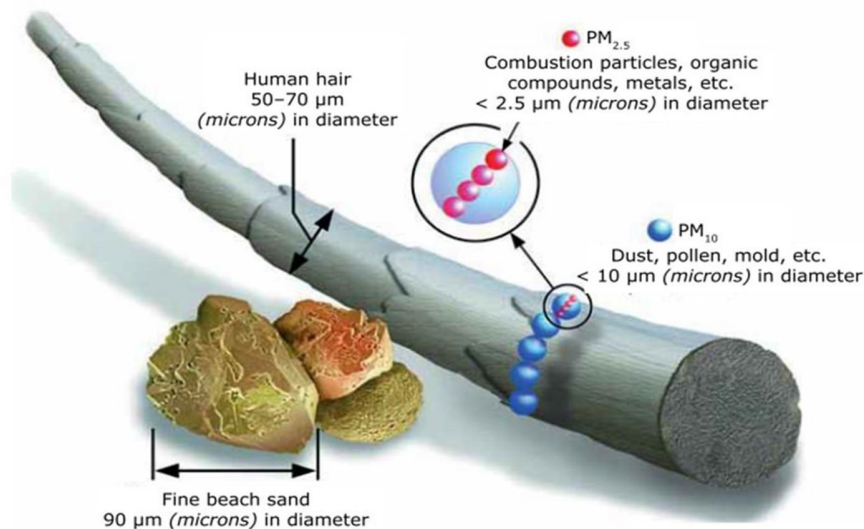
کربنات‌ها، اکسیدهای نیتروژن، اوزن، اکسیدهای گوگرد، فلورید و کلرید هیدروژن می‌باشند. به طور کلی تمامی آلاینده‌های پراکنده در جو را که به صورت گازی شکل نباشند ذرات معلق می‌نامند (Eby, 2004).

جدول ۱-۲ - تقسیم‌بندی انواع آلاینده‌های هوا (Eby, 2004)

Table 8-2 Classification of Air Pollutants		
Major class	Subclass	Examples
Inorganic gases	Oxides of nitrogen	N ₂ O, NO, NO ₂
	Oxides of sulfur	SO ₂ , SO ₃
	Oxides of carbon	CO, CO ₂
	Other inorganics	O ₃ , H ₂ S, HF, NH ₃ , Cl ₂ , Rn
Organic gases	Hydrocarbons	Methane (CH ₄), butane (C ₄ H ₁₀), octane (C ₈ H ₁₈), benzene (C ₆ H ₆), acetylene (C ₂ H ₂), ethylene (C ₂ H ₄)
	Aldehydes and ketones	Formaldehyde, acetone
	Other organics	Chlorofluorocarbons, PAHs, alcohols, organic acids
Particulates	Solids	Fume, dust, smoke, ash, carbon soot, lead, asbestos
	Liquids	Mist, spray, oil, grease, acids

۱-۳-۲ - ذرات معلق (Particulates)

از نظر تعریفی ذرات معلق در هوا به آن دسته از مواد پراکنده جامد یا مایع اطلاق می‌شود که اندازه آنها از قطر یک مولکول ($0.0002 \mu\text{m}$) بزرگ‌تر و از $500 \mu\text{m}$ کوچک‌تر است (Vousta and Samara, 2002). مقایسه ابعاد این ذرات با موی انسان و همچنین با یک ذره ماسه ساحلی در شکل (۱-۲) آورده شده است. این ذرات رابطه



شکل (۱-۲) مقایسه اندازه ذرات PM با موی انسان و ماسه ریز ساحلی (Guaita et al., 2011)

مستقیم با کیفیت هوای محیطی و سلامتی انسان داشته و وجود آنها در جو بر وسعت میدان دید، جذب تابش خورشیدی و همچنین تشکیل باران اسیدی تأثیر بسزایی دارد. این ذرات هوابرد در جو تأثیر فرایندهای شیمیایی چون چگالش، انعقاد، هسته‌زایی، تبخیر و میعان (تبدیل به قطره‌های مایع) قرار می‌گیرند. خصوصیات کلی ذرات معلق ($PM_{2.5}$) در جدول (۱-۲) آورده شده است.

ذرات PM از هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد وارد محیط جو می‌شوند. از جمله منابع طبیعی ذرات معلق می‌توان به غبار خاک، فعالیت‌های آتشفشانی و ذرات ریز یا اسپرهای دریایی و حتی اسپرهای گیاهی اشاره نمود. منابع انسان‌زاد این ذرات به‌ویژه در محیط‌های شهری تنوع و پیچیدگی بسیار زیادی دارند و عمدتاً شامل ترافیک، ساخت‌وسازهای شهری، سیستم‌های گرمایشی خانه‌ها، احتراق سوخت‌های فسیلی و گردوغبارهای خیابانی، آتش‌سوزی جنگل‌ها و صنایع آلاینده است (Zereini and Wiseman, 2010).

جدول (۱-۲) خلاصه خصوصیات ذرات $PM_{2.5}$ (Wilson and Suh 1997; Harrison et al. 2012)

ترکیب	انحلال پذیری	طول عمر در جو / فاصله حمل	منابع	فرم / توصیفات
• سولفات • نیترات • آمونیوم • کربن • عنصری • ترکیبات • آلی • فلزات	• ریزگرد • عمدتاً محلول	• روزهای هفته • ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ کیلومتر	• منابع انسان زاد: سوخت زیست توده، مناطق شهری و صنعتی، وسایل نقلیه موتوری، آئروسول های دریایی، خاک، ترمز خودروها و سایش لاستیک خودروها • ذرات معلق ثانویه	• قطر آئرو دینامیکی کمتر از ۲/۵ میکرومتر • ورود عمقی به آلونولها • واکنش شیمیایی، چگالی (تراکم)، هسته زایی و تشکیل توده

از نظر اندازه آئرو دینامیکی مواد معلق را معمولاً به ذراتی با اندازه کمتر از ۲/۵ میکرومتر ($PM_{2.5}$) و ذرات کوچک تر از ۱۰ میکرومتر (PM_{10}) تقسیم می کنند. ذرات معلق با قطر کمتر از ۱۰ میکرون قابلیت نفوذ به بخش های فوقانی سیستم تنفسی را دارا هستند اما ذرات کوچک تر از ۲/۵ میکرون به اعماق شش ها نفوذ کرده و باعث اختلالات تنفسی از جمله برونشیت، آسم، آلرژی و همچنین بیمارهای قلبی-عروقی می شوند. به همین علت امروزه اندازه گیری $PM_{2.5}$ و PM_{10} به عنوان یک شاخص مهم در ارزیابی یا سنجش کیفیت هوا به ویژه در مناطق شهری در نظر گرفته می شود (Mbengue et al., 2015).

برای توصیف منشأ و خصوصیات ذرات معلق از اصطلاحات متعددی استفاده می‌شود که برخی از آنها حالت غیررسمی داشته و برخی نیز دارای معانی خاص تکنیکی است. بعضی از این اصطلاحات و تعاریف عبارتند از :

- ذرات معلق سوسپانسیون^۱ (SPM) و ذرات معلق کل^۲ (TSP). هر دو اصطلاح به معنای مجموع کل ذرات معلق در هوا است؛ این ذرات اغلب به وسیله دستگاه‌های نمونه‌گیری حجم بالا و بدون در نظر گرفتن بازه اندازه ذرات اندازه‌گیری می‌شوند.

- ذرات معلق^۳ (PM). این ذرات معمولاً به دو دسته ذرات PM_{2.5} و PM₁₀ تقسیم می‌شوند. ذرات با قطر آیرودینامیکی ۱۰ میکرومتر یا کمتر در دسته PM₁₀ ها و ذرات با قطر ۲/۵ میکرومتر را PM_{2.5} می‌نامند.

- ذرات ریز^۴، که اندازه آنها کوچک‌تر از حد میکرومتر بوده و گاهی اوقات مترادف همان PM_{2.5} ها بکار می‌روند.

- ذرات بسیار ریز^۵، که اندازه آنها کمتر از ۰/۲ میکرومتر و معمولاً در حد نانومتر هستند.

- آئروسول^۶، هر ماده جامد یا مایع یا ذرات سوسپانسیون موجود در هوا را آئروسول یا هواویز می‌نامند.

- شن ریز^۷، ذرات در حد خرده شن که معمولاً در اثر فرایندهایی چون خردایش یا سایش ایجاد می‌شوند

- گردوغبار^۸، ذرات کوچک‌تر از شن ریز و معمولاً بزرگ‌تر از ۱ میکرومتر.

¹ Suspended particulate matter

² Total Suspended Particles

³ Particulate matter

⁴ Fine particles

⁵ Ultrafine particles or Nanoparticles

⁶ Aerosol

⁷ Grit

⁸ Dust

- دود (دوده)^۱، ذرات کربنی ناشی از احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی که معمولاً اندازه آنها کمتر از ۱ میکرومتر است.

- دوده سیاه^۲، ذرات معلق که بوسیله روش بازتابی^۳ مشخص می‌شوند. اندازه مشخصی ندارند اما اندازه‌گیری‌های بعدی ذرات، نمونه‌ای با قطر آئرودینامیکی بیشتر از ۱۰ میکرومتر را نشان نداد و ۵۰ درصد در حدود ۴ میکرومتر را نشان دادند که این نتیجه‌گیری درصد قابل‌قبولی را نشان می‌دهد.

۲-۴- ترکیب و خصوصیات شیمیایی ذرات معلق

۲-۴-۱- عناصر معدنی (غیر آلی)

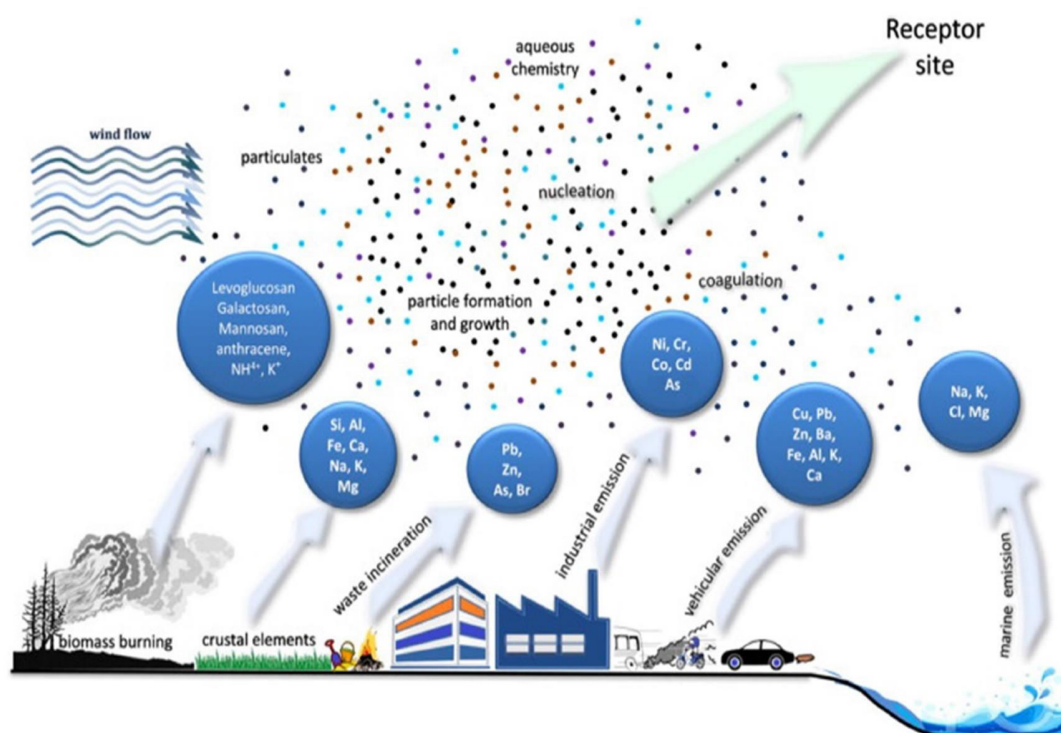
ترکیب عنصری در مناطق مختلف متفاوت است. ذرات معلق معمولاً حاوی عناصر و فلزات سنگینی هستند که حتی در غلظت‌های بسیار کم نیز برای سلامتی انسان خطرناک و سمی است (Boman et al., 2013; Onat et al., 2013). فلزات سمی شاخص که در ذرات $PM_{2.5}$ یافت می‌شود عبارتند از: Zn, Fe, Bi, Ba, Cu, Rb, V, Ni, Mn, Cr, Si, Al, Pb, Se, Zn Cd, As, از این فلزات اصلی می‌توان به عنوان ردیاب در شناسایی منابع (انسان‌زاد یا طبیعی) استفاده کرد. (Lu et al., 2015; Zhang et al., 2013). مثلاً فلزاتی چون Al, Si, Ca, Fe, Mn معمولاً دارای منشأ پوسته‌ایی هستند در حالیکه اغلب فلزات دیگر این گروه از منابع انسان‌زادی مانند احتراق ناقص سوخت در موتورهای بنزینی و دیزلی، گردوغبارهای جاده‌ای و خیابانی، فعالیت کارخانه‌های صنعتی، گردوغبارهای معدنی، زباله سوزها و یا سوزاندن زیست‌توده منشأ می‌گیرند (شکل ۲-۲). علاوه بر فلزات، نیترات و سولفات و همچنین

¹ Smoke

² Black smoke

³ reflective stain method

یون‌های استخراج پذیر مانند Na^+ , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} در ترکیب ذرات $\text{PM}_{2.5}$ وجود دارد که اینها نیز می‌توانند دارای منشأ طبیعی یا انسان‌زاد باشند. Ca^{2+} و Mg^{2+} از گردوغبارهای معدنی نشأت گرفته اند و K^+ , NH_4^+ و SO_4^{2-} غالباً در آئروسول‌های معدنی ثانویه و سوزاندن زیست‌توده (بیومس) وجود دارند.



شکل (۲-۲) ترکیب شیمیایی (عناصر غیر آلی) ذرات و منابع انتشار آنها در محیط

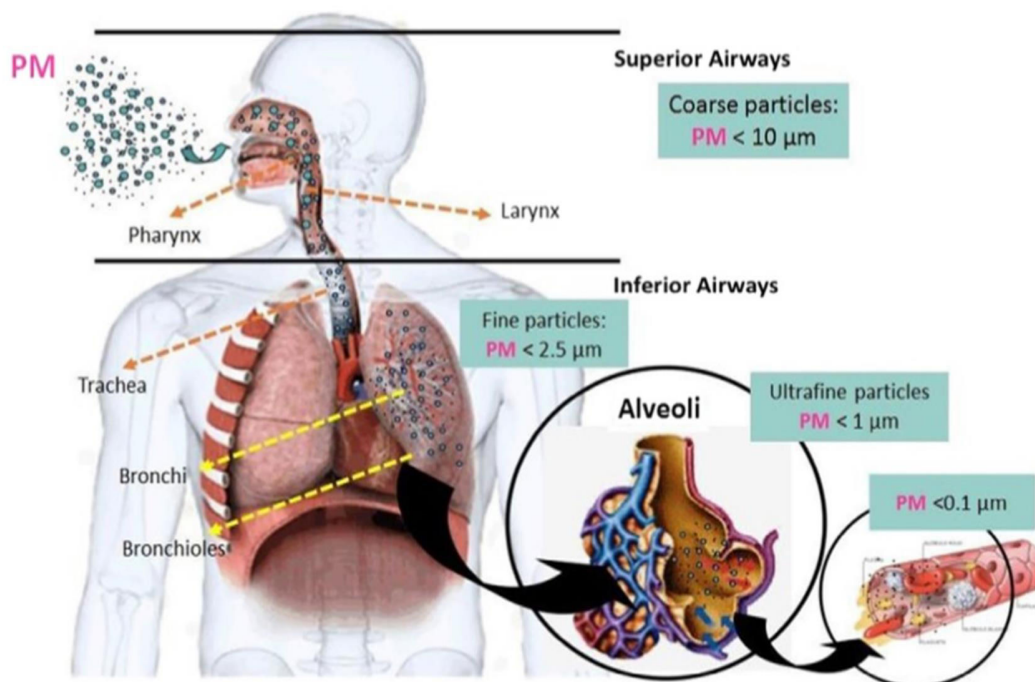
۲-۴-۲- ترکیبات آلی

ترکیبات آلی بخش قابل توجهی از ذرات PM را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات غالباً سمی بوده و در عین حال می‌توانند به عنوان نشانگر برای تعیین منشأ ذرات بکار روند. مهم‌ترین این ترکیبات عبارتند از کربن آلی فرار (VOC ها)، هوپانها، استرنها، اسیدهای دی کربوکسیلیک، الکن‌ها، کربونیلها، ترکیبات چند حلقه‌ای (PAH ها) و پلیمرها که عمدتاً در محیط‌های شهری دارای منشأ انسان‌زاد هستند.

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از مهم‌ترین ترکیبات آلی هستند که در اثر احتراق ناقص یا پیرولیز سوخت‌های فسیلی یا زیست‌توده وارد جو شده و بخش جامد آنها به آسانی به ذرات معلق متصل می‌شوند. برخی از این ترکیبات چون بنزوپیرنها در غلظت‌های اندک نیز برای انسان سرطان‌زا هستند.

۲-۵- تأثیر ذرات معلق بر سلامت انسان

در اوایل دهه هشتاد میلادی بسیاری از مطالعات اپیدمیولوژی نشان داد که ذرات $PM_{2.5}$ عوارض جانبی شدیدی بر سلامت انسان می‌گذارند. این ذرات ریسک ابتلا به بیماری‌های قلبی ریوی، بیماری‌های تنفسی، بیماری‌های قلبی عروقی، سرطان و بیماری‌های دیگر را در انسان بالا می‌برند. این ذرات در سیستم تنفسی انسان برحسب اندازه خود رفتار متفاوتی را نشان می‌دهند. به طور کلی ذرات با قطر بزرگ‌تر از ۱۰۰ میکرومتر تهدیدی برای سلامت انسان به حساب نمی‌آیند چرا که ذرات درشت غالباً به وسیله مژک‌ها و مخاط بینی و گلو فیلتر می‌شوند. در مقابل، ذرات کوچک‌تر مانند PM_{10} می‌توانند به داخل برونشیول‌ها (نایژه‌ها) نفوذ کنند. ذرات $PM_{2.5}$ عمق نفوذ بیشتری داشته و می‌توانند تا اعماق آلوئول‌ها (کیسه‌های هوایی) یعنی جاییکه حداکثر تبادل گازهای تنفسی انجام می‌گیرد وارد شوند. این ذرات در آلوئول‌ها ته‌نشین شده و باعث گرفتگی عروق خونی می‌شوند که این خود منجر به سخت شدن دیواره شریان و کاهش قابلیت الاستیسیته آنها می‌شود. در شکل ۲-۳ راه‌های ورود ذرات معلق به داخل سیستم تنفسی انسان نشان داده شده است (Vincent and Clement 2000; Kim et al. 2015; Fontes et al. 2017).



شکل (۳-۲) راه‌های ورود ذرات معلق PM به داخل دستگاه تنفسی انسان

از دیگر اثرات ذرات $PM_{2.5}$ می‌توان به ایجاد سندروم حاد عروق کرونری^۱ (ACS) (گرفتگی عروق)، افزایش ابتلا به ذات‌الریه، افزایش روزانه مراجعه به اورژانس بیمارستان‌ها، تولدهای پیش از موعد یا زودرس در زنان باردار، افسردگی و حتی اختلالات ژنتیکی (آسیب به DNA) اشاره نمود.

۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین در ایران و جهان

به دلیل اهمیت ذرات معلق به‌ویژه ذرات کوچک‌تر از $2/5$ و 10 میکرون در محیط‌های شهری تاکنون مطالعات زیادی بر روی ترکیب شیمیایی، کانی‌شناسی و یا سایر خواص آنها در این‌گونه محیط‌ها انجام شده است که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود.

^۱ Acute Coronary Syndrome (ACS)

کرمانی و همکاران (۱۳۹۲) مطالعه توصیفی-مقطعی در هوای محدوده بیمارستان سینای تهران انجام دادند. بر طبق این مطالعه ۳۱ نمونه در ماه‌های اردیبهشت و خرداد در یکی از مناطق مرکزی شهر تهران برداشت شد و غلظت ذرات $PM_{2.5}$ از طریق وزن سنجی محاسبه گردید. غلظت فلزات سنگین نیز پس از هضم نمونه‌های جمع‌آوری‌شده و از طریق تزریق به دستگاه ICP تعیین گردید. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت ذرات $PM_{2.5}$ به ترتیب $1/64$ و $1/2$ برابر بیشتر از استانداردهای تعیین شده توسط WHO و آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده برای کیفیت هوای شهری است (کرمانی و همکاران، ۱۳۹۲).

ارفعی نیا (۱۳۹۲) در یک ایستگاه سنجش آلودگی در منطقه ۱۲ شهر تهران ۳۱ نمونه جمع‌آوری نمودند. نتایج مطالعه وی نشان داد که عمده‌ترین عناصر در ذرات $PM_{2.5}$ به ترتیب اکسیژن، کلسیم، آلومینیوم، آهن، منیزیم، پتاسیم، روی است و در برخی ذرات سولفور، فلوئور، سدیم نیز در غلظت‌های بالا یافت شده است. کانی‌های اصلی این ذرات بیشتر در ۴ گروه شامل: کربنات‌ها، کانی‌های رسی، سیلیکات‌ها و فیلوسیلیکات‌ها قرار می‌گیرند. نتیجه‌گیری کلی این تحقیق نشان داد که این عناصری عمدتاً منشأ پوسته‌ای داشته و فعالیت‌های انسان‌زاد نقش زیادی در تولید و انتشار این عناصر نداشته‌اند. در بیشتر ذرات معلق، عنصر کربن نیز شناسایی شده است که درصد بالای کربن در برخی ذرات معلق نشان‌دهنده احتراق سوخت‌های فسیلی می‌باشد.

مظلومی و همکاران (۱۳۹۶) غلظت فلزات و شبه فلزات را در گردوغبارهای خیابانی غرب و شرق تهران مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های حاصل از پژوهش آنان نشان داد که ذرات معلق در هر دو منطقه شرق و غرب از نظر عناصر Ba و $Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr$ غیر آلوده بوده و منشأ این عناصر منابع عمدتاً طبیعی است در حالیکه فلزاتی چون Cu, Cd, As, Zn, Sn, Pb آلودگی متوسط تا بالایی را نشان دادند. تنها آلودگی Pb در گردوغبار خیابانی هر دو منطقه در سطح بالایی ارزیابی گردید. بالاتر بودن

میزان سرب منطقه نمونه برداری شرق باعث شده است که این منطقه ریسک اکولوژیکی بالاتری نسبت به منطقه نمونه برداری غرب نشان دهد که عمده‌تاً مربوط به حمل و نقل شهری و خودروهای موجود در منطقه می‌باشد. در منطقه غرب نیز بالاترین میزان ریسک اکولوژیکی مربوط به عنصر Cd است که در ساخت باتری، پلاستیک و مصالح ساختمانی استفاده می‌شود

رجبی و بیرانوند (۱۳۹۴) پژوهشی را تحت عنوان بررسی غلظت و سطوح آلودگی فلزات سنگین در ذرات معلق در سه شهر سنندج، خرم‌آباد و اندیمشک انجام دادند. اندازه‌گیری فلزات به دو روش جذب اتمی و کوره گرافیتی انجام گرفت و سطح آلودگی فلزات سنگین بوسیله شاخص‌های ضریب زمین انباشت^۱ (Igeo) و ضریب آلودگی^۲ (EF) ارزیابی گردید. بر اساس نتایج به دست آمده شاخص‌های EF و Igeo میزان آلودگی فلزات Ag و Cu بیش از فلزات دیگر ارزیابی گردید. دو منبع فعالیت‌های انسان‌زاد و فرسایش خاک برای آلودگی ذرات گردوغبار به فلزات سنگین مشخص شد. ذرات با غلظت بالای فلزات عمده‌تاً در نواحی صنعتی متمرکز شده بودند در حالیکه حضور فلزات سنگین با غلظت‌های نسبتاً پایین در ذرات معلق در نواحی غیر صنعتی و عمده‌تاً با فرسایش خاک مرتبط هستند.

سلیمانی و همکاران (Soleimani et al., 2018) غلظت فلزات سنگین در ذرات PM_{2.5} در برخی ایستگاه‌های سنجش آلودگی هوا در شهر اصفهان را بین سال‌های ۲۰۱۴ و ۲۰۱۵ مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج به دست آمده غلظت سه فلز آرسنیک، کادمیم و نیکل در تمامی ایستگاه‌ها از حد استاندارد USEPA فراتر رفته است. غلظت دو فلز کروم و مس نیز در برخی ایستگاه‌ها بالاتر از استاندارد مورد نظر به دست آمد. نتایج تحلیل‌های آماری نیز نشان داد که منابع بالقوه فلزات در ذرات معلق در سطح شهر اصفهان عبارتند از احتراق سوخت‌های فسیلی، سایش لاستیک خودروها، فعالیت‌های صنعتی (به‌ویژه صنایع فولاد) و همچنین طوفان‌های گردوغبار.

^۱ Geo-Accumulation Index

^۲ Enrichment Factor

۲-۶-۱- مروری بر مطالعات انجام شده در سایر نقاط جهان

موهنراج و عزز (Mohanraj and Azeez, 2004) مطالعه‌ای در شهر Coimbatore در جنوب هند انجام دادند. آنان در این پژوهش ذرات گردوغبار (PM_{2.5}) بر روی فیلترهای فایبرگلاس را جمع‌آوری و آنالیز کردند. نتایج این تحقیق نشان داد غلظت‌های فلزات سنگین در مناطق شهری، صنعتی و تجاری میزان بالاتری را نسبت به مناطق مسکونی و حومه نشان می‌دهد و با افزایش وسایل نقلیه و توسعه شهری فلزاتی چون سرب، روی، مس و کادمیم دارای روند افزایشی قابل‌ملاحظه‌ای هستند. همچنین از نظر زمانی فلزاتی چون کروم، کادمیوم و روی در این شهر نسبت به سال‌های گذشته غلظت بالاتری را نشان می‌دهند.

کرزمینسکا و همکاران (Krzemińska et al., 2006) نوسانات فصلی و مکانی ذرات معلق را در شهر Łódź لهستان مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج به دست آمده این پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که دو منبع اصلی برای آلودگی ذرات معلق در هوای این شهر وجود دارد: ۱. سوختن زغال‌سنگ به عنوان منبع اصلی تأمین گرما و تولید برق و همچنین وجود سه نیروگاه بزرگ در داخل شهر ۲. انتشار ذرات معلق و آئروسول‌ها بوسیله ترافیک و وسایل نقلیه و موتوری. اندازه ذرات منتشر شده از این دو منبع آلودگی قطری کمتر از ۱ میکرومتر برآورد گردید.

در پژوهشی ارشاد و همکاران (Arshad et al., 2015) غلظت فلزات سنگین در ذرات معلق هواگرد را در نه منطقه شهر مانژونگ مالزی مورد بررسی قرار دادند. به طور کلی نتایج آنان نشان داد که غلظت فلزات سنگین در ذرات معلق این شهر (۰/۱۳- ۰/۰۲ $\mu\text{g}/\text{m}^3$) پایین‌تر از استانداردهای جهانی WHO و سازمان محیط‌زیست ایالت انتاریو (کانادا) است. هرچند در چند نقطه غلظت نسبتاً بالایی از مس، روی، کروم و

سلنیوم مشاهده شد که ضریب غنی‌شدگی (EF) کمتر از ۱۰ را نشان می‌دادند اما سایر عناصر با $EF < 5$ عمدتاً دارای منشأ طبیعی بودند.

غلظت و ترکیب شیمیایی ذرات $PM_{2.5}$ و PM_1 در شهر استانبول توسط اونات و همکاران (Onat et al., 2012) مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش خصوصیات و ویژگی‌های ابتدایی $PM_{2.5}$ و PM_1 جمع‌آوری شده در یک ایستگاه پرتراфик شهری در مجاورت بزرگراه تعیین شد. غلظت ذرات $PM_{2.5}$ و PM_1 به دست آمده را بر روی فیلترهای فایبرگلاس تعیین کردند (۱۹ نمونه) که به ترتیب برای $PM_{2.5}$ ، $40/5$ میکروگرم بر مترمکعب و برای PM_1 ، $22/1$ میکروگرم بر مترمکعب به دست آمد. این نتایج تقریباً ۱۰ برابر بیشتر از نتایج مشاهده‌شده در مطالعات قبلی در شهر استانبول بود. ۲۳ عنصر شناسایی شده در ذرات معلق عبارتند از Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Ba. غلظت عناصر سمی و سرطان‌زا مثل کروم، وانادیوم و منگنز در غلظت‌های پایین‌تری از حد مجاز WHO و EPA قرار داشتند. همچنین در این مطالعه مشخص شد که Co و As عمدتاً از فعالیت‌های انسانی به ویژه منابع ترافیکی (اگزوز ماشین‌ها و ...) منشأ گرفته‌اند.

به منظور تعیین و ارزیابی آلودگی‌های ناشی از $PM_{2.5}$ و تأثیر آن بر سلامت انسان داهاری و همکاران (Dahari et al., 2019) در مطالعه‌ای موردی، میانگین غلظت $PM_{2.5}$ بیست‌و‌چهار ساعته در هوای کلان‌شهرهای جنوب شرقی آسیا را اندازه‌گیری نمودند. یافته‌های آنان نشان داد که میانگین غلظت جرم ذرات $PM_{2.5}$ در شهرهای بزرگ بین ۱۱ تا $72/3 \mu g/m^3$ است که بسیار بیشتر از حد استاندارد WHO است. در شهرهای کوچک‌تر این مقدار در حدود $5/30 - 55/89 \mu g/m^3$ و برای مناطق روستایی در حدود $30 \mu g/m^3$ اندازه‌گیری شد. فلزات شناسایی شده در ذرات $PM_{2.5}$ عبارتند از Ba, Cd, Pb, Se, Al, Cr, Mn, Ca, Fe, Ni, V, Rb, Cu, Bi, Zn, K که فلز روی بالاترین غلظت را در حدود $419/30 - 133/50$ نانوگرم بر مترمکعب را نشان داد. همچنین اجزای اصلی یون‌های انحلال‌پذیر در

آب نیز به شرح ذیل شناسایی شدند: $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ که Na^+ و NH_4^+ و Cl^- که از نمک‌های دریایی و ترکیبات صنعتی منشأ می‌گیرند؛ Ca^{2+} و Mg^{2+} از گردوغبارهای معدنی ناشی شده و NH_4^+ ، K^+ و SO_4^{2-} نیز حاصل سوختن زیست‌توده (Biomass) در نظر گرفته شد.

فصل وم

رو ا ام و

۳-۱- مقدمه

در این فصل به مباحثی چون روش نمونه‌برداری از ذرات PM و دستگاه‌های مورد استفاده، روش هضم فیلترها، اندازه‌گیری غلظت فلزات در نمونه‌های هضم شده، مطالعه کانی‌شناسی نمونه‌ها و برخی روش‌های مورد استفاده در تحلیل داده‌ها اشاره خواهد شد.

۳-۲- نمونه‌برداری از ذرات PM

سایت نمونه‌برداری در پشت‌بام سازمان حفاظت محیط‌زیست و در ارتفاع ۱۴ متری از سطح زمین انتخاب گردید. این ارتفاع اثر ساختمان‌های اطراف بر الگوی بادهای و همچنین اثر رفت و آمد خودروها را به حداقل می‌رساند. سایر مشخصات محل نمونه‌برداری بر اساس استانداردهای سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 1999) و بر طبق جدول (۳-۱) در نظر گرفته شد.

نمونه‌های ذرات PM_{2.5} در طول پنج ماه در فصل بهار (اردیبهشت و خرداد) و در فصل تابستان (تیر، مرداد و شهریور) توسط دستگاه مکش هوا برداشت شد. به منظور نمونه‌برداری، ابتدا دستگاه مکش هوا پایین حجم (Low volume) مدل Waltham PQ200 Sampler (شکل ۳-۱) در پشت‌بام سازمان حفاظت محیط‌زیست مستقر گردید.

جدول (۳-۱) استانداردهای مکان‌یابی ایستگاه‌های اندازه‌گیری ذرات PM بر اساس رهنمون‌های (USEPA, 1999)

پارامتر	استاندارد
فاصله از خیابان	۲۰ متر >
فاصله از نزدیک‌ترین درخت	۲۰ متر >
فاصله از نزدیک‌ترین منبع آلودگی هوا	۲۰ متر >
فاصله از موانع	دو برابر ارتفاع از مانع
فاصله از سطح زمین	۱۵-۳ متر

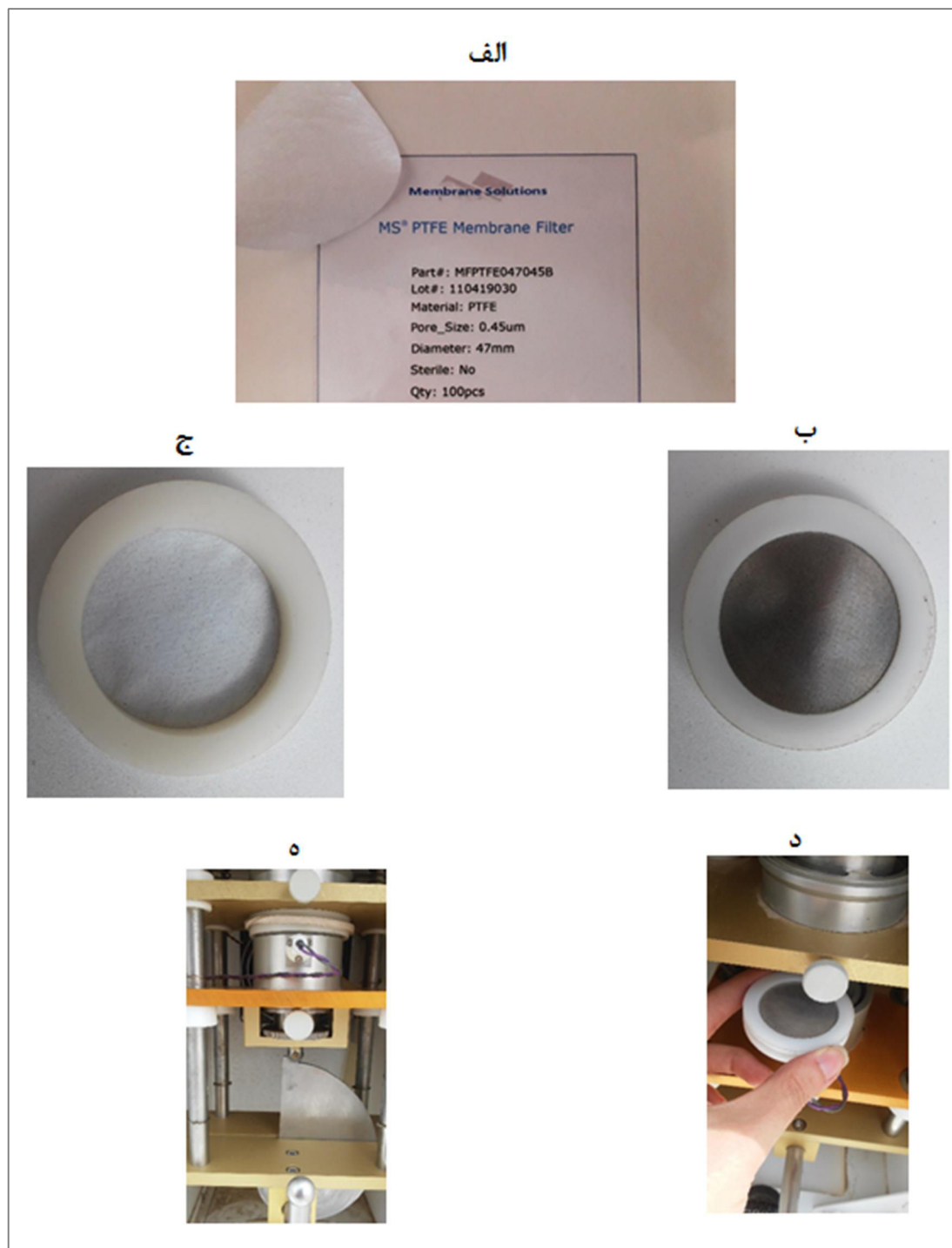


شکل (۱-۳) نصب و راه اندازی دستگاه پایین حجم مدل SAMPLERS.PQ200 WALTHMAN در پشت بام اداره محیط زیست

نمونه برداری از ذرات معلق مطابق با روش استاندارد EPA انجام گرفت. بدین صورت که ذرات معلق توسط دستگاه مورد اشاره مکیده شده و بر روی فیلترهای ۰/۴۵ میکرون از جنس تفلون (PTFE) (شکل ۲-۳ الف) در طول ۲۴ ساعت (۸ صبح تا ۸ صبح فردا) و با دبی ۱۶/۷ لیتر در دقیقه جمع آوری گردید. قبل از انجام فرآیند نمونه برداری، ابتدا فیلتر PTFE خشک شده و توسط ترازوی دیجیتال توزین گردید و در نهایت در داخل نگهدارنده دستگاه قرار گرفت. تصاویری از فیلترهای مورد استفاده قبل و بعد از خروج از دستگاه در شکل های (۲-۳ ب، ج، د و ه) آورده شده است. همان طور که قبلاً ذکر شد مدت زمان نمونه برداری ۲۴ ساعت (از ۸ صبح تا ۸ صبح فردا) تنظیم گردید.

۳-۳- تجهیزات و لوازم مورد استفاده در فرایند نمونه برداری

- (۱) دستگاه نمونه برداری هوا Low volume مدل SAMPLERS.PQ200
- (۲) فیلترهای تفلونی (PTFE) با اندازه منفذ (Pore size) ۰/۴۵ میکرون و قطر ۴۷ میلی متر (شکل ۳-۳ الف)
- (۳) انبر و پتری دیش استریل جهت برداشت و نگهداری نمونه های فیلتر جمع آوری شده
- (۴) فویل آلومینیومی و سلفون جهت بسته بندی نمونه ها
- (۵) ترازوی دیجیتالی با دقت ۵ رقم اعشار جهت وزن کردن فیلترها قبل و بعد از نمونه برداری
- (۶) آون و دسیکاتور جهت خشک کردن فیلترها



شکل (۲-۳) فیلتر تفلونی و نحوه قرارگیری فیلتر در داخل دستگاه

الف) فیلتر PTFE (ب و ج) قرارگیری فیلتر به شکل صحیح در داخل نگهدارنده (د و ه) انتقال فیلتر به داخل دستگاه

۴-۳ - آماده‌سازی نمونه‌ها

بلافاصله بعد از اتمام فرایند نمونه‌برداری و کارکرد دستگاه، فیلتر بوسیله انبر استریل به پتری دیش استریل منتقل شد و تاریخ و مشخصات هر نمونه بوسیله برچسب بر روی آن یادداشت گردید. ظروف حاوی فیلتر توسط سلفون کاملاً پک شده و درون فویل آلومینیومی قرار گرفت. بعد از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه فیلترها به مدت ۲۴ ساعت درون دسیکاتور جهت خشک شدن قرار گرفت. بعد از خشک کردن نمونه‌ها، فیلترها توسط ترازوی دیجیتال وزن شدند.

۵-۳ - هضم فیلترهای PTFE

بعد از مرحله آماده‌سازی و توزین فیلتر نوبت به هضم فیلتر تفلونی می‌رسد. در ابتدا ظروف مورد نیاز توسط HNO_3 ۴ درصد اسید شویی گردیده و سپس با آب مقطر خالص شسته شدند (شکل ۳-۳ الف). برای هضم هر فیلتر تفلونی در مرحله اول فیلتر در داخل بشر پلی‌اتیلن به همراه ۲ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک و ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد برای مدت ۱ ساعت قرار گرفت (شکل ۳-۳ ب).



شکل (۳-۳) اسیدهای مورد نیاز برای هضم فیلتر

الف) اسیدها و تجهیزات برای هضم فیلتر تفلونی (ب) قرارگیری فیلتر در داخل مخلوط اسیدها به مدت ۱ ساعت

بعد از ۱ ساعت قرارگیری فیلتر در اسید، برای هضم کامل فلزات و آلاینده‌های ته‌نشین شده بر روی فیلتر نمونه برای مدت زمان ۲۰ دقیقه در داخل ماکروویو با توان ۱۸۰ وات و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد (شکل ۳-۴).

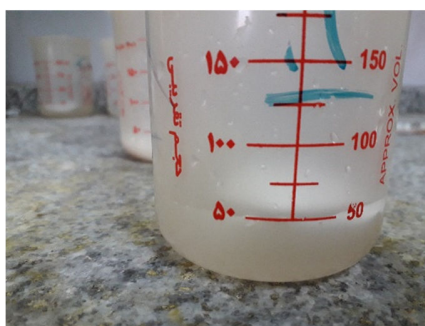


شکل (۳-۴) قرارگیری نمونه‌ها داخل دستگاه ماکروویو

بعد از خنک شدن نمونه به آن ۰/۸ گرم اسید بوریک اضافه شده (شکل ۳-۵ الف، ب و ج) و توسط آب دوبار تقطیرشده به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و در نهایت به ظرف پلی‌اتیلن استریل شده منتقل شد. محلول آماده شده جهت آنالیز، شناسایی و تعیین غلظت فلزات سنگین به آزمایشگاه معتمد منتقل گردید.



الف) اضافه کردن اسید بوریک به نمونه



ب) رساندن به حجم 50ml توسط آب مقطر ج) انتقال محلول نهایی به ظرف

شکل (۳-۵) هضم کامل ذرات از روی فیلترهای تفلونی

۳-۶- اندازه‌گیری غلظت فلزات

در آزمایشگاه غلظت فلزات توسط دستگاه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌یافته القایی (ICP-MS) با حدود آشکارسازی بین ۰/۰۱ تا ۰/۵ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری گردید. ضمناً به منظور صحت‌سنجی بیشتر و مقایسه غلظت‌های به دست آمده، یک نمونه فیلتر خام (پس از هضم به روش فوق) به کمک همین دستگاه آنالیز گردید.

۳-۷- تعیین اندازه و ریخت‌شناسی ذرات

به منظور تعیین اندازه، فراوانی ریخت‌شناسی ذرات جمع‌آوری شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس EDX استفاده گردید. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک پرتو الکترونی به نمونه تابیده می‌شود، برخورد الکترون با ماده شامل سازوکارهای مختلفی می‌باشد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به برخورد و تولید الکترون ثانویه، پس‌پراکندگی و پیش‌پراکندگی تولید اشعه ایکس اشاره کرد. با توجه به سازوکارهای موجود تحلیل نتایج هر یک از آنها داده‌هایی در مورد شکل و اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی (آنالیز عنصری) ماده به دست می‌آید. با این روش می‌توان تصاویری با بزرگنمایی ۱۰۹-۱۰ برابر و همچنین شناسایی مشخصات شیمیایی و اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه را به دست آورد. هرگاه الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کند، موجب تولید اشعه ایکس موجود در نمونه می‌شوند. به همین علت میکروسکوپ‌های الکترونی به‌طور فزاینده‌ای برای میکرو آنالیز استفاده می‌شوند.

در روش آنالیز میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در این پژوهش آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از لایه نازکی از پوشش طلا انجام گردید. در این خود فیلتر به عنوان نگهدارنده نمونه در نظر گرفته شد. با تاباندن پرتوایکس به یک نمونه از طریق دستگاه XRD (تفریق پرتو X) می‌توان دیاگرام تفرق یک بلور را که از انعکاس پرتوایکس در برخورد با ساختمان بلوری نمونه به دست می‌آید، بر روی یک فیلم عکاسی، کاغذ و یا مانیتور بصورت نمودار ثبت کرد. از آنجایی که نمودار تفرق نور یک بلور عامل مشخص‌کننده هر ماده می‌باشد. می‌تواند اطلاعات جامعی را در مورد ساختمان بلوری جسم و تشخیص آن به دست بدهد.

۳-۸- شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده

به منظور تعیین و شناسایی فازهای بلورین موجود در ذرات معلق، تعداد ۳ نمونه از فیلترها به منظور آنالیز به روش پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه شرکت ایمیدرو ارسال گردید.

۳-۹- تحلیل آماری داده‌ها

در مطالعات زیست‌محیطی، آگاهی از پارامترها و ویژگی‌های آماری گروهی از داده‌ها، اولین قدم برای شناسایی ماهیت داده‌ها است. آنالیز آماری، ابزاری قدرتمند در ارزیابی خواص و آلودگی خاک است و در تفسیر داده‌های زیست‌محیطی، کمک شایانی می‌کند. آلودگی یکی از پدیده‌های زیست‌محیطی است که دارای ماهیت چند متغیره و کمی است و بدین علت می‌توان از روش‌های آماری در توصیف یا تحلیل آن استفاده نمود (Sielaff and Einax, 2007).

۳-۹-۱- آمار توصیفی

آمار توصیفی، شامل تعیین پارامترهایی مانند حداکثر و حداقل داده‌ها، میانگین و انحراف معیار داده‌ها است و می‌تواند تصویری کلی از داده‌ها ارائه دهد.

۳-۹-۲- تحلیل مؤلفه اصلی^۱

تحلیل مؤلفه اصلی از جمله مهم‌ترین روش‌های آماری چند متغیره است و از آن برای ارائه اطلاعات بیشتر در مورد ارتباط بین نقاط نمونه‌برداری، غلظت آلاینده‌ها، الگوهای همبستگی و عوامل نهفته در

^۱- PCA

ساختار مجموعه داده‌ها، به طور گسترده استفاده شده است (Yalcin et al., 2008). این روش همچنین می‌تواند در شناسایی منابع یا منشأهای آلودگی، مورد استفاده قرار گیرد (Luo et al., 2007).

۳-۱۰- نرم‌افزارهای به کار رفته جهت تحلیل داده‌ها

برای انجام تحلیل آماری داده‌ها در این پژوهش، از نرم‌افزارهای MS Excel-2016 و SPSS-12 و برای مشاهده نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی از نرم‌افزار ImageJ استفاده گردید.

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

همان‌طور که قبلاً گفته شد ذرات معلق به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا مکان مناسبی برای جذب فلزات سنگین یا بالقوه سمی به حساب می‌آیند. میزان این فلزات در ذرات معلق می‌تواند اطلاعات مهمی در مورد شدت آلودگی هوا، شاخص کیفیت هوا و ارزیابی ریسک سلامت انسان فراهم آورد. هدف از این پژوهش ارزیابی غلظت فلزات سنگین و بررسی خصوصیات کانی‌شناسی ذرات $PM_{2.5}$ و تخمین ریسک ناشی از مواجهه انسانی با این ذرات در یکی از میادین پر رفت‌وآمد شهر تهران (میدان هفت تیر) است. در این فصل به تفسیر داده‌های حاصل از نمونه‌برداری و تجزیه غلظت فلزات سنگین در ذرات PM ، تعیین منشأ فلزات و بررسی ویژگی‌های کانی‌شناختی ذرات $PM_{2.5}$ خواهیم پرداخت.

۴-۲- غلظت ذرات معلق ($PM_{2.5}$)

برای تعیین غلظت یا تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ می‌باید فیلترها توسط ترازوی دیجیتالی وزن شده و بعد از پایان نمونه‌برداری نیز فیلترها توزین شود. هم‌چنین حجم هوای عبوری را نیز یادداشت کرده و غلظت ذرات را از طریق معادله ۴-۱ محاسبه می‌کنیم:

$$PM_{2.5} = \frac{(W_f - W_i) * 10^6}{V} \quad \text{رابطه ۴-۱}$$

در این رابطه $PM_{2.5}$ نشانگر غلظت ذرات معلق با قطر آئرودینامیکی کوچک‌تر و مساوی 2.5 میکرون ($\mu g/m^3$)، W_f وزن فیلتر در پایان نمونه‌برداری (gr)

W_i وزن فیلتر قبل از نمونه‌برداری (gr)،

V حجم هوای عبوری (m^3) که خود از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V = Q \times t \quad \text{رابطه ۴-۲}$$

که در آن Q میانگین دبی هوا (برحسب m^2/min) در آغاز و پایان نمونه برداری در شرایط استاندارد است.

همان طور که در معادلات بالا مشاهده می شود حجم هوای مورد استفاده در محاسبات حجم تبدیل شده به شرایط استاندارد است. این الزام به علت مقایسه کردن غلظت ذرات معلق اندازه گیری شده در نقاط مختلف جغرافیایی و در شرایط جوی و زمانی با استانداردهای تدوین شده بوسیله سازمان های حفاظت محیط زیست در کلیه نقاط دنیا است.

در جدول (۴-۱) نتایج آماری غلظت $PM_{2.5}$ به همراه دمای اندازه گیری شده در ماه های برداشت نمونه ها آورده شده است. میانگین دما در مدت نمونه برداری ۳۲/۱۵ درجه سانتی گراد و حداکثر میانگین روزانه با ۳۸ درجه سانتی گراد به ۹ تیرماه مربوط می شود. حداقل میانگین دما نیز ۲۹/۳ در روزهای ۱۹ و ۲۰ خرداد ثبت گردید.

جدول (۴-۱) مشخصات آماری غلظت ذرات $PM_{2.5}$ ($\mu g m^{-3}$) و دما در ایستگاه مورد مطالعه

ماه	میانگین		حداکثر		حداقل		میان		انحراف معیار	
	دما °C	$PM_{2.5}$	دما °C	$PM_{2.5}$	دما °C	$PM_{2.5}$	دما °C	$PM_{2.5}$	دما °C	$PM_{2.5}$
اردیبهشت	۲۹/۷	۳۲/۴	۲۹/۹	۴۱/۵	۲۹/۶	۸/۳	۲۹/۶۵	۳۹/۹	۰/۱۴	۱۶/۰۹
خرداد	۳۰/۱	۳۲/۵	۳۱	۶۲/۲۹	۲۹/۳	۲۰/۷۶	۳۰	۲۴/۹۱	۰/۷۶	۱۶/۴۹
تیر	۳۵/۱	۱۶/۹۵	۳۸	۳۳/۲۲	۳۲	۸/۳	۳۵/۶	۱۶/۶۱	۱/۷۶	۶/۷۳
مرداد	۳۴/۴۷	۱۶/۰۱	۳۷/۵	۲۰/۷۶	۳۰/۹	۸/۳	۳۵	۱۶/۶۱	۲/۰۹	۴/۵۷
شهریور	۳۱/۴	۱۶/۷۹	۳۳/۸	۲۴/۹	۲۹/۸	۹/۵	۳۱/۵	۱۵/۰۳	۱/۶	۵/۸
کل دوره	۳۲/۱۵	۲۲/۹۳	۳۸	۶۲/۲۹	۲۹/۳	۸/۳	۳۱/۵	۱۶/۶۱	۰/۷۹	۵/۸۵

میانگین کل غلظت ذرات $PM_{2.5}$ برداشت شده برابر با ۲۲/۹۳ است که بیشترین آن ۶۲/۲۹ میکروگرم بر مترمکعب در ۱۹ خرداد و کمترین میزان غلظت نیز ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۱۱ و ۳۰ تیر، ۹ و ۲۳ مردادماه ثبت شده است. همچنین میانگین کل ثبت شده برای اردیبهشت ماه ۳۲/۴، با حداقل ۸/۳ و حداکثر ۴۱/۵ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۲۰ و ۲۸ ام اردیبهشت ثبت گردید. روند تغییرات

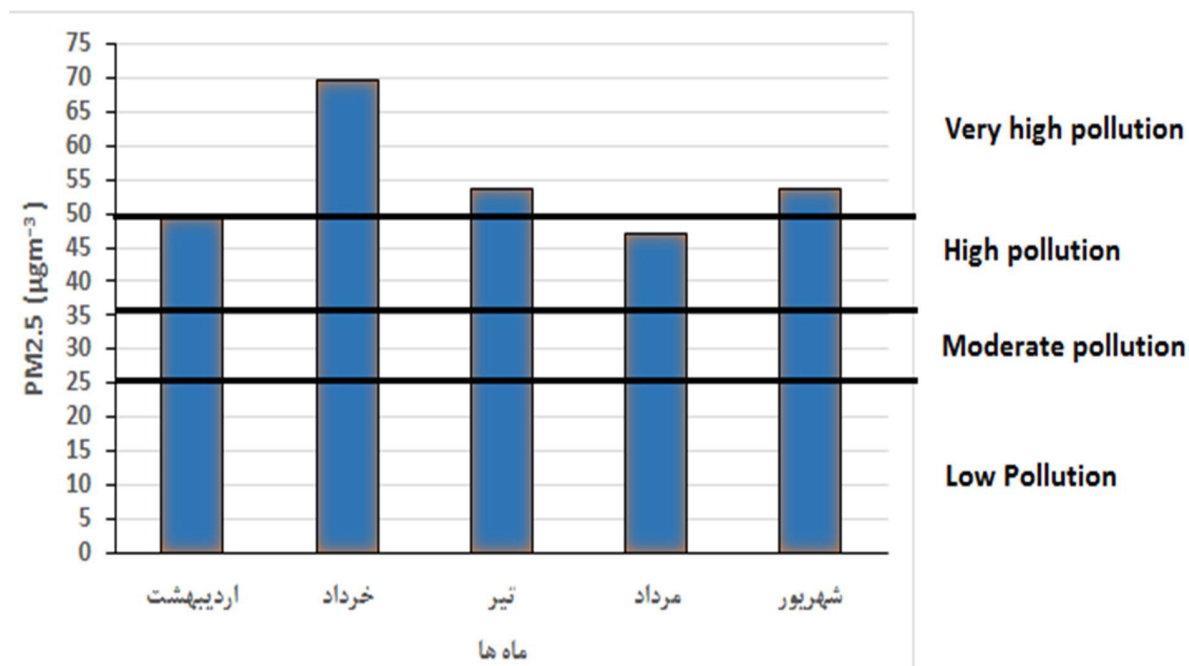
میانگین غلظت $PM_{2.5}$ در خردادماه نشان داد بیشترین میانگین غلظت در روز ۲۴ خرداد برابر با ۴۱/۵۲ میکروگرم بر مترمکعب و حداقل میانگین آن در ۲۰ خرداد، ۲۰/۷ میکروگرم بر مترمکعب است. در تیرماه نیز میانگین غلظت برابر با ۱۶/۹۵ میکروگرم بر مترمکعب بود که حداکثر و حداقل تغییرات میانگین روزانه آن به ترتیب ۳۳/۲۲ و ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۲۵ تیر(حداکثر) و ۱۱ و ۳۰ (حداقل) تیرماه ثبت شد. میانگین کل غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در مردادماه برابر با ۱۶/۱ میکروگرم بر مترمکعب اندازه‌گیری شد که حداقل و حداکثر آن به ترتیب ۲۰/۷۶ و ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب است. نتایج به دست آمده برای شهریورماه هم میانگین کل غلظت ذرات را ۱۶/۹ میکروگرم بر مترمکعب نشان داد که حداکثر غلظت آن در ۳ شهریور به میزان ۲۴/۹ میکروگرم بر مترمکعب و حداقل آن ۹/۵ میکروگرم بر مترمکعب در روز ۳ ام این ماه ثبت شد.

در مقایسه با مقادیر مجاز و توصیه شده بین‌المللی مشاهده می‌شود که میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر ۵ ماه به‌ویژه در ماه خرداد از میزان مجاز توصیه شده توسط WHO ($10 \mu g m^{-3}$) ، USEPA ($35.5 \mu g m^{-3}$) و همچنین استاندارد ملی کیفیت هوا^۱ ($12 \mu g m^{-3}$) بالاتر است. با این حال مقادیر به دست آمده در این مطالعه در بازه غلظت‌های به دست آمده برای $PM_{2.5}$ در سایر شهرهای جهان (بین ۹ تا ۱۰۰ میکروگرم بر مترمکعب) قرار می‌گیرد و تفاوت‌های که بین شهرهای مختلف از نظر غلظت ذرات معلق مشاهده می‌شود بیشتر به علت تفاوت در آب‌وهوا، توپوگرافی و موقعیت جغرافیایی است .

بر اساس دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی می‌توان کیفیت هوا را بر اساس میانگین تراکم یا غلظت ذرات $PM_{2.5}$ به چهار سطح تقسیم کرد: آلودگی کم ($< 25 \mu g m^{-3}$)، آلودگی متوسط ($25-35.5 \mu g m^{-3}$) ، آلودگی شدید ($35.5-50 \mu g m^{-3}$) و آلودگی خیلی شدید ($> 50 \mu g m^{-3}$). بر اساس شکل ۴-۱ می‌توان

¹ National Ambient Air Quality Standards(NAAQS)

مشاهده کرده که کیفیت هوای میدان هفت تیر بر اساس میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر چهار ماه نمونه‌برداری در سطح شدید (High pollution) تا خیلی شدید (Very high pollution) قرار می‌گیرد.



شکل (۴-۱) تقسیم‌بندی سطح آلودگی بر اساس غلظت $PM_{2.5}$ در ماه‌های مختلف نمونه‌برداری

۴-۳- محاسبه شاخص کیفیت هوا بر اساس غلظت ذرات $PM_{2.5}$

AQI^۱ شاخصی جهت گزارش روزانه کیفیت هوا است. به معنای ساده‌تر این شاخص مردم را از پاک بودن یا آلوده بودن هوا (کیفیت هوا) آگاه می‌سازد و اثرات سلامتی مربوط با آن را ارائه می‌کند. به عبارت دیگر AQI به اثرات سلامتی ناشی از مواجهه با هوای آلوده (ناسالم) می‌پردازد. AQI برای آلاینده‌های اصلی هوا یعنی ذرات معلق، دی‌اکسید نیتروژن، ازن سطح زمین، منواکسید کربن و دی‌اکسید گوگرد محاسبه می‌شود. همان‌گونه که در جدول ۴-۲ نشان داده شده است شاخص کیفیت هوا را در شش سطح کلی طبقه‌بندی می‌کنند: سطح خوب که با رنگ سبز نمایش داده می‌شود AQI بین ۰ تا ۵۰ است و کیفیت

^۱ Air Quality Index

هوا رضایت‌بخش و فاقد ریسک سلامتی و یا ریسک سلامتی در این حالت ناچیز می‌باشد. در سطح متوسط AQI بین ۵۱ تا ۱۰۰ است. کیفیت هوا قابل‌قبول می‌باشد ولی می‌تواند برای تعداد بسیار کمی از افراد که نسبت به ذرات معلق، دی‌اکسید نیتروژن و ازن حساسیت دارند باعث بروز علائم تنفسی شود. سطح ناسالم برای گروه‌های حساس، این شرایط عموم مردم را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد و فقط بعضی از افراد گروه‌های حساس در این شرایط اثرات بهداشتی خاصی را تجربه می‌کنند و در این وضعیت شاخص AQI بین ۱۰۱ تا ۱۵۰ می‌باشد. وضعیت هوای ناسالم که در جدول با رنگ قرمز آن را نمایش می‌دهند به شرایطی گفته می‌شود که AQI بین ۱۵۱ تا ۲۰۰ باشد و ممکن است هر فردی اثرات بهداشتی را تجربه کند اما گروه‌های حساس بیش از سایرین در معرض خطر هستند. در شرایط خیلی ناسالم مقدار AQI بین ۲۰۱ تا ۳۰۰ می‌باشد و شرایط هشدار را نشان می‌دهد که این وضعیت برای هرکسی می‌تواند اثرات جدی زیانباری را در پی داشته باشد. و زمانی که شاخص AQI بیش از ۳۰۰ باشد شرایط خطرناک بوده و بیانگر وضعیت اضطراری می‌باشد. در این حالت تمام افراد جامعه تحت تأثیر اثرات بهداشتی جدی قرار می‌گیرند.

جدول (۴-۲) شاخص کیفیت هوا AQI

رنگ	سطح بهداشتی	شاخص کیفیت هوا
	خوب	۰-۵۰
	متوسط	۵۱-۱۰۰
	ناسالم برای گروه‌های حساس	۱۰۱-۱۵۰
	ناسالم	۱۵۱-۲۰۰
	خیلی ناسالم	۲۰۱-۳۰۰
	خطرناک	بالتر از ۳۰۰

به منظور محاسبه AQI از رابطه زیر استفاده می‌شود (EPA, 1999). پارامترهای مورد استفاده در رابطه (۲-۴) از جدول (۲-۴) به دست آمده است.

$$I_p = \frac{I_{Hi} - I_{Lo}}{BP_{Hi} - BP_{Lo}} (\bar{x}_p - \bar{x}_{Lo}) + I_{Lo} \quad \text{رابطه (۲-۴)}$$

پارامترهای این رابطه به شرح زیر می‌باشد.

I_p : شاخص کیفیت هوا برای آلاینده p ؛ I_{Hi} مقدار AQI منطبق با BP_{Hi} ؛ I_{Lo} مقدار AQI منطبق با

BP_{Lo} است؛ BP_{Hi} نقطه شکستی که بزرگ‌تر یا مساوی C_p است؛ BP_{Lo} نقطه شکستی که کوچک‌تر یا

مساوی C_p است؛ C_p غلظت اندازه‌گیری شده (گرد شده) برای آلاینده p می‌باشد.

جدول (۳-۴) پارامترها و نقاط شکست رابطه ۲-۴ (EPA, 1999)

نقاط شکست							AQI	طبقه بندی کیفیت هوا
O_3 (ppm) ^(۱) هشت ساعته	O_3 (ppm) یک ساعته	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) ۲۴ ساعته	PM_{10} ($\mu g/m^3$) ۲۴ ساعته	CO (ppm) هشت ساعته	SO ₂ (ppm) ۲۴ ساعته	NO ₂ (ppm) یک ساعته		
۰-۰/۰۵۹	-	۰/۰-۱۵/۴	۰-۵۴	۰/۰-۴/۴	۰/۰۰۰-۰/۰۳۴	۰-۰/۰۵۳	۰-۵۰	خوب
۰/۰۶-۰/۰۷۵	-	۱۵/۵-۳۵/۰	۵۵-۱۵۴	۴/۵-۹/۴	۰/۰۳۵-۰/۱۴۴	۰/۰۵۴-۰/۱	۵۱-۱۰۰	متوسط
۰/۰۷۶-۰/۰۹۵	۰/۱۲۵-۰/۱۶۴	۳۵/۱-۶۵/۴	۱۵۵-۲۵۴	۹/۵-۱۲/۴	۰/۱۴۵-۰/۲۲۴	۰/۱۰۱-۰/۳۶۰	۱۰۱-۱۵۰	ناسالم برای گروه‌های حساس
۰/۰۹۶-۰/۱۱۵	۰/۱۶۵-۰/۲۰۴	۶۵/۵-۱۵۰/۴	۲۵۵-۳۵۴	۱۲/۵-۱۵/۴	۰/۲۲۵-۰/۳۰۴	۰/۳۶۱-۰/۶۴۰	۱۵۱-۲۰۰	ناسالم
۰/۱۱۶-۰/۳۷۴	۰/۲۰۵-۰/۴۰۴	۱۵۰/۵-۲۵۰/۴	۳۵۵-۴۲۴	۱۵/۵-۳۰/۴	۰/۳۰۵-۰/۶۰۴	۰/۶۵-۱/۲۴	۲۰۱-۳۰۰	خیلی ناسالم
(۲)	۰/۴۰۵-۰/۵۰۴	۲۵۰/۵-۳۵۰/۴	۴۲۵-۵۰۴	۳۰/۵-۴۰/۴	۰/۶۰۵-۰/۸۰۴	۱/۲۵-۱/۶۴	۳۰۱-۴۰۰	خطرناک
	۰/۵۰۵-۰/۶۰۴	۳۵۰/۵-۵۰۰/۴	۵۰۵-۶۰۴	۴۰/۵-۵۰/۴	۰/۸۰۵-۱/۰۰۴	۱/۶۵-۲/۰۴	۴۰۱-۵۰۰	

در این مطالعه محاسبه AQI بر اساس غلظت یا تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ در واحد حجم هوا صورت می‌گیرد. با توجه به غلظت‌های به دست آمده برای $PM_{2.5}$ و رابطه ۲-۴ می‌توان میزان AQI را برای ایستگاه مورد مطالعه به تفکیک ماه‌های نمونه‌برداری به دست آورد. جدول ۴-۴ نشان می‌دهد در طول مدت نمونه‌برداری میزان شاخص AQI در محدوده متوسط و خوب قرار گرفته است و بیش‌ترین مقدار نشان داده شده مربوط به خردادماه است. با توجه به اوج تردد وسایل حمل‌ونقل عمومی و شخصی (عدم وجود

تعطیلات برای دانش آموزان و کارمندان) در منطقه تا حدی این رقم قابل توجیه است و همان گونه که مشاهده می شود در ماه های تیر و مرداد با توجه به پایین آمدن میزان حمل و نقل و شروع سفرهای تابستانی این ارقام کاهش می یابد. بررسی های صورت گرفته در طول مدت نمونه برداری یک روز در ماه خرداد (۱۹ خرداد) را به عنوان آلوده ترین روز در طی روند نمونه برداری نشان داد که احتمالاً با وقوع طوفان گردوغبار در شهر تهران منطبق است. در روز نوزدهم خرداد میزان شاخص AQI برابر با ۱۴۴/۵ بوده و در نتیجه کیفیت هوا برای گروه های حساس ناسالم در نظر گرفته می شود. در مطالعه انجام شده توسط شاهسونی و همکاران (Shahsavani et al., 2010) در شهر اهواز، بالاترین میانگین و حداکثر غلظت $PM_{2.5}$ در ماه خرداد گزارش شده است، که با مطالعه حاضر مطابقت دارد. همچنین این یافته ها با نتایج حاصل از مطالعه دراکسلر و همکاران (Draxler et al., 2001) نیز همخوانی دارند. در این مطالعه حداکثر غلظت ذرات معلق در کویت، عراق و عربستان سعودی در ماه های اردیبهشت و خرداد گزارش شده است. این پژوهشگران علت این مسئله را به وقایع گردوغبار در اواخر بهار یا اوایل تابستان نسبت دادند.

جدول (۴-۴) میانگین غلظت ذرات معلق $PM_{2.5}$ برای تعیین شاخص کیفیت هوا AQI

ماه	$PM_{2.5}$	AQI	
اردیبهشت	۴۹/۶	۰-۵۰	خوب
خرداد	۶۹/۸	۵۱-۱۰۰	متوسط
تیر	۵۳/۷	۵۱-۱۰۰	متوسط
مرداد	۴۷	۰-۵۰	خوب
شهریور	۵۳/۷	۵۱-۱۰۰	متوسط

۴-۴- غلظت فلزات سنگین (بالمقوه سمی) در ذرات PM_{2.5}

همان‌طور که قبلاً گفته شد ذرات معلق به علت داشتن سطح ویژه بالا مکان مناسبی برای جذب فلزات سنگین یا عناصر بالمقوه سمی هستند. از جمله این فلزات می‌توان به سرب، روی، کادمیم، کروم، نیکل و جیوه اشاره کرد. گرچه آئروسول‌های فلزدار بخش کوچکی از جرم PM_{2.5} را تشکیل می‌دهند، اما غلظت‌های بیش از حد و یا مواجه طولانی مدت با آنها می‌تواند باعث اثرات سمی شدیدی بر روی انسان گردد.

۴-۴-۱- تبدیل غلظت فلزات

در این مطالعه بعد از تعیین غلظت فلزات در محلول حاصل از هضم نمونه‌های فیلتر و اندازه‌گیری غلظت فلزات در آنها بوسیله دستگاه جذب اتمی غلظت‌های اندازه‌گیری شده از طریق رابطه ۴-۳ استاندارد شده و به μgm^{-3} تبدیل شد.

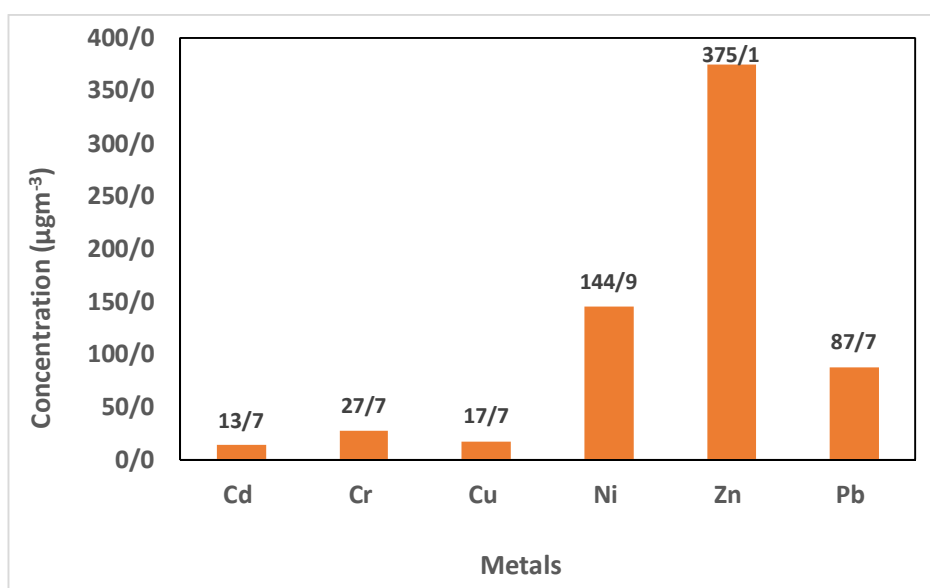
$$\text{غلظت فلز در محلول} = \frac{Gs \cdot V}{t \cdot D} \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

که در این رابطه C غلظت فلز در نمونه هوا برحسب μgm^{-3} ، Gs غلظت فلز در محلول فلزی حاصل از هضم برحسب μgl^{-1} ، v: حجم محلول ۵۰ ml، t: مدت زمان در معرض قرارگیری فیلتر برای یک شبانه‌روز ۱۴۴۰ min، D: دبی ۱۷/۶ lit/min است.

۴-۵- تغییرات ماهانه غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5}

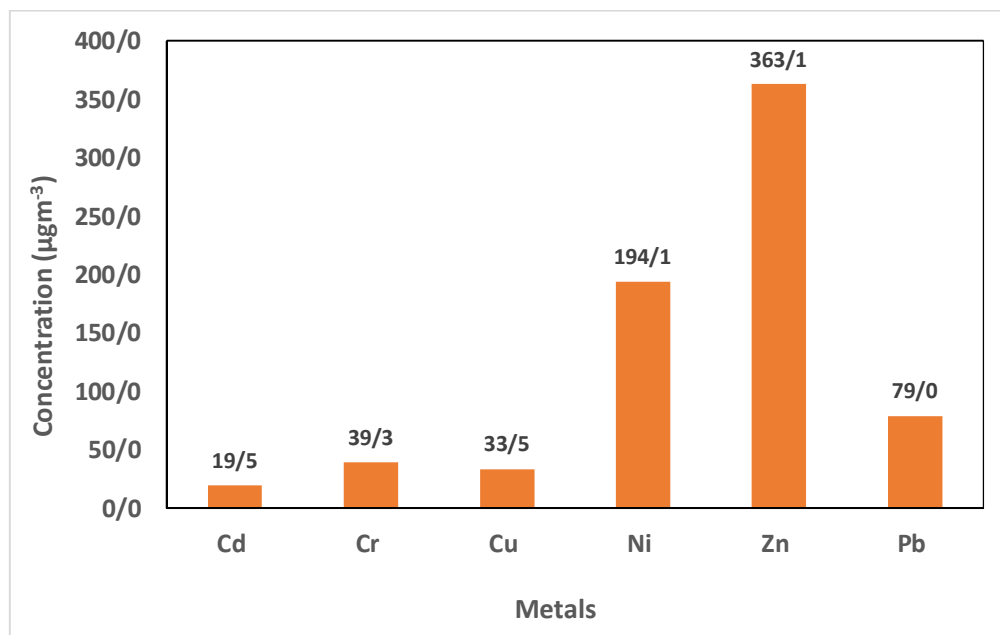
در این بخش روند تغییرات ماهانه غلظت شش فلز بالمقوه سمی (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni) در ذرات PM_{2.5} جمع‌آوری شده از ایستگاه هفت تیر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

نمودار ستونی غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ برداشت شده در اردیبهشت ماه (شکل ۴-۴) نشان می‌دهد که کمترین میزان میانگین غلظت برای فلز Cd با میانگین ۱۳/۷۱ میکروگرم بر مترمکعب و بیشترین میانگین غلظت نیز برای فلز Zn با مقدار ۳۷۵/۱۱ میکروگرم بر مترمکعب به دست آمد. بیشترین غلظت را به ترتیب می‌توان برای این شش فلز به صورت $Zn > Ni > Pb > Cr > Cu > Cd$ در نظر گرفت.



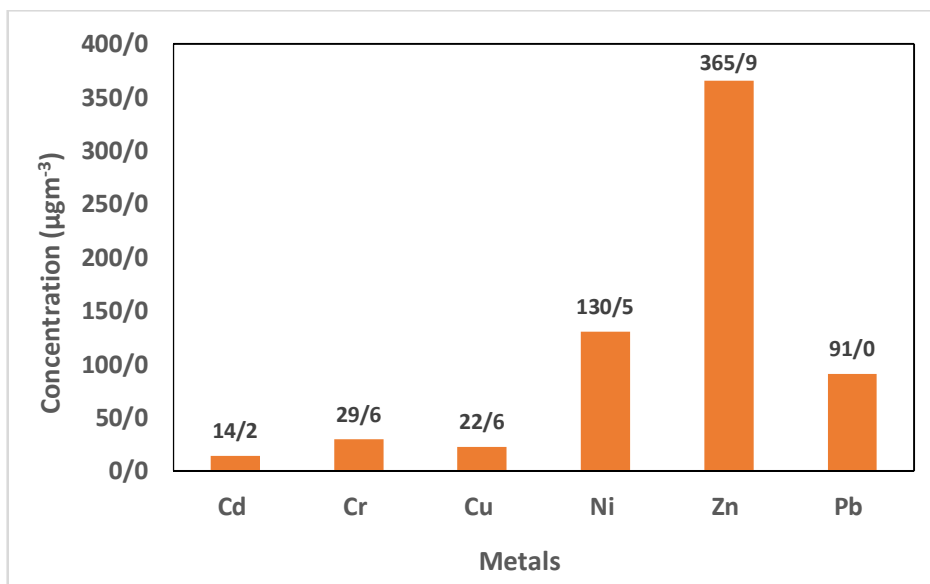
شکل (۴-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در طی اردیبهشت ماه

تغییرات غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ در خرداد ماه (شکل ۴-۵) نشان می‌دهد که فلزات روی و سرب با مقادیر ۳۶۳/۱ و ۷۹ میکروگرم بر مترمکعب بیشترین غلظت و کادمیوم با میانگین مقادیر ۱۹/۵ میکروگرم بر مترمکعب کمترین غلظت را دارا است. ترتیب فلزات از حداکثر به حداقل غلظت به صورت $Zn > Ni > Pb > Cr > Cu > Cd$ می‌باشد. همچنین بیشینه مقدار برای فلزات Cr, Cu, Ni, Zn, Pb به ترتیب برابر با ۴۵، ۳۷۵، ۴۱، ۲۷۷ و ۳۵ میکروگرم بر مترمکعب ثبت گردید.



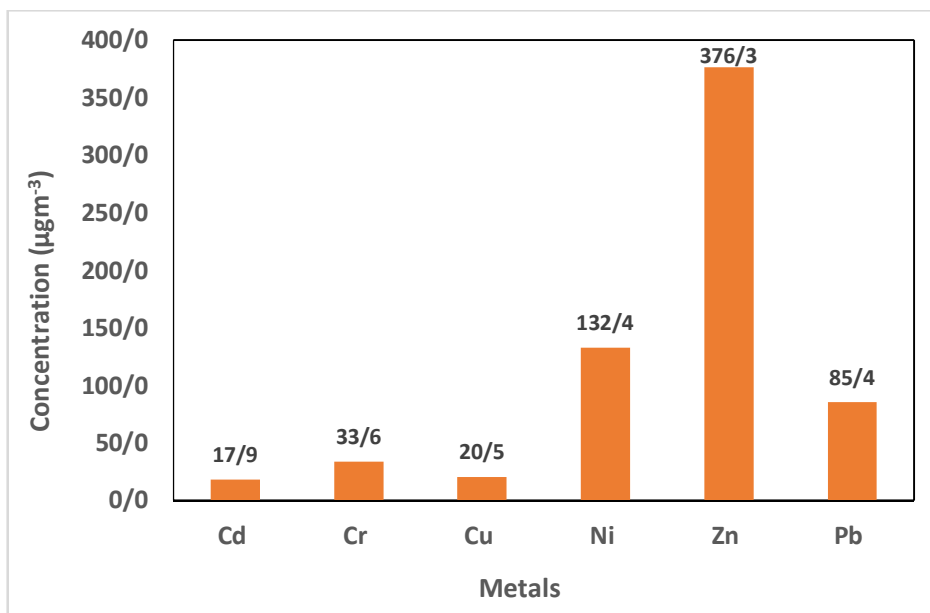
شکل (۴-۵) تغییرات غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5} در طی خردادماه

شکل (۴-۶) نیز تغییرات غلظت Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb در تیرماه را نشان می‌دهد. در این ماه میانگین فلز روی با ۳۶۵/۹ میکروگرم بر مترمکعب بالاترین غلظت و فلز کادمیوم با ۱۴/۲ میکروگرم بر مترمکعب کمترین غلظت را نشان می‌دهند. برای Cr، ۴۵ و ۲۱ میکروگرم بر مترمکعب به ترتیب نشان‌دهنده بیشترین و کمترین مقدار غلظت محاسبه شده هستند. بیشترین مقدار ثبت شده برای Cu، ۸۴ µgm⁻³ و کمترین مقدار ۱۲ µgm⁻³ است. بیشترین و کمترین مقدار به دست آمده برای فلز نیکل نیز به ترتیب ۱۴ و ۲۲۰ µgm⁻³ به دست آمد. برای سرب و روی نیز ۱۰۵ و ۴۵۲/۱ µgm⁻³ بیشترین مقدار غلظت و ۷۵ و ۲۹۸/۵ µgm⁻³ کمترین مقدار به دست آمده می‌باشند.



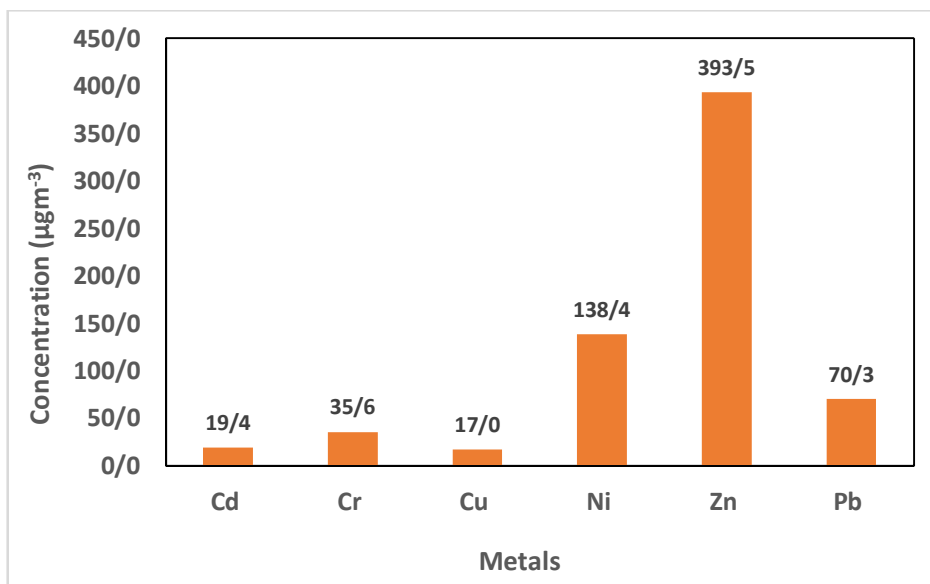
شکل (۴-۶) تغییرات غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5} در طی تیرماه

برای مردادماه تغییرات غلظت فلزات مورد مطالعه در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. در این ماه بالاترین مقادیر میانگین اندازه‌گیری شده به ترتیب برای فلزات روی ($376/3 \mu\text{gm}^{-3}$)، سرب (μgm^{-3}) ($85/4$)، کروم ($33/6 \mu\text{gm}^{-3}$)، مس ($20/5 \mu\text{gm}^{-3}$)، نیکل ($132/4 \mu\text{gm}^{-3}$) و کادمیم ($17/9 \mu\text{gm}^{-3}$) مشاهده می‌شود. برای فلز کادمیوم بیشترین و کمترین غلظت به ترتیب $23/8$ و $10/5$ میکروگرم بر مترمکعب است و بیشترین و کمترین غلظت محاسبه شده برای فلز کروم نیز به ترتیب 46 و 20 میکروگرم بر مترمکعب به دست آمد.



شکل (۷-۴) تغییرات غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5} در طی مردادماه

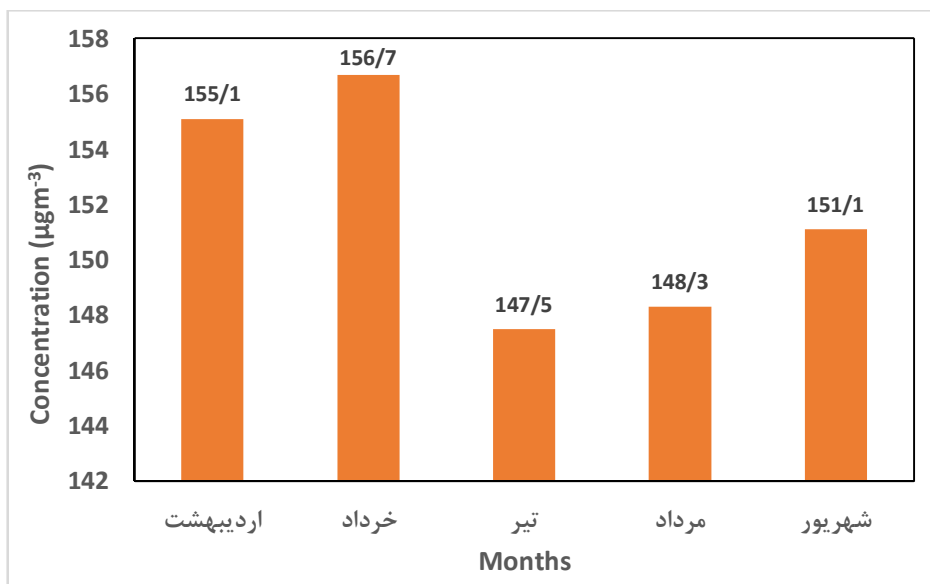
در شهریورماه نیز Zn با غلظت ۳۹۳/۵ میکروگرم بر مترمکعب و Cd با ۱۹/۴ میکروگرم بر مترمکعب ، به ترتیب بیشترین و کمترین میزان غلظت فلزات سنگین را نشان می‌دهند (شکل ۷-۴). در این ماه همچنین به ترتیب بیشترین غلظت ثبت شده برای فلزات Cd ,Cr, Cu, Ni, Zn, Pb ، ۱۰۴ ، ۴۱۱ ، ۱۸۵ ، ۳۲ ، ۴۷ و ۲۰ میکروگرم بر مترمکعب است و کمترین غلظت‌های به دست آمده نیز به ترتیب برای فلزات ذکر شده برابر با ۱۶ ، ۴۵ ، ۸۵ ، ۱۴ ، ۱۲/۲ و ۳ میکروگرم بر مترمکعب است.



شکل (۴-۸) تغییرات غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5} در طی شهریورماه

بر اساس آنچه گفته شد تقریباً در همه نمونه‌های مورد مطالعه غلظت فلزات بالاتر از حدود آشکارسازی دستگاه به دست آمد. روند تغییرات فلزات در همه ماه‌ها تقریباً کم‌وبیش شبیه به یکدیگر است. از بین فلزات مورد مطالعه و در همه ماه‌های نمونه‌برداری Zn بالاترین غلظت را نشان داده و پس از آن به ترتیب نیکل، سرب، کروم، مس و کادمیم قرار می‌گیرند. همچنین بر اساس شکل (۴-۹) ماه خرداد دارای بیشترین بارگذاری ذرات PM_{2.5} و در نتیجه بیشترین غلظت فلزات سنگین در بین ماه‌های نمونه‌برداری است. علت این مسئله احتمالاً به وقوع طوفان‌های محلی در اواخر خرداد و اوایل تیرماه برمی‌گردد. کاهش نسبی غلظت ذرات PM_{2.5} و فلزات سنگین در اردیبهشت‌ماه نیز احتمالاً به بارندگی‌های مکرر و وزش بادهای بهاری در این ماه مربوط می‌باشد.

در جدول (۴-۵) غلظت‌های به دست آمده برای فلزات در این پژوهش با غلظت‌های مجاز آنها (WHO, 2016; USEPA, 2016) و همچنین با مقادیر متناظر آنها در هوای برخی شهرهای بزرگ ایران و دنیا مقایسه شده است.



شکل (۹-۴) میانگین غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5} در ماه‌های نمونه‌برداری

جدول (۵-۴) مقایسه غلظت‌های به دست آمده در این مطالعه با غلظت‌های مجاز و غلظت فلزات در ذرات PM_{2.5}

(µgm⁻³) سایر شهرهای ایران و جهان

	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Ni	References
اهواز (ایران)	۲۹/۴	۲۷۱	۲/۸	۶۶/۳	۱۹/۴	۲۲/۳	Shahsavani et al., 2012
اصفهان (ایران)	۲۱۷	۳۴۸	۱۴/۴	NA	۱۲/۳	۱۳	Talebi et al., 2008
پکن (چین)	۴۳۰	۷۷۰	۱۷/۷	۳۲	۱۹	NA	Okuda et al., 2004
هوچی (ویتنام)	۱۲۵	۲۹۹	NA	۱۲/۳	۶	۱۵/۴	Hien et al., 2001
تیچانگ (تایوان)	۵۷۴	۳۹۵	۹	NA	۲۹	NA	Fang et al., 2003
اسلام‌آباد (پاکستان)	۱۶۳	۵۶۷	۳	NA	۳۶	۱۱/۵	Shah et al., 2006
تهران (ایران)	۸۲/۹	۳۷۴/۷	۱۶/۹	۲۲/۲	۳۳/۱	۱۴۴/۷	این مطالعه
WHO, 2016	۵۰۰	NA	۵	NA	۱۱۰	NA	-
USEPA, 2016	۱۵۰۰	NA	۶	NA	۱۰۰	۲۴	-

همان طور که مشاهده می‌شود غلظت سرب در ذرات $PM_{2.5}$ در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در ذرات $PM_{2.5}$ شهر اهواز و کمتر از شهر اصفهان است. در مقابل غلظت Zn در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در دو شهر مذکور است. غلظت سایر فلزات در این مطالعه کمتر و یا در حد غلظت آنها دو شهر اهواز و اصفهان است. در مقایسه با شهرهای دیگر دنیا غلظت Pb در این مطالعه کمتر از غلظت آن در شهرهایی چون پکن (چین) و اسلام‌آباد (پاکستان)، هوچی (ویتنام) و تیچانگ (تایوان) است. این نشان می‌دهد که حذف سرب از بنزین (از سال ۱۳۸۱) و نصب کاتالیست بر روی خودروها در ایران باعث کاهش محسوس غلظت این فلز در ذرات معلق هوابرد در شهر تهران شده است. میانگین غلظت فلز روی هم در این مطالعه از غلظت آن در ذرات $PM_{2.5}$ شهر هوچی بیشتر ولی از مقادیر آن در شهرهای پکن و اسلام‌آباد کمتر است. غلظت سه فلز دیگر یعنی مس، کروم و نیکل در این مطالعه با تغییرات جزئی در حد مقادیر آن در سایر شهرهای مورد اشاره است.

مقایسه میانگین غلظت فلزات در این مطالعه با استانداردهای جهانی نشان می‌دهد که غلظت دو فلز Pb، Cr در ذرات $PM_{2.5}$ کمتر از حدود مجاز توصیه شده آنها توسط WHO و USEPA است ولیکن میانگین غلظت دو فلز Cd و Ni در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا قرار می‌گیرد. در مورد سایر فلزات غلظت مجازی توسط این دو سازمان برای ذرات معلق ارائه نشده است.

۴-۶- تعیین منشأ فلزات در ذرات معلق

۴-۶-۱- شاخص غنی‌شدگی^۱

در پژوهش‌های مختلف زیست‌محیطی از فاکتور یا ضریب غنی‌شدگی (EF) برای ارزیابی کمی شدت آلودگی فلزی و یا تعیین منشأ فلزات در بخش‌های مختلف محیط (از جمله خاک‌ها، رسوبات، ذرات گردوغبار جوی و...) استفاده می‌شود. در محاسبه این فاکتور معمولاً از غلظت یک عنصر مرجع برای نرمال‌سازی یا بهنجار سازی استفاده می‌گردد. عنصر مرجع باید تغییرات اندکی در محیط داشته و تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد نیز قرار نگرفته باشد. معمولاً از Fe و Al به عنوان عناصر مرجع استفاده می‌شود ولی قانون پذیرفته‌شده‌ای در این مورد وجود ندارد. در این پژوهش از عنصر Al به عنوان عنصر مرجع استفاده شد. ضریب غنی‌شدگی برای ذرات معلق از رابطه زیر محاسبه می‌گردد (Eby, 2004):

$$EF = \frac{(C_x/C_{Al})_{particulate\ matter}}{(C_x/C_{Al})_{crust}} \quad \text{رابطه ۴-۴}$$

در این رابطه EF فاکتور غنی‌شدگی فلز مورد نظر، C_x و C_{Al} به ترتیب غلظت فلز مورد مطالعه و فلز آلومینیوم (عنصر مرجع) در ذره معلق و پوسته است. برای درک بهتر رابطه فوق غلظت عناصر مورد مطالعه در پوسته در جدول ۴-۶ آورده شده است.

^۱ Enrichment Factor, EF

جدول (۴-۶) غلظت عناصر مورد مطالعه در پوسته قاره‌ای (برحسب mg/kg) (Taylor and McLennan 1985)

غلظت پوسته‌ای	عنصر
۷۹	Zn
۱۰	Pb
۰/۱۵	Cd
۹۰	Ni
۶۸	Cu
۱۰۰	Cr
۸۲۰۰۰	Al

با استفاده از رابطه ۴-۴ می‌توان میزان غنی‌شدگی را برای هریک از عناصر محاسبه نمود. EF را به ۵ دسته کلی طبقه می‌کنند (جدول ۴-۷) و بعد از محاسبه فاکتور غنی‌شدگی برای هریک از فلزات مورد نظر و مقایسه با مقادیر جدول میزان غنی‌شدگی این فلزات در محیط به دست می‌آید. این طبقه‌بندی بیان می‌کند $EF < 2$ عدم وجود آلودگی یا غنی‌شدگی حداقل، $2 \leq EF < 5$ غنی‌شدگی متوسط، $EF < 20$ بیان می‌کند $5 \leq EF < 20$ غنی‌شدگی قابل توجه، $20 \leq EF < 40$ غنی‌شدگی شدید، $EF \geq 40$ غنی‌شدگی بسیار شدید است.

جدول (۴-۷) طبقه‌بندی میزان غنی‌شدگی EF

غنی‌شدگی حداقل	$EF < 2$
درجه غنی‌شدگی متوسط	$2 \leq EF < 5$
درجه غنی‌شدگی قابل توجه	$5 \leq EF < 20$
غنی‌شدگی شدید	$20 \leq EF < 40$
غنی‌شدگی بسیار شدید	$EF \geq 40$

با محاسبه فاکتور غنی‌شدگی می‌توان ارزیابی کرد که عناصر موجود در نمونه مورد نظر منشأ طبیعی دارند یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی به وجود آمده‌اند (Atiemo et al., 2011). اگر EF عنصر مورد نظر کمتر از یک باشد آن عنصر منشأ طبیعی و در صورتی که بین یک تا ده باشد عنصر هم منشأ طبیعی و هم منشأ انسان‌زاد خواهد داشت و در صورتی که این نسبت بیشتر از ۱۰ باشد منشأ آلودگی عنصر مورد نظر عمدتاً عوامل انسانی است. مقادیر EF ۱ تا ۵ نشان‌دهنده این است که منابع انسان‌زاد سهم معنی‌داری در میزان آن عنصر ندارند (Rashki et al., 2013)

جدول (۸-۴) آمار توصیفی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (EF) برای فلزات مورد مطالعه

شاخص	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
EF	حداقل	0.91	4.12	0.87	0.37	1.11
	حداکثر	1.10	44.8	3.17	1.53	10.79
	میانگین	0.33	25.20	2.20	1.68	8.42

طبق جدول (۸-۴) سه فلز کروم، مس و نیکل به ترتیب با میانگین EF، ۰/۳۲، ۲/۲۰ و ۱/۴۸ دارای غنی‌شدگی کم تا متوسط هستند. فلز سرب با میانگین EF ۸/۴۲ دارای غنی‌شدگی قابل‌توجه و دو فلز کادمیم و روی نیز با میانگین $EF > 20$ غنی شدید نشان می‌دهند. بنابراین بر اساس مقادیر به دست آمده، کروم احتمالاً منشأ طبیعی (زمین زاد)، کادمیم و روی دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد و سه فلز دیگر یعنی سرب، مس و نیکل دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند ولیکن سهم منابع انسان‌زاد احتمالاً برای این سه فلز بیشتر از سهم منابع طبیعی است.

۴-۶-۲- تعیین منشأ فلزات در ذرات معلق با استفاده آمار چند متغیره

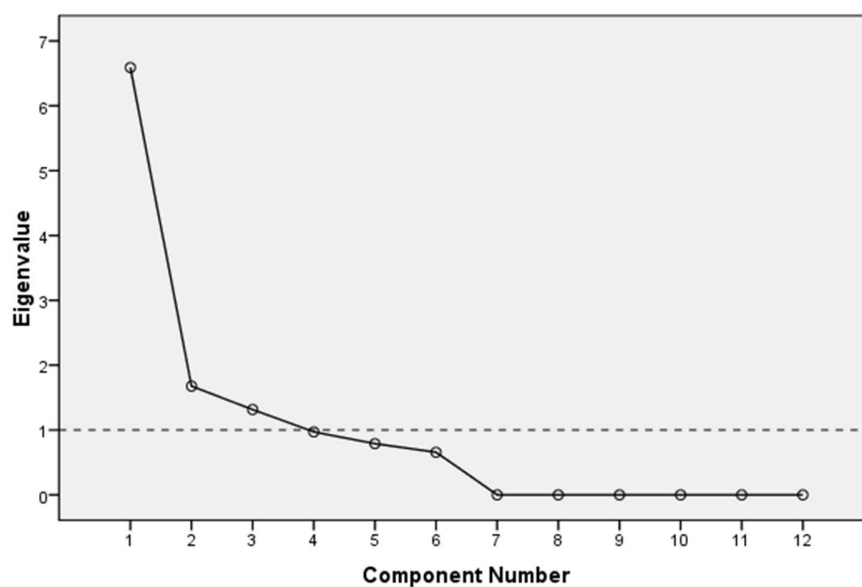
در این مطالعه به منظور تعیین دقیق تر منشأ فلزات در ذرات معلق از روش تحلیل مؤلفه اصلی استفاده شد. هدف از به کارگیری این روش، کاهش ابعاد متغیرها و پیچیدگی روابط بین آنها است. در این روش در حقیقت عناصر یا متغیرهایی که دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترکی هستند در یک مؤلفه اصلی قرار می گیرند (Miller et al., 2000). هر مؤلفه استخراج شده درصدی از واریانس کل را تشکیل می دهد، که هر چه درصد این واریانس بیشتر باشد، ارزش یا نمره^۱ آن مؤلفه بیشتر خواهد بود. علاوه بر آن در هر مؤلفه متغیرهای که دارای بارگذاری یا Loading بیشتر از ۰/۵ هستند به عنوان متغیرهای با اهمیت در آن مؤلفه به حساب می آیند (Singh et al., 2005). مؤلفه های که امتیاز آنها بیشتر از یک است برای تحلیل های بعدی در نظر گرفته می شود. شایان ذکر است در روش PCA در این مطالعه علاوه بر شش فلز اصلی (Ni و Pb, Zn, Cd, Cu, Cr) غلظت برخی عناصر دیگر مانند Sr، Ti، Mn، Si و Sc نیز به عنوان داده ورودی در روش PCA در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از به کارگیری تحلیل مؤلفه اصلی در جدول ۴-۹ و شکل ۴-۱۰ آورده شده است.

¹ Eigenvalue

جدول (۴-۹) مؤلفه‌های اولیه استخراج شده از بین داده‌ها

Component	Initial Eigenvalues		
	Total	% of Variance	Cumulative %
1	6.590	54.920	54.920
2	1.677	13.974	68.894
3	1.315	10.957	79.851
4	.971	8.092	87.943
5	.790	6.582	94.525
6	.657	5.475	100.000
7	7.438E-16	6.198E-15	100.000
8	2.926E-16	2.438E-15	100.000
9	1.128E-16	9.404E-16	100.000
10	6.470E-17	5.391E-16	100.000
11	-1.474E-17	-1.228E-16	100.000
12	-2.262E-16	-1.885E-15	100.000

Scree Plot



شکل (۴-۱۰) سه مؤلفه اصلی با Eigenvalue بزرگ‌تر از ۱

همان‌طور که مشاهده می‌شود ۱۲ مؤلفه اصلی از مجموعه داده‌های اولیه استخراج شده است. در این بین ۳ مؤلفه که دارای Eigenvalue بیش از یک می‌باشند (شکل ۴-۱۰) به عنوان مؤلفه‌های اصلی در نظر گرفته شده‌اند. بعد از چرخش مؤلفه‌های اولیه به روش (Varimax) حول محورهای مختصات، اختلاف واریانس این مؤلفه‌ها نسبت به یکدیگر به حداکثر رسیده که نتایج آن در جدول ۴-۱۰ آورده شده است. شکل ۴-۱۱ بارگذاری هر ۳ مؤلفه اصلی استخراج شده را به صورت سه‌بعدی نشان می‌دهد.

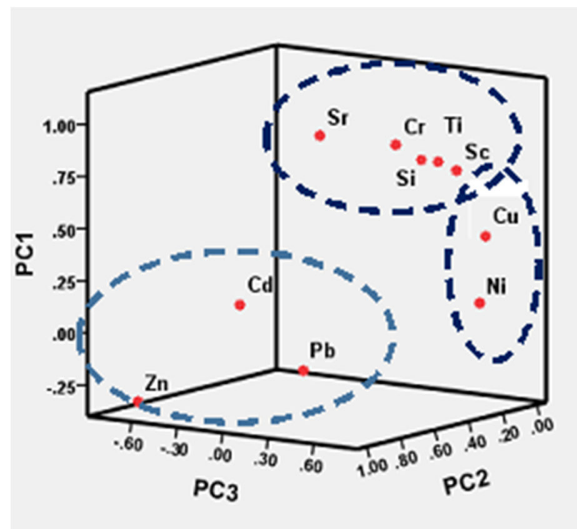
جدول (۴-۱۰) سه مؤلفه اصلی استخراج شده و بارگذاری عناصر (متغیرها) بر روی آن‌ها بعد از چرخش varimax

	Component		
	1	2	3
Cd	0.20	0.98	0.03
Cr	0.89	0.42	0.43
Cu	0.48	0.07	0.62
Ni	0.12	0.22	0.76
Zn	-0.32	0.99	-0.63
Pb	-0.15	0.74	0.18
Ti	0.71	0.01	0.25
Sr	0.89	0.42	-0.07
Sc	0.70	0.08	0.45
Mn	0.89	0.42	-0.37
Si	0.76	0.18	0.33

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 4 iterations.



شکل (۴-۱۱) سه مؤلفه اصلی استخراج شده بر روی نمودار سه بعدی

با توجه به شکل ۴-۱۱ و جدول ۴-۱۰ در مؤلفه اول با ۵۴٪ از واریانس کل کروم، تیتانیوم، استرانسیم، اسکاندیم، منگنز و سیلیسیوم بیشترین بارگذاری را نشان می‌دهند. در مؤلفه دوم با ۱۳٪ از واریانس کل فلزات سرب، کادمیم و روی بالاترین بارگذاری را دارا هستند. مؤلفه سوم با حدود ۱۰٪ واریانس کل دارای بارگذاری بالایی از دو فلز نیکل و مس است. همان‌طور که در ابتدای بحث ذکر شد در هر مؤلفه، متغیرهای که دارای خواص ژئوشیمیایی مشابه یا منشأ مشترک هستند در یک مؤلفه قرار می‌گیرند، بنابراین قرارگیری عناصری کروم، تیتانیوم، استرانسیم، اسکاندیم، منگنز و سیلیسیوم در مؤلفه اول نشان‌دهنده منشأ عمدتاً یکسان (زمین زاد) است. در غبارهای جوی و ذرات هوابرد عناصری مانند Sc، Ti، Sr و Mn غالباً دارای منشأ پوسته‌ای هستند و یا از فرسایش بادی خاک^۱ ناشی می‌شوند (Talib et al., 2018; Singh et al., 2003). قرارگیری فلز Cr با این عناصر در یک مؤلفه بیانگر منشأ عمدتاً طبیعی این فلزات در ذرات معلق مورد مطالعه است (Wang et al., 2019)

^۱ Windblown soil dust

مؤلفه دوم که شامل فلزات روی، سرب و کادمیم است گویای منشأ یکسان و احتمالاً انسان‌زاد یا غیرطبیعی آن‌ها در ذرات $PM_{2.5}$ است. بر اساس مطالعات انجام گرفته در محیط‌های شهری فلزات Zn و Cd در ذرات معلق در ارتباط با منبع غیر اگزوزی (non-exhaust) ترافیک خیابانی بوده و عمدتاً از فرسایش لاستیک خودروها و یا از ترمزگیری مکرر آنها در سطح خیابان‌ها ناشی می‌شوند. مثلاً از فلز روی به صورت ZnO در ساخت تایر خودروها و طی فرایندی به نام ولکانش (Vulcanization) استفاده می‌شود (Apeageyi et al., 2011). با توجه به ترافیک بالای میدان هفت تیر و حجم بالای آلوده‌شد خودروها به‌ویژه اتوبوس‌ها و تاکسی‌ها غلظت بالای این دو فلز در ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده قابل توجه به نظر می‌رسد. سرب در محیط‌های شهری معمولاً از احتراق بنزین و گازوئیل در موتور خودروها ناشی می‌شود. اگرچه استفاده از بنزین سرب‌دار از سال ۲۰۰۲ در ایران ممنوع اعلام شده است اما منابع دیگر سرب چون نشت روغن خودروها و یا احتراق ناقص گازوئیل (و نه بنزین) در موتورهای دیزلی (چون اتوبوس‌ها) می‌تواند سرب را وارد ذرات معلق جوی نماید. ضمن آنکه تعلیق مجدد^۱ خاک‌های آلوده به سرب بوسیله باد از جمله منابع دیگر Pb در محیط‌های شهری به حساب می‌آیند (Young, 2002).

در مؤلفه سوم دو فلز مس و نیکل حضور دارند. برای این سه فلز می‌توان منشأ توأم انسان‌زاد و طبیعی را در نظر گرفت. نیکل نیز از جمله فلزاتی است که در روغن موتور و یا در ترکیب هیدروکربن‌های نفتی و سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین منشأ انسان‌زاد این فلز به احتمال زیاد در ارتباط با ترافیک و احتراق بنزین و یا گازوئیل (exhaust emissions) در محیط شهری مرتبط است. از فلز مس هم در پوشش خارجی و یا قطعات خودرو چون پوشش لنت‌های ترمز و یا تایر به وفور استفاده می‌شود. سایش مکانیکی این قطعات به‌ویژه در خیابان‌های پرترافیک می‌تواند به طور محلی فلز مس را وارد ذرات اتمسفری و غبارهای خیابانی نماید (Hjortenkrans et al., 2007). با این حال این فلزات می‌توانند از

^۱ Re-suspension

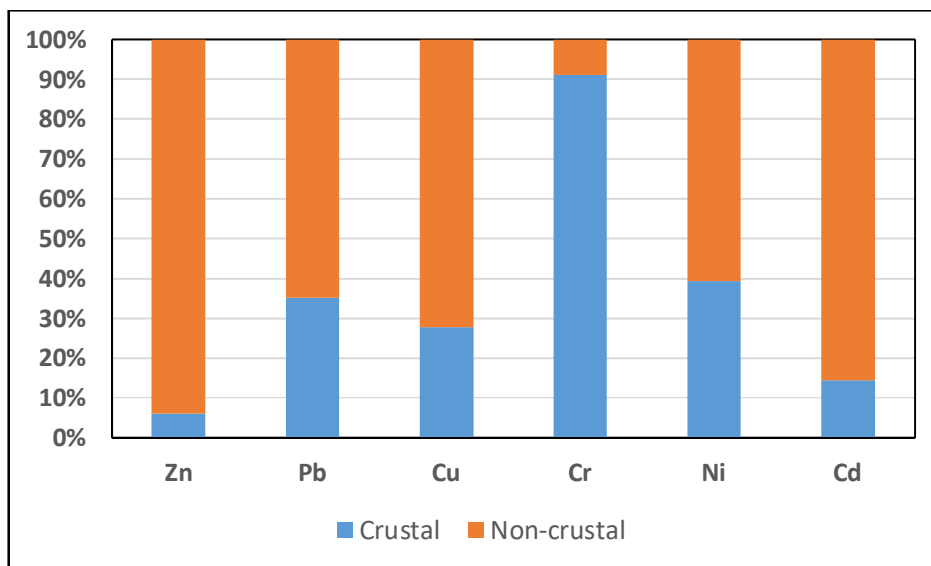
غبارهای هوابرد جوی و در ارتباط با منشأ پوسته‌ای باشند به‌ویژه فلز نیکل که غالباً به عنوان یک فلز زمینه با منشأ طبیعی در خاک‌ها در نظر گرفته می‌شود.

۴-۶-۳- تعیین سهم منابع انسان‌زاد بر ای فلزات

برای تعیین نمودن سهم فعالیت‌های انسان‌زاد (غیر پوسته‌ای) در میزان آلودگی ذرات معلق به فلزات سنگین می‌توان از رابطه ۴-۵ استفاده کرد که مشخص‌کننده منشأ فلزات سنگین مورد نظر است (Liu et al., 2005):

$$\text{رابطه ۴-۵} \quad \text{سهم فعالیت انسان زاد} = \frac{(C_{\text{کل}}) - \left[\left(\frac{C}{Al} \right)_{\text{مرجع}} \left(\frac{C}{Al} \right)_{\text{نمونه}} \right]}{C_{\text{کل}}} \times 100$$

در این رابطه C غلظت کل فلز مورد نظر و Al غلظت آلومینیوم در ذرات PM_{2.5} و همچنین ماده مرجع (در اینجا پوسته زمین) است. در شکل ۴-۱۲ درصد سهم منابع انسان‌زاد و طبیعی برای فلزات مختلف آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه فلزات مورد مطالعه درصدی از منابع انسان‌زاد وجود دارد اما درصد این سهم برای دو فلز روی و کادمیم بیشتر است. در مقابل برای فلز کروم درصد سهم منابع طبیعی (پوسته‌ای) بالا است. برای فلزات دیگر چون مس، سرب و نیکل نیز درصد سهم منابع انسان‌زاد بالا است اما درصدی از منابع طبیعی هم وجود دارد که این بیانگر منشأ دوگانه (Mixed sources) این فلزات است.



شکل (۴-۱۲) درصد سهم منابع انسان‌زاد (غیر پوسته‌ای) و طبیعی (پوسته‌ای) برای فلزات مورد مطالعه

۴-۷- ارزیابی ریسک سلامتی فلزات سنگین در ذرات معلق

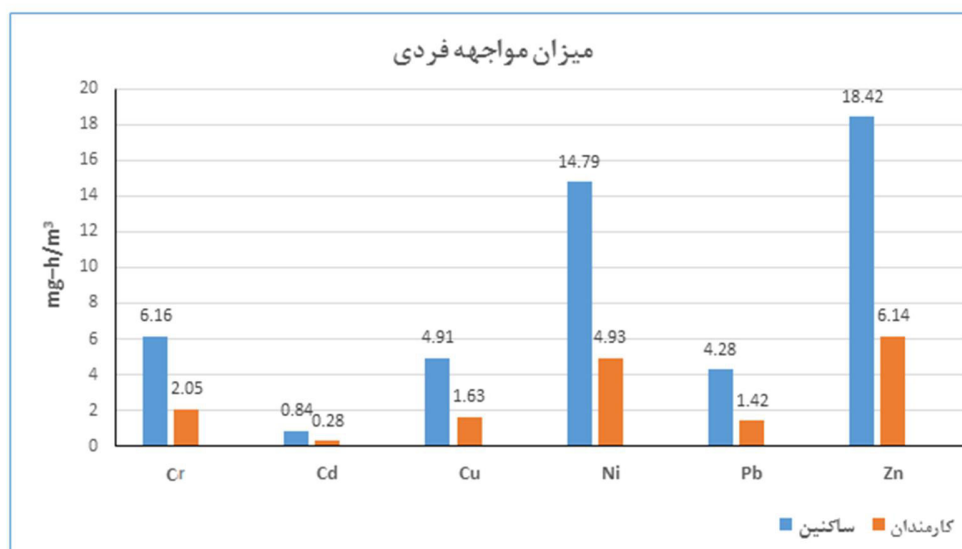
مطالعات اپیدمیولوژیکی مختلف نشان داده است که قرارگیری در معرض آلاینده‌های هوا به‌ویژه ذرات معلق جامد می‌تواند اثرات حادی بر سلامتی انسان داشته باشد. ذرات معلق با قطر آئرودینامیک کمتر از 2.5 میکرون به علت توانایی در نفوذ به داخل آلوئول‌های ریوی، دارای بیشترین اثرات بهداشتی هستند. اندازه و ترکیب شیمیایی (از جمله حضور فلزات سنگین) در این ذرات نقش تعیین‌کننده‌ای در تأثیر آنها بر سلامتی انسان دارد. وجود فلزات در ذرات PM می‌تواند مسمومیت‌زایی آنها را دوچندان کند. مثلاً مشخص شده است که وجود غلظت بالای Zn در ذرات $PM_{2.5}$ می‌تواند باعث ترشح سیتوکین‌ها (نوعی گونه اکسیژن‌دار) در سلول‌های تنفسی شود که امکان بروز سرطان ریه را افزایش خواهد داد (Mitus, 2004). طبق برآوردهای سازمان بهداشت جهانی حضور فلزات بالقوه سمی در ذرات PM خطرات سلامتی ناشی از آنها را تا ۷۵ درصد در انسان افزایش می‌دهد (WHO, 2006). از این رو ضروری است که میزان مواجهه و اثرات سلامتی این ذرات مورد بررسی قرار گیرد.

۴-۷-۱- میزان مواجهه افراد با ذرات معلق

برای پی بردن به این مسئله که هریک از این فلزات سنگین تا چه حد امکان آسیب رساندن به افراد را می‌توانند داشته باشند لازم است که مقدار غلظتی که هر فرد در مواجهه با فلزات سنگین دریافت می‌کند را محاسبه کنیم و بر اساس شاخص در معرض قرارگیری E_i تعیین کرد که هر فرد (ساکنین و کارمندان) تا چه میزان در معرض فلزات سنگین واقع شده است که E_i با استفاده از رابطه ۴-۶ تعیین می‌گردد.

$$E_i = \sum_{k=1}^m C_{ik} T_{ik} \quad \text{رابطه ۴-۶}$$

در این رابطه E_i میزان مواجهه هر فرد را نشان می‌دهد، T_{ik} مدت زمانی است که هر فرد در محیط می‌گذراند و C_{ik} نیز غلظت فلزات بالقوه سمی در ذرات قابل استنشاق در محیط می‌باشد. نتیجه محاسبه این شاخص در شکل ۴-۱۳ آورده شده است.



شکل (۴-۱۳) میزان مواجهه فردی در منطقه مورد مطالعه

^۱ Exposure Index

اگر مدت‌زمان حضور و در معرض قرارگیری هر یک از کارمندان حاضر در منطقه مورد پژوهش را ۸ ساعت در نظر بگیریم و مدت‌زمان حضور ساکنین را ۲۴ ساعت قرار دهیم با توجه به رابطه فوق در می‌یابیم بیشترین میزان تماس افراد حاضر در منطقه با فلز Zn بوده که این مقدار برای مواجهه ساکنین ۱۸/۴۲ میلی‌گرم ساعت بر مترمکعب و برای در معرض قرارگیری کارمندان ۶/۱۴ میلی‌گرم ساعت بر مترمکعب تعیین شده است. کمترین میزان E_i نیز مربوط به فلز Cd با مقدار $mg-h/m^3 \cdot 0/84$ برای ساکنین منطقه و $mg-h/m^3 \cdot 0/28$ برای کارمندان محاسبه شده است و کمترین میزان مواجهه با فلزات سنگین برای هر دو گروه ساکنین و کارمندان مواجهه با فلز Cd است.

۴-۷-۲- ارزیابی ریسک سلامت انسان

برای تعیین ریسک‌های سرطانی و غیر سرطانی ناشی از وجود فلزات سنگین در ذرات معلق (برای گروه‌های سنی بزرگسال و کودک)، از مدل ارزیابی ریسک سلامتی سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 1989) استفاده گردید. در این مدل فرض می‌شود که انسان از سه راه اصلی تنفس^۱، بلع^۲ و تماس پوستی^۳ در معرض ذرات معلق قرار می‌گیرد. ضمن آنکه ریسک کل برای هر یک از فلزات بالقوه سمی از جمع ریسک‌های محاسبه شده برای سه راه اصلی در معرض قرارگیری به دست می‌آید.

در این مدل برای محاسبه ریسک سرطان‌زایی و غیر سرطانی فلزات می‌باید ابتدا شاخصی به نام متوسط دوز روزانه^۴ را برای هر سه راه اصلی تماس تعیین نمود. این شاخص با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌گردد:

¹ Inhalation

² Ingestion

³ Dermal contact

⁴ Average Daily Dose, ADD

$$ing = \frac{C*IngR*CF*EF*ED}{BW*AT} \quad \text{رابطه (۴-۷) متوسط جذب روزانه از طریق بلع}$$

$$inh = \frac{C*InhR*EF*ED}{PEF*BW*AT} \quad \text{رابطه (۴-۸) متوسط جذب روزانه از طریق استنشاق}$$

$$derm = \frac{C*SA*CF*SL*ABS*EF*ED}{BW*AT} \quad \text{رابطه (۴-۹) متوسط جذب روزانه طریق تماس پوستی}$$

پارامترهای مورد استفاده در فرمول‌های فوق در جدول ۴-۱۱ آورده شده است.

جدول (۴-۱۱) پارامترهای مورد استفاده در محاسبه متوسط دوز روزانه (ADD)، ریسک غیر سرطانی (HI) و ریسک

سرطان‌زایی (CRI) (USEPA, 1989)

مقدار		واحد	تعریف	پارامتر
بزرگسالان	کودکان			
		mg/kg	غلظت فلزات سنگین در گردوغبار یا ذرات معلق	C
۱۰۰	۲۰۰	mg/day	نرخ بلع خاک	IngR
۳۵۰	۳۵۰	days/year	فراوانی تماس	EF
۷۰	۶	years	مدت زمان تماس	ED
۷۰	۱۵	kg	متوسط وزن بدن	BW
$365 \times ED$	$365 \times ED$	Days	متوسط زمان	AT
0.000001	0.000001	kg/mg	فاکتور تبدیل	CF
۲۰	۷/۶	m ³ /day	نرخ تنفسی	InhR
$1/36 \times 10^9$	$1/36 \times 10^9$	m ³ /kg	فاکتور انتشار ذرات	PEF
۵۷۰۰	۲۸۰۰	cm ²	مساحت سطحی از پوست که در تماس با گردوغبار قرار می‌گیرد	SA
0.07	0.2	mg/cm ²	فاکتور چسبندگی پوست	AF
0.001	0.001		فاکتور جذب پوستی	ABF

مقدار برآورد شده برای ریسک سرطانی در حقیقت احتمال ابتلا به هر نوع سرطان در اثر تماس طولانی مدت با مواد سرطان‌زا را در فرد نشان می‌دهد. ریسک‌های بالقوه غیرسرطانی و سرطانی برای هر یک از فلزات با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود (USEPA, 1989):

$$R_i = \frac{ADD}{RfD} \quad \text{رابطه (۴-۱۰)}$$

$$R = \sum R_i \quad \text{رابطه (۴-۱۱)}$$

$$ADD = \frac{C \times In \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{رابطه (۴-۱۲)}$$

$$R_i = R_{i1} \times R_{i2} \quad \text{رابطه (۴-۱۳)}$$

کودکان نسبت به بزرگسالان در برابر تأثیرات آلاینده‌ها حساس‌تر هستند و از آنجا که نرخ یا آهنگ تنفس، طول دوره در معرض قرارگیری و وزن بدن کودکان با بزرگسالان متفاوت است، لذا متوسط دوز روزانه آنها نیز متفاوت خواهد بود.

دوز مرجع (RfD) که در روابط بالا به آن اشاره شد برآوردی است از حداکثر ریسک قابل قبول برای جمعیت انسانی که در اثر تماس روزانه ایجاد می‌شود. اگر متوسط دوز روزانه (ADD) پایین‌تر از دوز مرجع باشد، احتمال هرگونه اثر منفی بر سلامتی منتفی است، در غیر این صورت اگر ADD بالاتر از RfD به دست آید احتمالاً مواجهه با آن فلز باعث اثرات منفی بر سلامتی انسان می‌گردد. بنابراین نسبت ADD به RfD می‌تواند برای تخمین ریسک غیر سرطانی برای جمعیت‌های انسان‌ها استفاده شود. اگر $HQ < 1$ باشد اثرات منفی بر سلامتی وجود ندارد و اگر $HQ > 1$ باشد احتمال اثرات منفی بر سلامتی انسان وجود خواهد داشت. HI مجموع HQ ها است و ریسک کل غیر سرطانی برای یک عنصر را نشان می‌دهد. اگر $HI \leq 1$ باشد ریسک اثرات غیر سرطانی مشخصاً اتفاق نخواهد افتاد و برعکس اگر $HI > 1$ باشد احتمال وقوع اثرات منفی غیر سرطانی وجود خواهد داشت و این احتمال با افزایش مقدار HI افزایش خواهد یافت.

مقدار برآورد شده برای ریسک سرطانی (CRI)، احتمال ابتلا به هر نوع سرطان در طول عمر برای فرد در اثر تماس با مواد سرطان‌زا است که با استفاده از SF (ضریب شیب) محاسبه می‌شود. بازه قابل قبول برای ریسک سرطان‌زایی 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} در نظر گرفته می‌شود (Ferreira-Baptista and De Miguel, 2005).

لازم به ذکر است که سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) چهار فلز کادمیم، کروم (شش ظرفیتی) و نیکل را در گروه اول مواد سرطان‌زا و سرب را در گروه دوم قرار داده است. سایر فلزات مورد مطالعه در این پژوهش یعنی مس و روی توسط این سازمان در گروه فلزات سرطان‌زا قرار نگرفته‌اند. بنابراین در این بخش ریسک سرطان‌زایی برای فقط برای فلزات Cr, Ni, Cd و Pb محاسبه می‌گردد.

در جدول‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ ضریب خطر (HI) که بیانگر ریسک غیر سرطان‌زایی است و همچنین شاخص ریسک سرطان‌زایی (CRI) فلزات مورد مطالعه برای هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان آورده شده است. بر اساس ضرایب خطر (HQ) به دست آمده برای هر سه راه ورودی، HQ_{inh} سهم بالایی را از مقدار HI (برای هر فلز) به خود اختصاص می‌دهد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تنفس (inhalation) مهم‌ترین راه ورود ذرات $PM_{2.5}$ و فلزات به داخل بدن کودکان و بزرگسالان در منطقه مورد مطالعه است. به طور کلی ذراتی که قطر آنها کمتر از ۱۰ میکرون است قادرند از طریق اندام‌های تنفسی فوقانی وارد بدن انسان شوند در صورتی که ذرات گردوغبار که قطری بزرگ‌تر از ذرات معلق دارند بیشتر تمایل دارند که از طریق مکانیسم بلع وارد بدن شوند (Hu et al., 2012).

با توجه به شاخص خطر (HI) به دست آمده برای هر فلز، ریسک غیرسرطانی برای هر دو گروه کودکان و بزرگسالان به ترتیب زیر است:

$$Cd > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu$$

جدول (۴-۱۲) مقدار دوز متوسط روزانه (ADD)، دوز مرجع (RfD)، ضریب خطر (HQ)، شاخص خطر (HI غیر سرطانی) برای

فلزات مورد مطالعه در بزرگسالان

بزرگسالان ($\mu\text{gm}-3$)										
عنصر	ADD _{ing}	ADD _{inh}	ADD _{derm}	RfD _{ing}	RfD _{inh}	RfD _{derm}	HQ _{ing}	HQ _{inh}	HQ _{derm}	HI
Pb	1.5×10^{-4}	2.5×10^{-9}	7.8×10^{-6}	0.0035	0.00352	0.000525	3.7×10^{-5}	6.2×10^{-2}	1.9×10^{-7}	6.2×10^{-2}
Zn	5.5×10^{-4}	8.9×10^{-9}	2.7×10^{-5}	0.3	0.3	0.06	1.8×10^{-5}	2.9×10^{-3}	9.0×10^{-7}	2.9×10^{-3}
Cu	1.8×10^{-4}	2.9×10^{-9}	9.0×10^{-6}	0.04	0.0402	0.012	4.5×10^{-8}	7.2×10^{-5}	2.2×10^{-9}	7.2×10^{-5}
Cr	2.2×10^{-4}	3.7×10^{-9}	1.1×10^{-5}	0.003	0.00002	0.00006	7.3×10^{-4}	1.2×10^{-2}	3.6×10^{-6}	1.2×10^{-2}
Cd	4.8×10^{-5}	7.8×10^{-10}	2.4×10^{-6}	0.001	0.001	0.00001	2.4×10^{-4}	4.8×10^{-1}	1.5×10^{-7}	4.8×10^{-1}
Ni	4.7×10^{-4}	7.6×10^{-9}	2.3×10^{-5}	0.02	0.0206	0.0054	2.3×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.1×10^{-6}	4.3×10^{-3}

جدول (۴-۱۳) مقدار دوز متوسط روزانه (ADD)، دوز مرجع (RfD)، ضریب خطر (HQ)، شاخص خطر (HI غیر سرطانی) برای

فلزات مورد مطالعه در کودکان

کودکان ($\mu\text{gm}-3$)										
عنصر	ADD _{ing}	ADD _{inh}	ADD _{derm}	RfD _{ing}	RfD _{inh}	RfD _{derm}	HQ _{ing}	HQ _{inh}	HQ _{derm}	HI
Pb	1.1×10^{-3}	2.3×10^{-8}	1.04×10^{-5}	0.0035	0.00352	0.000525	2.7×10^{-4}	5.7×10^{-2}	2.6×10^{-6}	1.9×10^{-2}
Zn	4.1×10^{-4}	8.3×10^{-8}	3.6×10^{-5}	0.3	0.3	0.06	1.3×10^{-5}	2.7×10^{-3}	1.2×10^{-5}	9.0×10^{-4}
Cu	1.3×10^{-3}	2.7×10^{-8}	1.2×10^{-5}	0.04	0.0402	0.012	3.2×10^{-6}	6.7×10^{-4}	3.0×10^{-10}	2.2×10^{-4}
Cr	1.6×10^{-3}	3.4×10^{-8}	1.5×10^{-5}	0.003	0.00002	0.00006	5.3×10^{-5}	1.1×10^{-2}	5.0×10^{-10}	3.6×10^{-3}
Cd	3.5×10^{-4}	7.2×10^{-10}	3.2×10^{-7}	0.001	0.001	0.00001	9.1×10^{-5}	9.5×10^{-2}	5×10^{-6}	3.1×10^{-2}
Ni	3.5×10^{-3}	7.1×10^{-8}	3.1×10^{-5}	0.02	0.0206	0.0054	1.7×10^{-5}	3.5×10^{-3}	1.5×10^{-11}	1.1×10^{-3}

کادمیم به دلیل داشتن پایینترین RfD (دوز مرجع) سمیترین فلز به حساب می‌آید اگرچه غلظت این فلز در نمونه‌های مورد مطالعه چندان بالا نیست. در مورد سرب و کروم چنین مسئله‌ای تا حدی صادق است چرا که این دو فلز نیز به‌رغم غلظت کم از نظر ریسک غیر سرطانی در رتبه‌های دو و سوم قرار می‌گیرند. در مقابل فلز روی با داشتن غلظت نسبتاً بالا در نمونه‌های مورد مطالعه از نظر ریسک غیرسرطانی در رتبه‌های آخر قرار می‌گیرد چرا که این فلز تا حدی عنصری ریزمغذی به حساب آمده و در نتیجه RfD آن بالاتر است.

در هر حال همان طور که از جداول ۴-۱۲ و ۴-۱۳ مشخص است مقادیر HI و HQ برای همه فلزات کمتر از ۱ است و این نشان می‌دهد که اثرات غیر سرطانی برای این فلزات در شرایط فعلی برای هر دو گروه کودکان و بزرگسالان رخ نخواهد داد. نکته حائز اهمیت دیگر این است که HI های به دست آمده برای فلزات در بزرگسالان تا حدی از مقادیر آنها در کودکان بزرگتر است و این نشان می‌دهد که ریسک اثرات غیر سرطانی فلزات برای بزرگسالان با اهمیت‌تر از کودکان است (اگرچه برای هر دو گروه سنی ریسک غیر سرطانی کمتر از ۱ بدست آمد). برای افراد بزرگسال به علت داشتن مدت زمان تماس بالاتر، نرخ تنفس بیشتر و مساحت پوست زیادتر، اثرات کلی غیر سرطانی فلزات بیشتر از کودکان خواهد بود.

در مورد ریسک سرطان‌زایی که برای چهار فلز سرب، کادمیم، نیکل و کروم محاسبه گردید بر اساس جدول ۴-۱۴ مشخص شد فلز سرب با CRI حدود $10^{-4} \times 5/3$ در بزرگسالان و $10^{-4} \times 4/9$ در کودکان دارای بالاترین ریسک سرطان‌زایی در بین فلزات است. پس از آن به ترتیب فلزات کادمیم، کروم و نیکل قرار می‌گیرند. در مورد کروم باید مشخص شود که این فلز در ذرات معلق به صورت شش ظرفیتی است یا سه ظرفیتی است چرا که گونه شش ظرفیتی این فلز سمی و سرطان‌زا و شکل سه ظرفیتی آن تقریباً بی‌خطر است.

در مقایسه با حد قابل قبول و ایمن توصیه شده توسط EPA، ریسک کل سرطان‌زایی برای همه فلزات مورد مطالعه در بازه مجاز $10^{-4} \times 1$ تا $10^{-6} \times 1$ قرار می‌گیرد هرچند تماس یا مواجهه طولانی با فلزات و ذرات معلق می‌تواند ریسک بالقوه سرطان‌زایی را برای کودکان و بزرگسالان را در آینده افزایش دهد.

جدول (۴-۱۴) شاخص ریسک سرطان‌زایی (CRI) محاسبه برای فلزات سرب، کروم، رمزمیم و نیکل برای گروه‌های سنی کودکان

و بزرگسالان بر حسب (۳-μgm)

	کودکان			بزرگسالان		
	LADD	SF	CRI	LADD	SF	CRI
Pb	2.4×10^{-5}	0.085	4.9×10^{-4}	1.5×10^{-8}	0.085	5.3×10^{-4}
Cr	1.7×10^{-8}	0.5	1.2×10^{-4}	2.2×10^{-5}	0.5	7.5×10^{-5}
Cd	4.1×10^{-8}	6.3	2.5×10^{-4}	4.1×10^{-4}	6.3	9.4×10^{-5}
Ni	1.2×10^{-7}	0.91	2.0×10^{-5}	2.3×10^{-5}	0.91	4.2×10^{-5}

۴-۸- ریخت‌شناسی و کانی‌شناسی ذرات

برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی ذرات معلق، داشتن آگاهی از شیمی و ساختار بلورین آنها اهمیت زیادی دارد. طی چهل سال اخیر با استفاده از روش‌های مدرن میکروسکوپی و نوری اطلاعات ارزنده‌ای از ویژگی‌های فیزیکی، ریخت‌شناسی و شیمیایی ذرات به دست آمده است. ویژگی‌های ریخت‌شناختی، شیمیایی و ساختار میکروسکوپی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین می‌شود. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM (Scanning Electron Microscope) مجهز به آشکارساز پراکنده‌کننده انرژی اشعه ایکس با EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)، اطلاعات کمی درباره مقدار و ترکیب عنصری ذرات به دست می‌دهد. همچنین این روش کمک شایانی به تعیین اندازه واقعی ذرات، شکل ذرات و انبوه‌های مختلف موجود در ذرات می‌کند. در بررسی‌های SEM-EDS ریخت‌شناسی ذرات تا حدود بسیار زیادی نشان‌دهنده نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده ذرات است. حتی بر اساس این مشخصات ریخت‌شناسی می‌توان منشأ ذرات را تا حدی تعیین نمود.

در شکل‌های (۴-۱۲ الف، ب، ج، د، ه، و، ز) تصویر پس پراکنش SEM برخی ذرات جمع‌آوری شده در این مطالعه آورده شده است. به طور کلی، اندازه ذرات از ۲ میکرومتر تا ۲۰۰ نانومتر تغییر می‌کنند. بنابراین اندازه همگی ذرات با بخش ریز مواد معلق جوی منطبق است.

بر اساس ریخت‌شناسی ذرات PM_{2.5} می‌توان آنها را به دو گروه اصلی تقسیم کرد (Talbi et al., 2017):

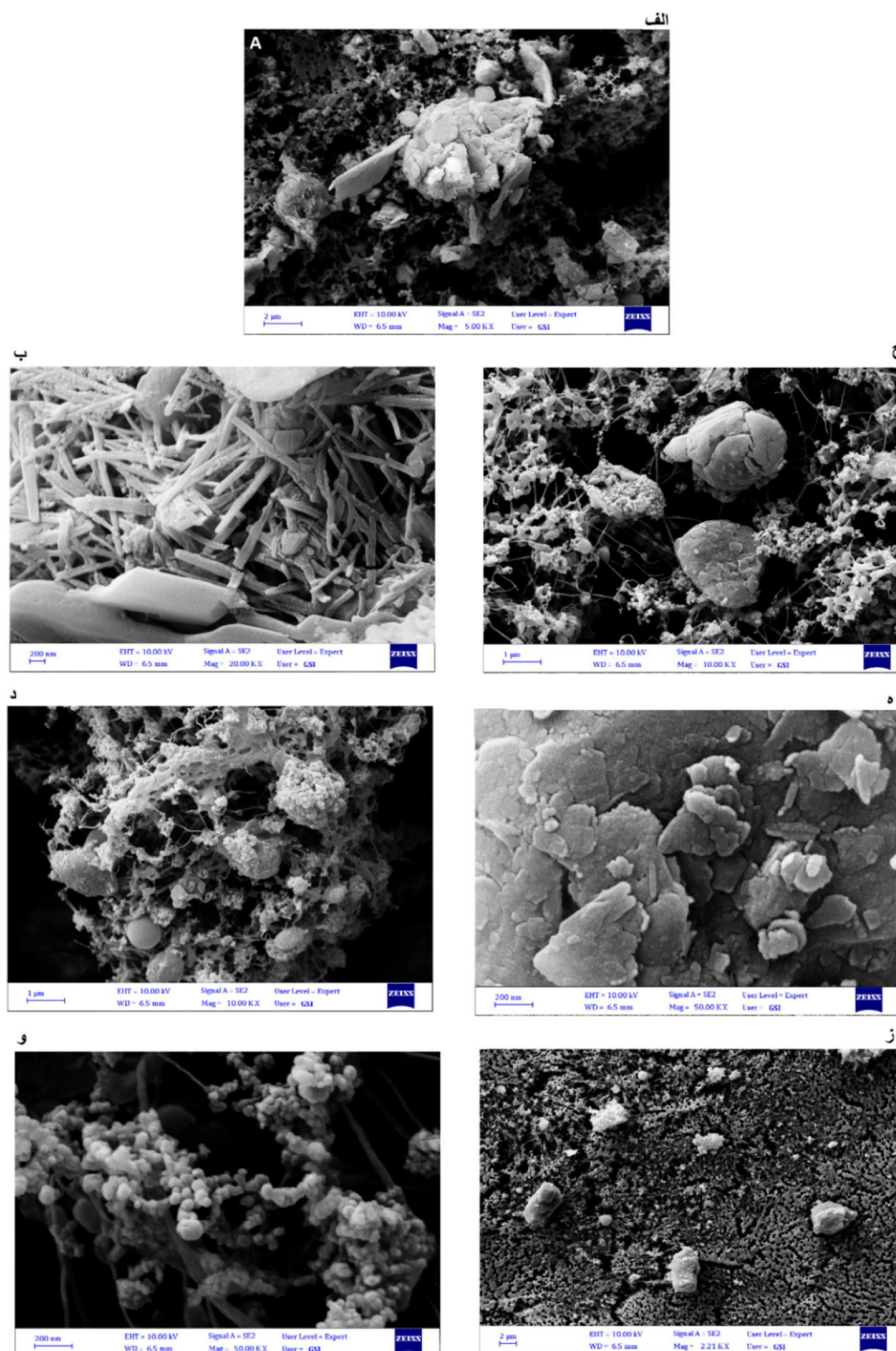
۱- ذراتی که در تصاویر SEM با شکل نامنظم و با سطح ناهموار دیده شده و یا به صورت انبوه‌های (Aggregate) بی‌شکل خودنمایی می‌کنند. برای این ذرات معمولاً منشأ طبیعی (غبار خاک) در نظر گرفته می‌شود. شکل این ذرات به نوع هابیت بلوری، ترکیب شیمیایی و مدت زمان حمل آن‌ها در هوا بستگی دارد.

۲- ذراتی با شکل منظم کروی یا گرده شده با سطوح صاف که این ذرات غالباً از منابع انسان‌زاد (چون احتراق سوخت‌های فسیلی) و یا سوزاندن زیست‌توده ناشی می‌شوند.

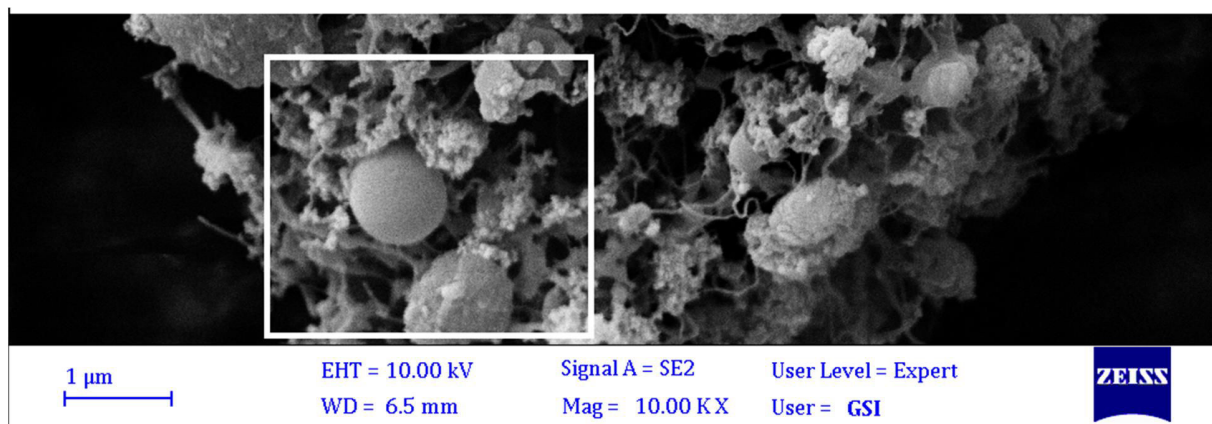
در نمونه‌های مورد مطالعه هر دو شکل یاد شده از نظر ریخت‌شناسی مشاهده می‌شود. به طور کلی بر اساس تصاویر میکروگراف SEM به دست آمده ذرات به صورت بی‌شکل یا نامنظم (شکل ۴-۱۴ الف)، میله‌ای شکل (شکل ۴-۱۲ ب)، نامنظم کروی (۴-۱۴ ج)، کاملاً کروی (شکل ۴-۱۴ د)، ورقه‌ای (شکل ۴-۱۴ ه) و همچنین به صورت اگرگاتهای بلند زنجیره (شکل ۴-۱۴ و) یا بلورهای منفرد (شکل ۴-۱۴ ز) مشاهده می‌شوند. بنابراین بر اساس مشخصات ریخت‌شناسی، ذرات $PM_{2.5}$ در ایستگاه مورد مطالعه دارای هر دو منشأ زمین‌زاد و انسان‌زاد هستند. مثلاً ذرات گرده شد و مدور که به صورت منفرد یا زنجیره‌ای در نمونه‌ها مشاهده می‌شوند به احتمال خیلی زیاد ذرات کربن خالص یا اصطلاحاً Soot هستند (شکل ۴-۱۵) که مستقیماً از احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی در موتور خودروها ایجاد شده و سپس از آگزوز آنها خارج می‌شوند. در مقابل ذراتی که شکل نامنظم داشته و ظاهر خرده شده با سطح ناصاف و خشن دارند (مانند شکل ۴-۱۴ الف) احتمالاً از فرسایش بادی خاک ایجاد شده‌اند و در نتیجه دارای منشأ طبیعی می‌باشند.

بر اساس ترکیب شیمیایی ذرات که از طیف EDS آنها به دست آمده است عناصر C, O, Si, Al, Fe, Ca, S, F, K, Mg, Na و Cl با درصد وزنی‌های مختلف در ذرات $PM_{2.5}$ مورد مطالعه حضور دارند (جدول ۴-۱۵). اکسیژن با میانگین درصد وزنی ۲۶/۵٪، کربن، ۱۴/۱٪، سیلیسیوم ۱۴/۵٪، آلومینیوم ۱۳/۲٪، کلسیم ۱۰/۳٪ و آهن ۵/۳ درصد وزنی بالاترین درصد عناصر را تشکیل می‌دهند. درصد بالای عناصری چون Si, Al, Fe و Ca در بین عناصر تشکیل‌دهنده بیانگر منشأ غبار پوسته‌ای (خاک) این ذرات است. وجود عناصری چون S, Cl, F و همچنین C در برخی نمونه‌ها بیانگر منشأ غیرطبیعی یا انسان‌زاد این عناصر در ذرات است. نکته جالب‌توجه وجود فلز Zn با میانگین درصد وزنی حدود ۱/۱ درصد است در ترکیب شیمیایی برخی ذرات معلق جمع‌آوری

شده است. مشابه این نتایج توسط ارفعی نیا و همکاران (۱۳۹۵) در ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده در ایستگاه پایش آلودگی هوا واقع در بیمارستان سینا (تهران) به دست آمده است.



شکل (۴-۱۴) الف، ب، ج، د، ه، و، ز) تصاویر میکروگراف SEM و مورفولوژی مختلف ذرات در نمونه‌های مورد مطالعه



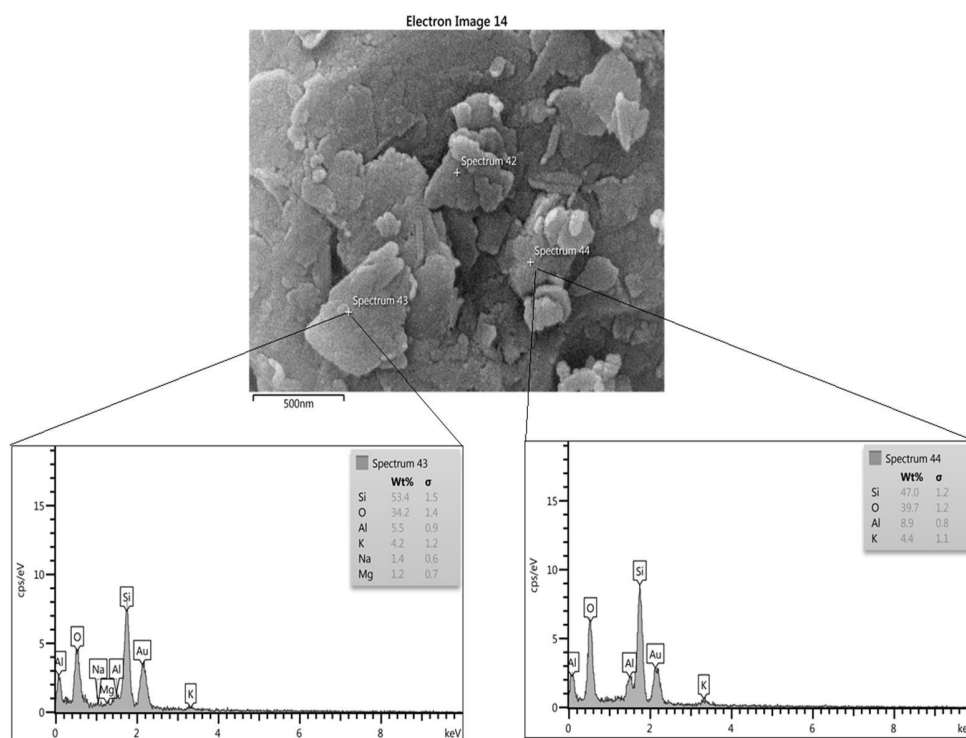
شکل (۴-۱۵) ذرات مدور و کاملاً کروی شکل کربن خالص (Soot)

جدول (۴-۱۵) نتایج مربوط به آنالیز EDS عناصر شیمیایی در ذرات PM_{2.5} (برحسب درصد وزنی)

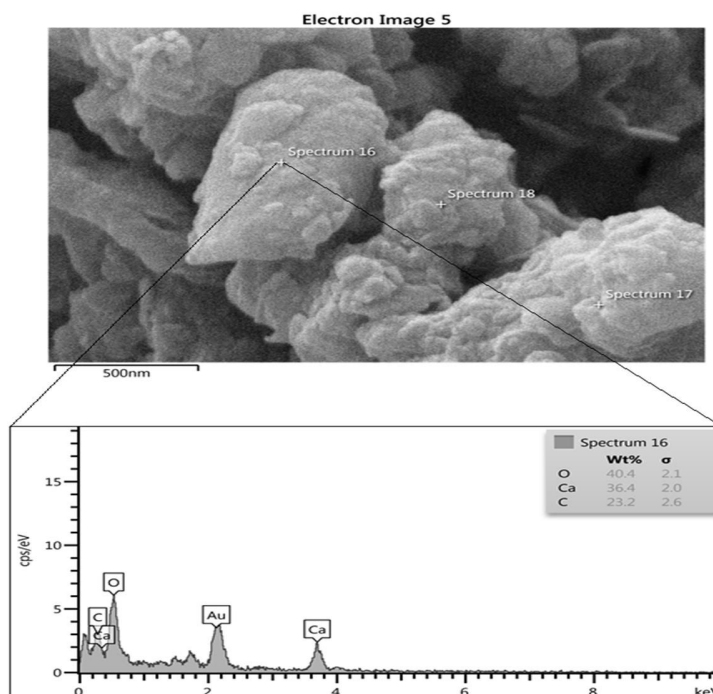
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom C [at.-%]
Carbon	K series	5.19	5.21	14.11
Oxygen	K series	37.6	32.11	26.58
Fluorine	K series	0.62	0.54	0.54
Sodium	K series	1.64	1.95	1.66
Magnesium	K series	1.23	2.20	1.36
Aluminum	K series	5.32	10.62	13.20
Silicon	K series	15.14	15.53	14.52
Sulfur	K series	2.31	2.63	1.35
Potassium	K series	0.64	0.55	0.52
Calcium	K series	7.92	10.20	10.32
Titanium	K series	0.10	0.91	0.85
Iron	K series	7.82	5.34	5.32
Zinc	K series	1.24	1.13	1.10
Gold	M series	16.37	12.62	10.21
Total = 101.74				

بر اساس ترکیب شیمیایی به دست از آنالیز EDS می‌توان تا حدی کانی‌ها یا فازهای جامد تشکیل‌دهنده ذرات PM_{2.5} جمع‌آوری شده را پیش‌بینی نمود. مثلاً در نمونه‌های که اکسیژن و سیلیس درصد وزنی بالایی را در ترکیب شیمیایی به خود اختصاص می‌دهند و در کنار آنها عناصری چون K، Al، Na و Mg نیز با درصد وزنی‌های مختلف وجود دارد می‌توان انتظار داشت که کانی مورد نظر به احتمال زیاد یا کانی رسی است (شکل ۴-۱۵) وجود کانی‌های رسی نشان‌دهنده منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش بادی خاک است. ریخت‌شناسی بلوری این کانی‌ها در تصاویر SEM به صورت صفحه‌ای است که هابیت بلوری کانی‌های رسی است.

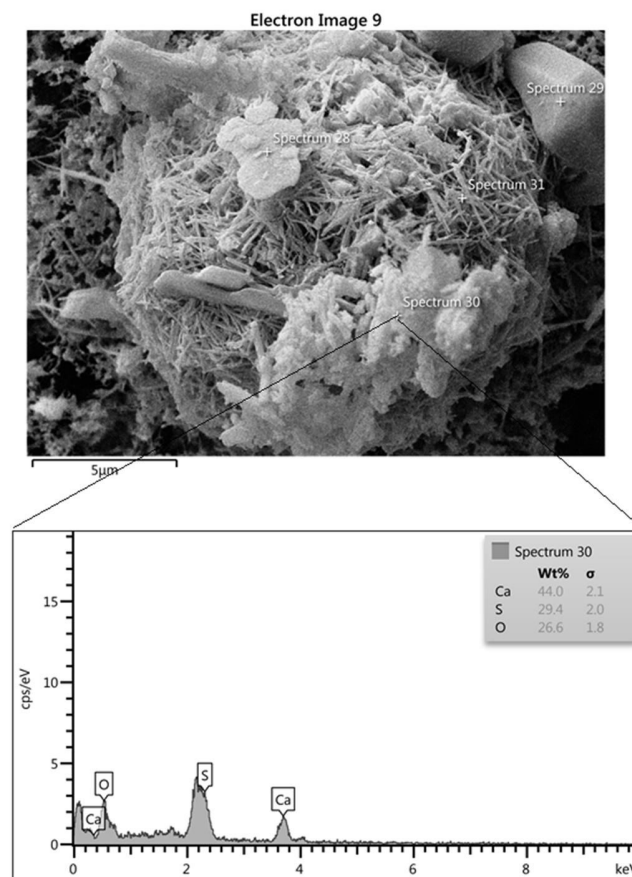
در برخی طیف‌های EDS به دست آمده عناصری چون کلسیم، کربن و اکسیژن درصدهای غالب عناصر را تشکیل می‌دهند که نشاندهنده وجود کانی کلسیت است (شکل ۴-۱۶). ریخت‌شناسی این کانی در تصاویر SEM نیز مؤید این موضوع است. وجود کانی کلسیت نیز بیانگر منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش خاک است. اگرچه تمرکز بالای این کانی در برخی نمونه‌ها می‌تواند ناشی از فعالیت‌های ساخت‌وساز در نزدیکی ایستگاه مورد مطالعه باشد. کانی ژپس هم یکی دیگر از کانی‌های تشکیل‌دهنده اصلی ذرات است. در طیف EDS این کانی عناصر کلسیم، اکسیژن و گوگرد حضور دارند. در تصاویر میکروگراف این کانی به صورت یکی از هابیت‌های بلوری خود یعنی میله یا منشوری شکل (پریسماتیک) با حالت دوقلویی دیده می‌شود (شکل ۴-۱۷). وجود ژپس در ذرات PM_{2.5} در نوع خود جالب است. سولفور (سولفات) این کانی به احتمال زیاد از احتراق سوخت‌های فسیلی وارد هوا شده و سپس بر روی سطح کانی‌هایی چون کلسیت یا دولومیت جذب شده که نتیجه آن تشکیل کانی ژپس به صورت ثانویه است (Satsangi and Yadav 2014).



شکل (۴-۱۵) طیف EDS مربوط به کانی‌های رسی در ذرات $PM_{2.5}$

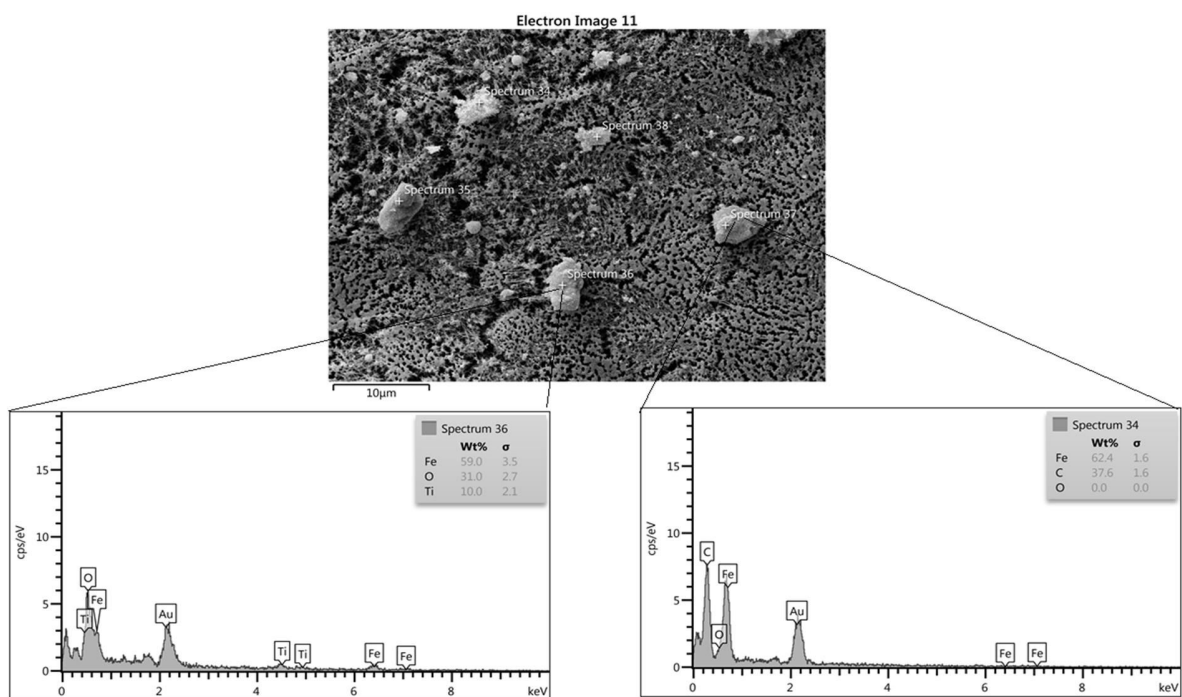


شکل (۴-۱۶) طیف EDS مربوط به کانی کلسیت در ذرات $PM_{2.5}$

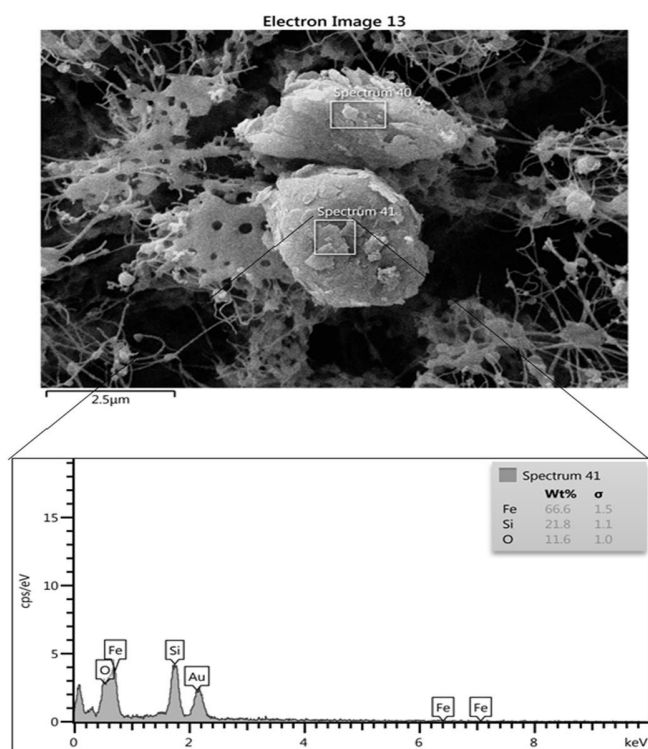


شکل (۴-۱۷) طیف EDS مربوط به کانی ژئیس در ذرات $PM_{2.5}$

در طیف EDS برخی نمونه‌های درصد بالایی از آهن و اکسیژن دیده می‌شود که دلیلی بر وجود اکسیدهای آهن در ترکیب ذرات $PM_{2.5}$ مورد مطالعه است. در تصاویر SEM مربوطه این کانی‌ها به صورت فازهای نیمه شکل دار و تقریباً کروی و به صورت مجزا از یکدیگر مشاهده می‌شوند (شکل ۴-۱۸). در طیف به دست آمده از این فازها، کربن هم با درصد وزنی بالا وجود دارد که دلیلی بر منشأ انسان‌زاد این ذرات است. گاهی اوقات ترکیبات آهن به صورت پوشش سطحی برای روی کانی‌های دیگر (چون کوارتز) مشاهده می‌شوند (شکل ۴-۱۹).



شکل (۴-۱۸) طیف EDS مربوط به اکسیدهای آهن دار در ذرات PM_{2.5}



شکل (۴-۱۹) طیف EDS مربوط به اکسیدهای آهن به صورت پوشش سطحی بر روی کانی کوارتز

شایان ذکر آنکه وجود عنصر طلا در همه نمونه‌ها مربوط به پوشش یا ورقه طلا است که برای افزایش ضریب پراکنش الکترون از سطح نمونه بکار می‌رود و هدف از به‌کارگیری آن به دست آوردن تصاویری با کیفیت مطلوب‌تر است.

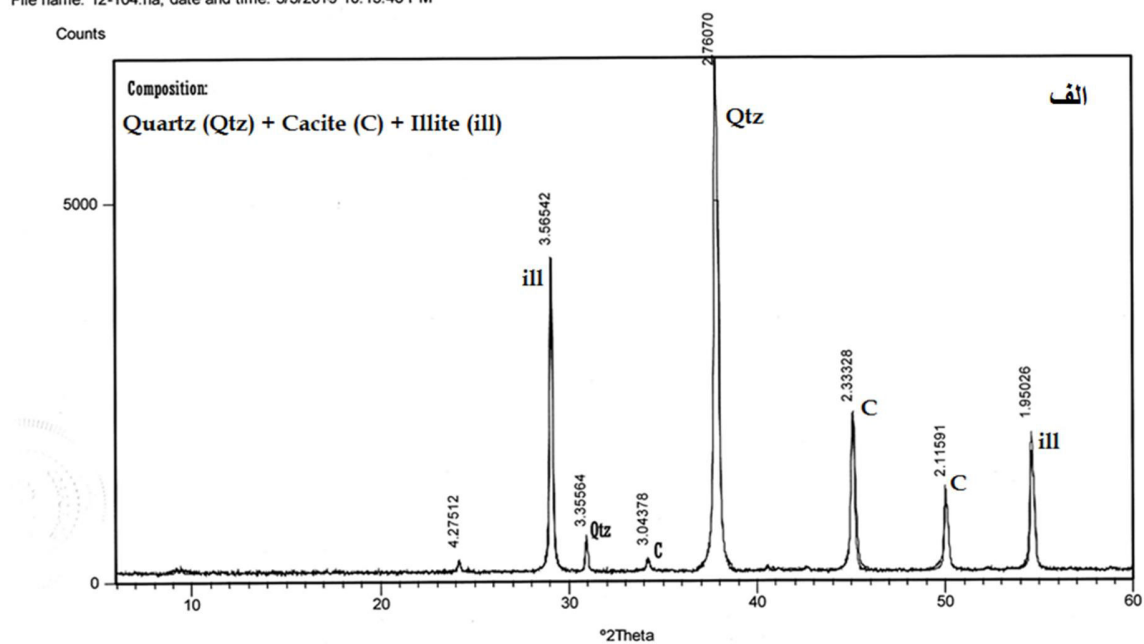
۴-۹- شناسایی کانی‌ها با استفاده از روش XRD

برای شناسایی بهتر و تعیین کیفی کانی‌های یا فازهای بلورین موجود در ذرات PM2.5 از روش پراش پرتوایکس (XRD) استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده در همه نمونه‌های مورد مطالعه (جدول ۴-۱۶) و شکل‌های (۴-۲۰ الف، ب و ج)، کانی‌های کوارتز، کلسیت، ایلیت، کاندیت (نوعی کانی رسی) جز کانی‌های اصلی هستند. کانی‌های ژیپس و دولومیت در گروه کانی‌های فرعی و کانی‌های ووزتیت (Wustite (FeO) و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب در نمونه‌های مورد مطالعه تشخیص داده شدند. این نتایج تا حد زیادی با نتایج حاصل از آنالیز SEM همخوانی دارد. وجود کانی‌های سیلیکاته آواری چون کانی‌های رسی و کوارتز می‌تواند دلیلی بر منشأ طبیعی آنها در ذرات معلق جمع‌آوری شده باشند. همچنین کانی‌های کربناته چون کلسیت و دولومیت می‌توانند از هر دو منشأ طبیعی (فرسایش خاک) و یا در اثر فعالیت‌های ساختمان‌سازی وارد ذرات معلق موجود در هوا شده باشند. کانی کمیاب ووزیت که نوعی اکسید آهن به حساب می‌آید در اثر اکسیده شدن کانی‌های چون مگنتیت در حضور کربن بوجود می‌آیند. همان‌طور که از طیف EDS عناصر مشخص شد اکسید آهن به همراه کربن به صورت فازهای کروی و نیمه‌گرفته شده دیده می‌شوند که با منابع گسیل ترافیکی (به‌ویژه نشت روغن موتور بر سطح خیابان‌ها) همراه هستند. وجود کانی هالیت هرچند به صورت فاز کمیاب جالب‌توجه است. این کانی در ذرات جوی معمولاً از دریا منشأ می‌گیرد اما با توجه به دوری تهران از دریا وجود این کانی را در ذرات می‌توان به فرایند تبخیر باران و بلورش کانی هالیت بر سطح فیلترها نسبت داد.

جدول (۴-۱۶) فازهای بلورین اصلی، فرعی و کمیاب در سه نمونه از ذرات مورد مطالعه

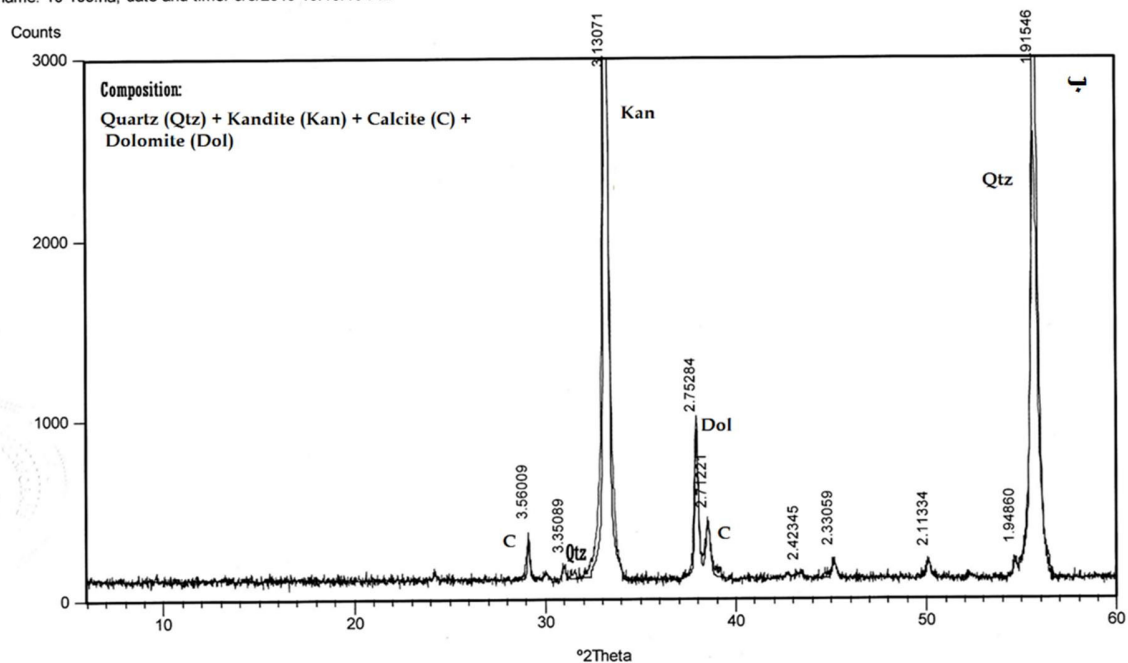
نمونه	فازهای اصلی	فازهای فرعی	فازهای کمیاب
۱	کلسیت، کوارتز، ایلیت	-	-
۲	کوارتز، کاندیت، کلسیت	دولومیت	
۳	کوارتز، کلسیت	ژیپس	وزنیت، هالیت

File name: 12-104.na, date and time: 3/3/2019 10:13:48 PM



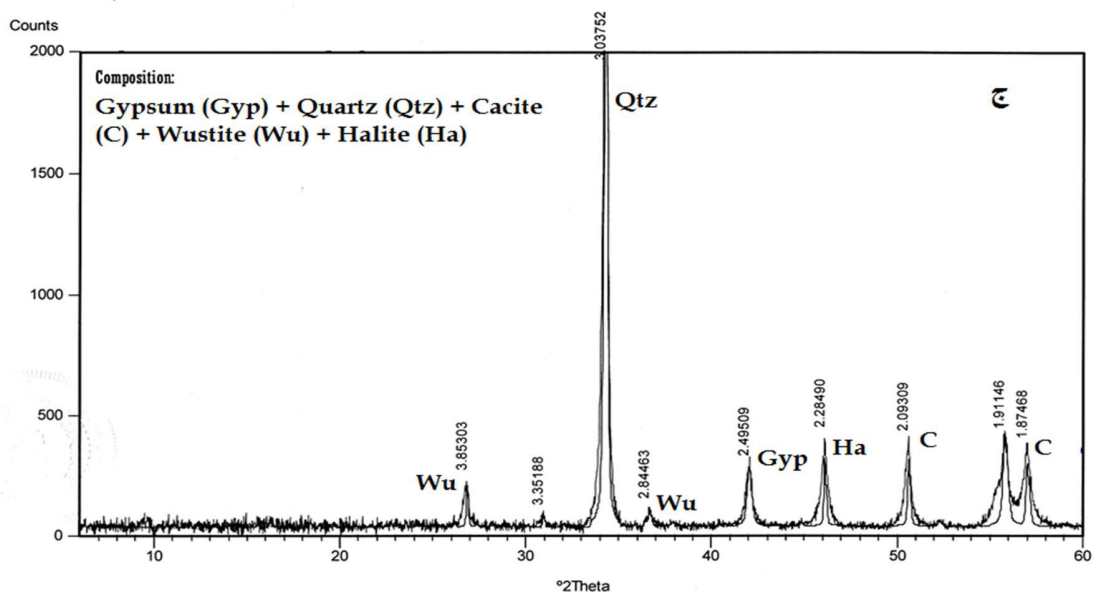
شکل (۴-۲۰ الف) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۱ (نام کانی‌ها در بالای هر کدام آورده شده است)

File name: 10-105.na, date and time: 3/3/2019 10:18:10 PM



شکل (۴-۲۰ ب) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۲ (نام کانی‌ها در بالای هر کدام آورده شده است)

File name: 10-100.sd, date and time: 3/3/2019 9:59:18 PM



شکل (۴-۲۰ ج) پراش نگاشت مربوط به نمونه شماره ۳ (نام کانی‌ها در بالای هر کدام آورده شده است)

فصل ۱۰۰

سیریکو و ماد

۵-۱- نتایج به دست آمده در این پژوهش

بعد از جمع‌آوری نمونه‌ها، هضم و آنالیز آن‌ها نتایج حاصل از تعیین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ نشان داد میانگین کل غلظت ذرات $PM_{2.5}$ برداشت شده برابر با $22/93$ است که بیشترین آن $62/29$ میکروگرم بر مترمکعب در ۱۹ خرداد و کمترین میزان غلظت نیز با $8/3$ میکروگرم بر مترمکعب مربوط می‌شود روزهای ۱۱ و ۳۰ تیر، ۹ و ۲۳ مردادماه. میانگین کل ثبت شده به تفکیک هر ماه نیز بدین شرح می‌باشد: اردیبهشت‌ماه $32/4$ ، خردادماه $32/5$ ، تیرماه نیز میانگین غلظت برابر با $16/95$ میکروگرم بر مترمکعب، مردادماه با $16/1$ و در شهریورماه هم $16/9$ میکروگرم بر مترمکعب.

در مقایسه با مقادیر مجاز و توصیه شده بین‌المللی مشاهده می‌شود که میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر ۵ ماه به‌ویژه در ماه خرداد از میزان مجاز توصیه شده توسط WHO ($10 \mu g m^{-3}$)، USEPA ($35 \mu g m^{-3}$) و همچنین استاندارد ملی کیفیت هوا ($12 \mu g m^{-3}$) بالاتر است. کیفیت هوای میدان هفت تیر بر اساس میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر چهار ماه نمونه‌برداری در سطح شدید (High pollution) تا خیلی شدید (Very high pollution) قرار می‌گیرد.

در طول مدت نمونه‌برداری میزان شاخص AQI در محدوده متوسط و خوب قرار گرفته است که بیشترین مقدار نشان داده شده مربوط به خردادماه است که آلوده‌ترین روز نیز در تاریخ ۱۹ خرداد ثبت گردیده است و میزان شاخص AQI برابر با $144/5$ بوده در نتیجه کیفیت هوا برای گروه‌های حساس ناسالم ارزیابی شد که احتمالاً به دلیل وقوع طوفان گردوغبار در شهر تهران می‌باشد. با توجه به اوج تردد وسایل حمل‌ونقل عمومی و شخصی (عدم وجود تعطیلات برای دانش‌آموزان و کارمندان) در منطقه تا حدی این رقم قابل توجیه است و همان‌گونه

که مشاهده شد در ماه‌های تیر و مرداد با توجه به پایین آمدن میزان حمل‌ونقل و شروع سفرهای تابستانی این ارقام روند کاهشی را نشان داد.

روند تغییرات غلظت فلزات در همه ماه‌ها کم‌وبیش شبیه به یکدیگر است که به ترتیب می‌توان از بیشترین مقدار به کمترین غلظت فلزات را به صورت $Zn > Ni > Pb > Cr > Cu > Cd$ مرتب نمود. از مقایسه غلظت‌های مطالعه حاضر با غلظت فلزات در ذرات معلق در شهرهایی چون اهواز، اصفهان، پکن، هوچی، تیچانگ و اسلام‌آباد می‌توان نتیجه گرفت که غلظت سرب در ذرات $PM_{2.5}$ در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در ذرات $PM_{2.5}$ شهر اهواز و کمتر از شهر اصفهان است و غلظت Zn در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در دو شهر مذکور است. غلظت سایر فلزات این مطالعه نیز کمتر و یا در حد غلظت آنها در دو شهر اهواز و اصفهان است. در مقایسه با شهرهای دیگر دنیا نیز غلظت Pb به دست آمده در این مطالعه کمتر از غلظت آن در شهرهایی چون پکن (چین) و اسلام‌آباد (پاکستان)، هوچی (ویتنام) و تیچانگ (تایوان) است. همچنین مقایسه میانگین غلظت فلزات با استانداردهای جهانی نشان می‌دهد که غلظت دو فلز Cr ، Pb در ذرات کمتر از حدود مجاز توصیه شده آنها توسط WHO و USEPA است ولی میانگین غلظت دو فلز Ni و Cd در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا قرار می‌گیرد.

با توجه به محاسبات صورت گرفته در مبحث غنی‌شدگی و تعیین منشأ فلزات در این مطالعه بیان شد: سه فلز کروم، مس و نیکل به ترتیب با میانگین EF ، 0.32 ، $2/20$ و $1/48$ دارای غنی‌شدگی کم تا متوسط هستند. فلز سرب با میانگین EF $8/42$ دارای غنی‌شدگی قابل‌توجه و دو فلز کادمیم و روی نیز با میانگین $EF > 20$ غنی‌شدگی شدید را نشان می‌دهند. در نتیجه می‌توان بیان کرد: کروم احتمالاً منشأ طبیعی (زمین زاد)، کادمیم و روی دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد و سه فلز دیگر یعنی سرب، مس و نیکل دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند ولیکن سهم منابع انسان‌زاد برای این سه فلز بیشتر از سهم منابع طبیعی است.

در این مطالعه به منظور تعیین دقیق‌تر منشأ فلزات در ذرات معلق از روش تحلیل مؤلفه اصلی استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده از این روش، در مؤلفه اول با ۵۴٪ از واریانس کل کروم، تیتانیوم، استرانسیوم، اسکاندیم، منگنز و سیلیسیوم بیشترین بارگذاری را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده منشأ عمدتاً یکسان (زمین زاد) است. در مؤلفه دوم با ۱۳٪ از واریانس کل فلزات کادمیم و روی بالاترین بارگذاری را دارا هستند که منشأ در نظر گرفته شده برای این گروه یکسان و احتمالاً انسان‌زاد یا غیرطبیعی است. مؤلفه سوم با حدود ۱۰٪ واریانس کل دارای بارگذاری بالایی از سه فلز سرب، نیکل و مس است، برای این سه فلز می‌توان منشأ توأم انسان‌زاد و طبیعی را در نظر گرفت.

در مبحث میزان مواجهه افراد و ارزیابی ریسک اگر افراد حاضر در منطقه مورد مطالعه را به دو گروه ساکنین دائمی (مواجهه ۲۴ ساعته) و کارمندان (مواجهه ۸ ساعته) مشخص شد که بیشترین میزان تماس افراد حاضر در منطقه با فلز Zn بوده که این مقدار برای مواجهه ساکنین ۱۸/۴۲ میلی گرم ساعت بر مترمکعب و برای در معرض قرارگیری کارمندان ۶/۱۴ میلی گرم ساعت بر مترمکعب بوده است. کمترین میزان E_i نیز مربوط به فلز Cd با مقدار $mg-h/m^3 \cdot 0/84$ برای ساکنین منطقه و $mg-h/m^3 \cdot 0/28$ برای کارمندان محاسبه شده است و کمترین میزان مواجهه با فلزات سنگین برای هر دو گروه ساکنین و کارمندان مواجهه با فلز Cd است.

با توجه به شاخص خطر (HI) به دست آمده برای هر فلز، ریسک غیرسرطانی برای هر دو گروه کودکان و بزرگسالان به ترتیب زیر است: $Cd > Pb > Cr > Ni > Zn > Cu$. کادمیم به دلیل داشتن پایین‌ترین RfD (دوز مرجع) سمی‌ترین فلز به حساب می‌آید اگرچه غلظت این فلز در نمونه‌های مورد مطالعه چندان بالا نیست. در مورد سرب و کروم این دو فلز نیز به‌رغم غلظت کم از نظر ریسک غیر سرطانی در رتبه‌های دو و سوم قرار می‌گیرند. مقادیر HI و HQ برای همه فلزات کمتر از ۱ است و این نشان می‌دهد که اثرات غیر سرطانی برای این فلزات در شرایط فعلی برای هر دو گروه کودکان و بزرگسالان رخ نخواهد داد.

در مورد ریسک سرطان‌زایی برای چهار فلز سرب، کادمیم، نیکل و کروم محاسبه گردید مشاهده شد فلز سرب با CRI حدود $5/3 \times 10^{-4}$ در بزرگ‌سالان و $4/9 \times 10^{-4}$ در کودکان دارای بالاترین ریسک سرطان‌زایی در بین فلزات است. پس از آن به ترتیب فلزات کادمیم، کروم و نیکل قرار می‌گیرند. در مقایسه با حد توصیه شده توسط EPA، ریسک کل سرطان‌زایی برای همه فلزات این مطالعه در بازه مجاز 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} قرار می‌گیرد هرچند تماس یا مواجهه طولانی با فلزات و ذرات معلق می‌تواند ریسک بالقوه سرطان‌زایی را برای کودکان و بزرگ‌سالان را در آینده افزایش دهد.

به منظور تعیین اندازه، فراوانی ریخت‌شناسی ذرات جمع‌آوری شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس EDX استفاده گردید و برای تعیین و شناسایی فازهای بلورین موجود در ذرات معلق از روش پراش پرتوایکس (XRD) کمک گرفته شد.

بر اساس ریخت‌شناسی ذرات PM_{2.5} در تصاویر SEM می‌توان آنها را به دو گروه اصلی تقسیم کرد:

۱- ذراتی که با شکل نامنظم و با سطح ناهموار و یا به صورت انبوه‌های (Aggregate) بی‌شکل دیده می‌شوند. برای این ذرات معمولاً منشأ طبیعی (غبار خاک) در نظر گرفته می‌شود. شکل این ذرات به نوع هابیت بلوری، ترکیب شیمیایی و مدت‌زمان حمل آن‌ها در هوا بستگی دارد.

۲- ذراتی با شکل منظم کروی یا گرده شده با سطوح صاف که این ذرات غالباً از منابع انسان‌زاد (چون احتراق سوخت‌های فسیلی) و یا سوزاندن زیست‌توده ناشی می‌شوند.

به طور کلی بر اساس تصاویر میکروگراف SEM به دست آمده ذرات به صورت بی‌شکل یا نامنظم، میله‌ای شکل، نامنظم کروی، کاملاً کروی، ورقه‌ای و همچنین به صورت اگرگاتهای بلند زنجیره یا بلورهای منفرد مشاهده می‌شوند. بنابراین بر اساس مشخصات ریخت‌شناسی، ذرات PM_{2.5} در ایستگاه مورد مطالعه دارای هر دو منشأ زمین‌زاد و انسان‌زاد هستند.

بر اساس ترکیب شیمیایی ذرات که از طیف EDS آنها به دست آمده است عناصر C, O, Si, Al, Fe, Ca, S, F, K, Mg, Na با درصد وزنی‌های مختلف در ذات PM_{2.5} شناسایی شدند. اکسیژن با میانگین درصد وزنی ۲۶/۵٪، کربن، ۱۴/۱٪، سیلیسیوم ۱۴/۵٪، آلومینیوم ۱۳/۲٪، کلسیم ۱۰/۳٪، و آهن ۰/۵٪ درصد وزنی بالاترین درصد عناصر را تشکیل می‌دهند. درصد بالای عناصر Si, Al, Fe و Ca بیانگر منشأ غبار پوسته‌ای (خاک) این ذرات است و عناصری چون S, Cl, F و C در برخی نمونه‌ها بیانگر منشأ غیرطبیعی یا انسان‌زاد این عناصر در ذرات است.

بر اساس طیف EDS بدست آمده در نمونه‌هایی که اکسیژن و سیلیس درصد وزنی بالایی را به خود اختصاص می‌دهند و عناصری چون Al, K, Na و Mg نیز با درصد وزنی‌های مختلف وجود دارد می‌توان انتظار داشت که کانی مورد نظر کانی رسی است. وجود کانی‌های رسی نشان‌دهنده منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش بادی خاک است. هنگامی که عناصری چون کلسیم، کربن و اکسیژن درصدهای غالب عناصر را تشکیل می‌دهند نشان‌دهنده وجود کانی کلسیت است. وجود کانی کلسیت نیز بیانگر منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش خاک است. در برخی نمونه‌ها درصد بالایی از آهن و اکسیژن دیده می‌شود که دلیلی بر وجود اکسیدهای آهن در ترکیب ذرات PM_{2.5} است. در طیف به دست آمده، کربن هم با درصد وزنی بالا وجود دارد که دلیلی بر منشأ انسان‌زاد این ذرات است. گاهی اوقات ترکیبات آهن به صورت پوشش سطحی برای روی کانی‌های دیگر (چون کوارتز) مشاهده می‌شوند. علاوه بر اینها کربن نیز در بیشتر نمونه‌ها به صورت ذرات گرده شده و یا کاملاً کروی خودنمایی می‌کند که نشانه منها انسان‌زاد این عنصر در نمونه‌ها است.

نتایج بدست آمده از روش پراش پرتوایکس (XRD) در همه نمونه‌های مورد مطالعه کانی‌های کوارتز، کلسیت، ایلیت، کاندیت (نوعی کانی رسی) جز کانی‌های اصلی هستند، کانی‌های ژئپس و دولومیت در گروه کانی‌های

فرعی و کانی‌های ووزتیت و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب در نمونه‌های مورد مطالعه تشخیص داده شدند.

۵-۲- پیشنهادها

۱- پیشنهاد می‌شود به منظور بررسی دقیق‌تر شرایط آلودگی جوی ویژه از نظر غلظت ذرات معلق، نمونه‌برداری از این ذرات در طی فصول دیگر به‌ویژه فصل زمستان (مثلاً دست‌کم در یک دوره یک‌ساله) نیز صورت انجام گیرد.

۲- علاوه بر جمع‌آوری ذرات $PM_{2.5}$ ها نمونه‌برداری و آنالیز ذرات با اندازه‌های آئرودینامیکی دیگر به‌ویژه ذرات PM_{10} ، PM_1 و PM_4 و همچنین ذرات گردوغبار (درشت‌تر) نیز در این ایستگاه و سایر ایستگاه‌های سنجش آلودگی صورت گیرد.

۳- پیشنهاد می‌شود غلظت سایر آلاینده‌ها چون هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) و بی‌فنیل‌های کلردار (PCBs) در ذرات معلق جوی اندازه‌گیری شده و ریسک سلامتی آنها ارزیابی شود.

فهرست منابع

- ارفعی نیا، ح، حسینی، م و همکاران. (۱۳۹۴). " بررسی ریخت‌شناسی و کانی‌شناختی ذرات PM_{2.5} در هوای منطقه دوازده شهر تهران با تکیه بر تصاویر آنالیزی SEM – EDX و آنالیزهای XRD ". مجله سلامت، ۷، ۲، ۱۳۴-۱۴۵.
- آقنابتی، س.ع، (۱۳۸۳). " کتاب زمین‌شناسی ایران. "، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- بختیاری، س، (۱۳۸۸). "اطلس جامع تهران"، موسسه جغرافیایی و کارتوگرافی گیتاشناسی.
- بربریان، م، قریشی، م، و همکاران. (۱۳۷۱). " پژوهش و بررسی ژرف نو زمین ساخت، لرزه زمین ساخت و خطر زمین لرزه-گسلش در گستره تهران و پیرامون. "، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- حبیبی، م، هورکارد. ب (۱۳۸۴) کتاب اطلس کلان‌شهر تهران
- حسین سعیدی، ل و همکاران. (۱۳۹۵). " تعیین غلظت فلزات سنگین در هوای نواحی شهری. " مطالعات علوم محیط‌زیست، ۱، ۱، ۲۳-۳۶.
- دهقانی، ش. (۱۳۹۷). " ارزیابی و تحلیل میزان فلزات سنگین Cd, Hg, Ni, Pb هوای محیط استان‌های در معرض ریز گردوغبار در ایران. پژوهش‌های محیط‌زیست، ۵، ۹، ۱۱۵-۱۲۴.
- رجبی، م، بیرانوند، م، (۱۳۹۴). " بررسی غلظت و سطوح آلودگی فلزات سنگین در ذرات معلق در سه شهر سنج، خرم‌آباد و اندیمشک. "، فصلنامه علوم محیطی، ۱۳، ۴، ۹-۱۶.
- سلمان زاده، م، سعیدی، م. (۱۳۹۰)، " آلودگی فلزات سنگین در غبارهای ته نشین شده خیابانی شهر تهران و ارزیابی ریسک اکولوژیکی آنها. " مجله محیط شناسی ۳۸، ۶۱.
- سلیقه، م. (۱۳۹۴)، " تغییر آب‌وهوا و مخاطرات آب‌وهوایی شهر تهران. " نشریه تحلیل فضایی مخاطرات محیطی، سال دوم، شماره ۳ گزارشات سالیانه سازمان هواشناسی ایران، (۱۳۹۶) .

گزارش سالیانه کنترل کیفیت هوای تهران، سازمان هواشناسی و شهرداری تهران، (۱۳۹۵)

مصادقی نیا. ع، یونسیان. م و همکاران. (۱۳۸۶). "بررسی آگاهی ساکنین شهر تهران از آلودگی‌های زیست‌محیطی و عوارض بهداشتی مربوطه." فصلنامه علمی _ پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان.

مظلومی. س، اسماعیلی ساری. ع و همکاران. (۱۳۹۶). "ارزیابی حضور میزان حضور فلزات و شبه فلزات در گردوغبار خیابانی غرب و شرق تهران." مجله سلامت و محیط‌زیست، ۱۰، ۲، ۲۸۱-۲۹۲.

References

Abdul Hamid, H., Rahmat, M.H., Sapani, S.A.(2017). The classification of PM10 concentrations in Johor based on seasonal monsoons. IConCEES 2017 IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 140.

Apeagyei, E., Bank, M. S., Spengler, J. D., 2011. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmospheric Environment*, 45, 2310-2323.

Arshad, N., Hamzah, Z., Wood, A., Saat, A., & Alias, M. (2015). Determination of heavy metals concentrations in airborne particulates matter (APM) from Manjung district, Perak using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1659). AIP Publishing LLC.

Atiemo, M.S., Ofori, G.F., Kuranchie-Mensah, H., Tutu, A.O., Palm, N.D., Blankson, S.A., (2011). Contamination assessment of heavy metals in road dust from selected roads in Accra, Ghana. *Res. J. Environ. Earth Sci.* 3 (5), 473–480.

Banerjee, T., Murari, V., Kumar, M., Raju, M.P. (2015). Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. *Atmos.*

Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E. (1993) Chemical composition of PM2.5 and PM10 in Mexico City during winter. *Sci. Total Environ.*

Colls, J. (2002). *Air pollution*. Taylor & Francis. P 465.

Dahari. N. Muda, K. (2019). Studies of Atmospheric PM2.5 and its Inorganic Water Soluble Ions and Trace Elements around Southeast Asia: a Review. *Korean Meteorological Society and Springer Nature B.V.* 2019.

Dehghani, S., Moore, F., Keshavarzi, B., Hale, B.A., (2017). Health risk implications of potentially toxic metals in street dust and surface soil of Tehran, Iran. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 136, 92–103

De-Souza, A., Aristones, F., Pavão, H.G., Fernandes, W.A. (2014). Development of a short-term ozone prediction tool in Campo Grande-MS-Brazil area based on meteorological variables. *Open J. Air Pollut.* 3(02), 42–51.

Draxler RR, Gillette DA, Kirkpatrick JS, Heller J. (2001). Estimating PM2.5 air concentrations from dust storms in Iraq, Kuwait and Saudi Arabia. *Atmospher Environ* 2001; 35:4315-30.

Eby. G. N. (2004). *Principles of environmental geochemistry*.(p. 511). Lowell, Thomson: University of Massachusetts.

EPA.1999. Air quality index reporting; final rule. Federal register, part III, CFR part 58.

Fang G-C, Chang C-N, Chu C-C, Wu Y-S, Fu P P-C, Yang I L, Chen M-H. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*; 2003; 308, 1-16.

Ferreira-Baptista, L. and De Miguel, E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmos. Environ.*39: 4501–4512.

Hien P D, Binh N T, Truong Y, Ngo N T, Sieu L N. (2001). Comparative receptor modelling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh City. *Atmospheric Environment*; 2001;35(15):2669-2678.

Hjortenkrans, D.S.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A.V. (2007). Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science and Technology*, 41, 5224–5230.

Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.-F., Cao, J.-J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Brun, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., SchnelleKreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., Haddad, I. E., and Prevot, A. S. H (2014): High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218–222, 10.1038/nature13774.

Ji, W & Zhao, B. (2015).Contribution of outdoor-originating particles, indoor-emitted particles & indoorsecondary organic aerosol to residential indoor PM_{2.5} concentration. *Building and Environment*, Elsevier.

Kaonga, B., Kgabi, N.A. (2011). Investigation into presence of atmospheric particulate matter in Marikana, mining area in Rustenburg Town, South Africa. *Environ. Monit.*

Kim HS, Mendiratta S, Kim J, Pecot CV, Larsen JE, Zubovych I, Seo BY, Kim J, Eskiocak B, Chung H, McMillan E, Wu S, et al. (2013). Systematic identification of molecular subtype-selective vulnerabilities in non-small-cell lung cancer. *Cell* 155:552–566

Klenman, M.T., Sioutas, C., Froines, J.R.(2007). Inhalation of concentrated ambient particulate matter near a heavily trafficked road stimulates antigen-induced airway responses in mice. *Inhal. Toxicol.* 19, 117 – 126.

Krzemińska-Flowers, M et al. (2006). Trace Metals Concentration in Size-Fractioned Urban Air Particulate Matter in Łódź, Poland. I. Seasonal and Site Fluctuations. *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 15, No. 5.

Liang, C. S., Duan, F. K., He, K. B., and Ma, Y. L. (2016). Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5}, *Environ. Int.*, 86, 150–170, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.016>,

Lin, Y. Zou, J . (2018). A Review of Recent Advances in Research on PM_{2.5} in China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*.

Liu PP, Lei YL, Ren HR, Gao JJ, Xu HM, Shen ZX, ZhangQ, Zheng CL, Liu HX, Zhang RJ, Pan H, (2017) Seasonal variation and health risk assessment of heavymetals inPM_{2.5} duringwinter and summer over Xi'an, China. *Atmosphere* 8(6): 91.

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P. 2015. Bioaccessibility of trace elements in fine and ultrafine atmospheric particles in an industrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 37, pp 875-889.

Mohanraj,P. Azeez,A. (2004). Heavy Metals in Airborne Particulate Matter of Urban Coimbatore. *Environ. Contam. Toxicol.* 47, 162–167.

Okuda T, Kato J, Mori J, Tenmoku M, Suda Y, Tanaka S, He K, Ma Y, Yang F, Yu X, Duan F, Lei Y. (2004). Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols. *Science of the Total Environment*; 330 (1–3):145-158.

Onat, B. Alver Sahin, u. Akyuz, T. (2013). Elemental characterization of PM_{2.5} and PM₁ in dense traffic area in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Pollution Research*.

Popoola,L. Adebajo, s. (2017). Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*

Rashki A, Eriksson PG, Rautenbach CJdeW, Kaskaoutis DG, Grote W, Dykstra J. (2013). Assessment of chemical and mineralogical characteristics of airborne dust in the Sistan region, Iran. *Chemosphere* 2013b; 90: 227–36..

Rastogi, N., Singh, A., Singh, D., Sarin, M.M. (2014) .Chemical characteristics of PM_{2.5} at a source region of biomass burning emissions. evidence for secondary aerosol formation. *Environ. Pollut.* 184, 563 –569.

Santoso, M., Lestiani, D.D., Mukhtar, R., Hamonangan, E., Syafrul, H Markwitz, A., Hopke, P.K. (2011). Atmospheric pollution research preliminary study of the sources of ambient air pollution in Serpong, Indonesia. *Atmos. Pollut. Res.* 2(2), 190–196.

Satsangi, P. G., Yadav, S., Pipal, A. S., and Kumbhar, N. (2014). Characteristics of trace metals in fine (PM_{2.5}) and inhalable (PM₁₀) particles and its health risk assessment along with in-silico approach in indoor environment of India, *Atmos. Environ.*, 92, 384–393, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.047, 2014

Shah M H, Shaheen N, Jaffar M, Khalique A, Tariq S R, Manzoor S. (2006).Spatial variations in selected metal contents and particle size distribution in an urban and rural atmosphere of Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Management*; 78(2):128-137.

Shahsavani A, Naddafi K, Jaafarzadeh Haghighifard N, Mesdaghinia A, Yunesian M, abizadeh R, Arhami M, Yarahmadi M, Sowlat M, Ghani M, Jonidi Jafari A, Alimohamadi M, otevalian S, Soleimani Z. (2012). Characterization of ionic composition of TSP and PM₁₀ during the MiddleEastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*; 184 (11):6683-6692.

Shahsavani A, Naddafi K, Jafarzade Hag-highifard N, Mesdaghinia A, Yunesian M, Nabizadeh. R. (2010). The evaluation of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ concentrations during the Middle Eastern Dust (MED) events in Ahvaz, Iran, from April through September. *J Arid Environ*; 77:72 – 8.

Shakya, K. M., Rupakheti, M., Aryal, K., and Peltier, R. E.(2016). Respiratory Effects of High Levels of Particulate Exposure in a Cohort of Traffic Police in Kathmandu, Nepal, *J. Occup. Environ. Med.*, 58, e218–25

Song, C., He, J., Wu, L., Jin, T., Chen, X., Li, R., Ren, P., Zhang, L., Mao, H., (2017). Health burden attributable to ambient PM_{2.5} in China. *Environ. Pollut.* 223:575–586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.060>

Tagliani, S.M., Carnevale, M., Armiento, G., Monterealib, M.R. (2017). Content, mineral allocation and leaching behavior of heavy metals in urban PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, Vol. 153, pp. 47-60.

Talbi, A., Kerchich, Y., Kerbachi, R., Boughedaoui, M., (2018). Assessment of annual air pollution levels with PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and associated heavy metals in Algiers, Algeria. *Environmental Pollution*, 232, 252–263.

Talebi SM, Tavakoli Ghanani T. Level of PM₁₀ and its chemical composition in the atmosphere of the city of Isfahan (2008).. *Iran J Chem Eng*; 5(3):62-67.

Taylor, S.R.; McLennan, S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*; Blackwell Scientific Publications: Boston, MA, USA.

Trasande, L., Thurston, G.D. (2005). The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities. *J. Allergy Clin. Immunol.* 115, 689–699.

USEPA (1989). *Risk assessment guidance for superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual*.

USEPA (1999) *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*. 1999: p. 1-26.

Vincent, J., Clement, C.F. (2000). *Philosophical transactions: mathematical, physical and engineering sciences. Ultrafine particles in the atmosphere*. *R. Soc. Stable*. 358(1775), 2673–2682.

Wang, F., Wang, J., Han, M., Jia, C. and Zhou, Y. (2019). Heavy metal characteristics and health risk assessment of PM_{2.5} in students' dormitories in a university in Nanjing, China. *Building and Environment*, 160: 106206. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106206>.

WHO, World Health Organization. (1987). *Air quality guidelines for Europe polynuclear aromatic hydrocarbons*. ISBN 92 890 2192 6.

Wilson, W. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47(12), 1238–1249.

Wilson, W.E., Suh, H.H. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47(12), 1238–1249.

World Health Organization (WHO) (2005). *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update*. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 2006.

Wu, S., Deng, F., Huang, J., Wang, H., Shima, M., Wang, X., Qin, Y., Zheng, C., Wei, H., Hao, Y., Lv, H., Lu, X. and Guo, X. (2013). Blood pressure changes and chemical constituents of particulate air pollution: Results from the healthy volunteer natural relocation (HVNR) study. *Environ. Health Perspect.* 121: 66–72.

Yin, J., Harrison, R.M.(2008). Pragmatic mass closure study for PM1.0, PM2.5 and PM10 at roadside, urban background and rural sites. *Atmos. Environ.* 42, 980 –988.

Zereini, F. and Wiseman, L.S. (2010). *Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts*. Springer-Verlag, Heidelberg, 681p.

Zhou, Z. et al. (2015). Transcriptomic analyses of the biological effects of airborne PM2.5 exposure on human bronchial epithelial cells. *National Library of Medicine*.

Abstract

The aim of this study was to determine the concentration of heavy metals and morphology and mineralogy of PM_{2.5} samples collected from air pollution monitoring station in Haft-Tir square (Central Tehran). For this purpose, PM_{2.5} samples were collected from this station by low-volume sampling device on Teflon filters during 5 months (May-September 2017). Based on the obtained results, variations in metal concentration in all months of sampling time showed almost the same trend arranging in order of Zn>Ni>Pb>Cr>Cu>Cd. Comparing the mean concentration of metals with international permissible limits showed that the concentration of Pb and Cr in PM_{2.5} samples was lower than that of recommended by the World Health Organization (WHO) while the average concentration of Cd and Ni in the samples was higher than those of USEPA recommended limit. According to non-cancerogenic health risk assessment, the risk index (HI) for both children and adults groups varied as Cd>Pb>Cr>Ni>Zn>Cu. Also, the health quotient (HQ) for all the studied metals was found to be less than 1, indicating that non-carcinogenic effects will not pose for both age groups. The highest risk of carcinogenicity among metals was about 5.3×10^{-4} for children and 4.9×10^{-4} for adults. Based on scanning electron microscopy images, PM_{2.5} are observed as a shapeless or irregular, rod-shaped, irregular spherical, completely spherical, sheeted, as well as as long chain aggregates or single crystals in the samples. Therefore, according to morphological characteristics, PM_{2.5} have both geogenic and man-made origin in the study station. Based on the chemical composition obtained from X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS), C, O, Si, Al, Fe, Ca, S, F, K, Mg, Na and Cl are present in detectable concentrations in PM_{2.5} samples. According to the results of X-ray diffraction (XRD) analysis, clay minerals (kanite and illite), quartz and calcite were found as major minerals, gypsum and dolomite minerals were identified as minor minerals and wüstite and halite minerals were identified as rare mineral phases.

Keywords: Particulate Matter, PM_{2.5}, Heavy metals, Hazard index, Hafttir square, Tehran



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Environmental Geology

**Geochemical and mineralogical study of Particulate Matters
collected from air pollution measuring station in HaftTir
Square, Tehran**

By:

Mahsa Sadat Gohari

Supervisor:

Dr. A. Qishlaqi

October 2020