



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

شناسایی منابع انتشار هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای ذرات PM_{10} هوای شهر تهران در سال ۹۲

کاظم ندافی^۱، مسعود یونسیان^۲، ساسان فریدی^۳، عطا رفیعی^۴، سعید پرمی^۵، غلامحسین صفری^۶، رامین نبی‌زاده نودهی^۱،

کامیار یغمائیان^۱، نوشین راستکاری^۱، رضا احمدخانی‌ها^۱، صادق نیازی^۱، محمد حسینی^{۶*}

۱- مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- گروه روش شناسی و تحلیل اطلاعات، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

۵- گروه اکولوژی انسانی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۶- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که عمدتاً در طی احتراق ناقص تولید می‌شوند. هدف اصلی این مطالعه شناسایی منابع اصلی انتشار PAHs در هوای شهر تهران و تعیین سهم این منابع در میزان انتشار این ترکیبات در هوای شهر تهران است.

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۲۹
تاریخ ویرایش: ۹۵/۱۱/۲۰
تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۷
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۳/۳۱

روش بررسی: فیلترهای حاوی ذرات از ۱۰ ایستگاه سنجش آلودگی هوای متعلق به شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران جمع‌آوری شد و برای آنالیز به آزمایشگاه منتقل شد. به منظور اعتبارسنجی داده‌های بدست آمده با روش استخراج فیلترهای شرکت کنترل کیفیت هوا، نمونه‌برداری همزمان با استفاده از یک پمپ نمونه‌بردار SKC مجهز به هد نمونه‌برداری با ورودی انتخابی PM_{10} صورت پذیرفت. جهت شناسایی منابع انتشار و تعیین سهم آنها، نسبت‌های تشخیصی و آنالیز مولفه‌های اصلی (PCA) مورد استفاده قرار گرفت.

واژگان کلیدی: ذرات، PAHs، منابع انتشار، ایستگاه‌های سنجش، تهران

یافته‌ها: میانگین نسبت‌های فناترن به مجموع فناترن بعلاوه آنتراسن، بنزو [a] آنتراسن به مجموع فناترن بعلاوه آنتراسن، و بنزو [a] آنتراسن بعلاوه کرایسن، فلورانتن به مجموع فلورانتن بعلاوه پیرن و نسبت‌های ICP/ (IcP+BghiP) در نمونه‌ها به ترتیب ۰/۷۹، ۰/۵۲، ۰/۴۳ و ۰/۳۸ بوده است. این نسبت‌ها نشان می‌دهند که احتراق، خصوصاً سوخت‌های فسیلی و وسایل نقلیه موتوری، منبع اصلی انتشار PAHs در تهران بوده است. همچنین نتایج آنالیز PCA نشان داد که ۲۹، ۴۹ و ۲۲ درصد از انتشار PAHs در هوای شهر تهران به ترتیب متناسب به خودروهای بنزینی، خودروهای گازوئیلی و سایر منابع بودند.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
m_hoseini2174@yahoo.com

نتیجه‌گیری: براساس نتایج این مطالعه، احتراق - خصوصاً سوخت‌های فسیلی و وسایل نقلیه موتوری - منبع اصلی انتشار PAHs در تهران بوده است.

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای گروهی از مواد آلی فرار هستند که دارای دو یا چند حلقه بنزنی هستند. این ترکیبات حاصل پیرولیز ناقص مواد آلی هستند که به مقدار قابل ملاحظه‌ای در سوخت‌های فسیلی وجود دارند و از طریق احتراق ناقص مواد آلی وارد محیط می‌گردند (۱). مکانیسم تشکیل این ترکیبات بطور کامل شناخته نشده است (۲). از منابع این ترکیبات در محیط زیست می‌توان به نیروگاه‌ها، سیستم‌های گرمایش خانگی که از نفت، زغال و چوب استفاده می‌کنند اشاره کرد. از دیگر منابع می‌توان به موتورهای گازوئیلی و دیزلی، سوزاندن زائدات، برخی فعالیت‌های صنعتی و دود سیگار اشاره کرد. اثرات وسیعی از سمیت اکولوژیکی این ترکیبات بر موجودات زنده، میکروارگانیسم‌ها، گیاهان خاکزی، موجودات آبی، دوزیستان، خزندگان، پرندگان و پستانداران گزارش شده است. اثرات سمیت آنها بر روی رشد، متابولیسم و تشکیل تومور، سمیت حاد، سمیت مزمن، سمیت سیتوپلاسمی، سمیت ژنی و خاصیت سرطان‌زایی، نیز به اثبات رسیده است (۳، ۴). مشخص شده است که این ترکیبات عمدتاً به اپوکسید دیول (diol epoxide) متابولیسم شده و این متابولیت‌ها با DNA باند شده و باعث ایجاد سرطان‌های مرتبط با ژن گردیده و در نهایت تولید تومور می‌کنند (۵). اخیراً نسبت‌های تشخیصی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، به عنوان ابزاری برای تعیین و ارزیابی منابع انتشار آنها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این نسبت‌ها منشا این ترکیبات از فرایند تولید نفت، احتراق نفت و احتراق توده زیستی یا زغال را تفکیک می‌کند. ترکیبات قرار گرفته در هر گروه جرم مولی مشابهی داشته لذا فرض بر اینست که خواص فیزیکوشیمیایی یکسانی داشته باشند. مطالعات زیادی نشان داده است که این نسبت‌ها طی انتقال هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از یک فاز به فاز دیگر و نیز تجزیه محیطی تغییر می‌کنند. در مطالعه‌ای که توسط Freire و همکاران در سال ۲۰۰۹ صورت پذیرفت محققان میزان مواجهه کودکان ۴ ساله با هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را در شهر گرانا‌دا اسپانیا با استفاده از سنجش

متابولیت اداری ۱-هیدروکسی پیرن در ۱۷۴ کودک بدست آوردند (۶، ۷). تعیین اثر انتشار منابع خاص بر قسمت‌های مختلف محیط زیست، جهت ارزیابی دقیق ریسک و مدیریت بهینه آن، بسیار حائز اهمیت است. به منظور جستجوی منابع انتشار این ترکیبات با استفاده از نسبت‌های تشخیص آنها، بایستی این نسبت‌ها برای هر کدام از منابع موجود در منطقه مورد بررسی قرار گرفته و تعیین گردند (۸، ۹). از این‌رو این مطالعه به بررسی و شناسایی منابع انتشار ترکیبات PAHs و تعیین سهم منابع مختلف در میزان انتشار این ترکیبات در هوای شهر تهران پرداخته است.

مواد و روش‌ها

به منظور سنجش ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران، در دو فصل تابستان و زمستان و بصورت هر دو هفته یکبار از میانه دوم ماه اول تا میانه اول ماه آخر هر فصل (۱۵ تیر ماه تا ۱۵ شهریور ماه در فصل تابستان) و (۱۵ دی ماه تا ۱۵ اسفند ماه در فصل زمستان) انجام شد. فیلترهای حاوی ذرات با قطر آئرو‌دینامیکی کوچکتر مساوی $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ۱۰ ایستگاه از مجموع ۲۱ ایستگاه شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران جمع‌آوری و به منظور آنالیز به آزمایشگاه منتقل گردید. شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران در سال ۹۲ (سال انجام پژوهش حاضر) با ۲۱ ایستگاه فعال که در سطح شهر تهران توزیع و مستقر شده‌اند، پایش و سنجش آلاینده‌های هوا را انجام داده است. برخی از این ایستگاه‌ها (ایستگاه‌های ترافیکی) در نزدیکی خیابان‌ها و اتوبان‌های شلوغ و پرتردد واقع شده‌اند و برخی دیگر (ایستگاه‌های غیرترافیکی) در حوالی مناطق مسکونی، تجاری و یا دورتر از خیابان‌های اصلی و پرتردد قرار دارند.

از این ۲۱ ایستگاه فعال، فیلترهای مربوط به ذرات PM_{10} از ۱۰ ایستگاه شامل ایستگاه‌های تهرانسر، میدان فتح، شادآباد، محلاتی، پیروزی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشگاه صنعتی شریف، پونک، گلبرگ و شهرری که به صورت نشان داده شده در شکل ۱ توزیع شده‌اند جمع‌آوری گردید. دبی نمونه‌برداری

مجهز به ستون کاپیلاری DB5 به طول 30 m و قطر $0.25 \mu\text{m}$ و ضخامت فیلم $0.5 \mu\text{m}$ بود. به منظور تعیین راندمان بازیابی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای براساس روش استخراج و آنالیز مورد استفاده، نمونه‌های با غلظت‌های مشخص 500، 1000 و $2000 \mu\text{g/L}$ با 2 بار تکرار، استخراج و مورد آنالیز قرار گرفتند. جهت ترسیم منحنی‌های کالیبراسیون از غلظت‌های $1-2000 \mu\text{g/L}$ از مخلوط استاندارد هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای استفاده شد و جهت تزریق به دستگاه و ترسیم منحنی آماده گردید. ضریب همبستگی Pearson بین غلظت استانداردها و سطح زیر منحنی آنها در منحنی‌های کالیبراسیون در گستره 0/94-0/99 بدست آمد.

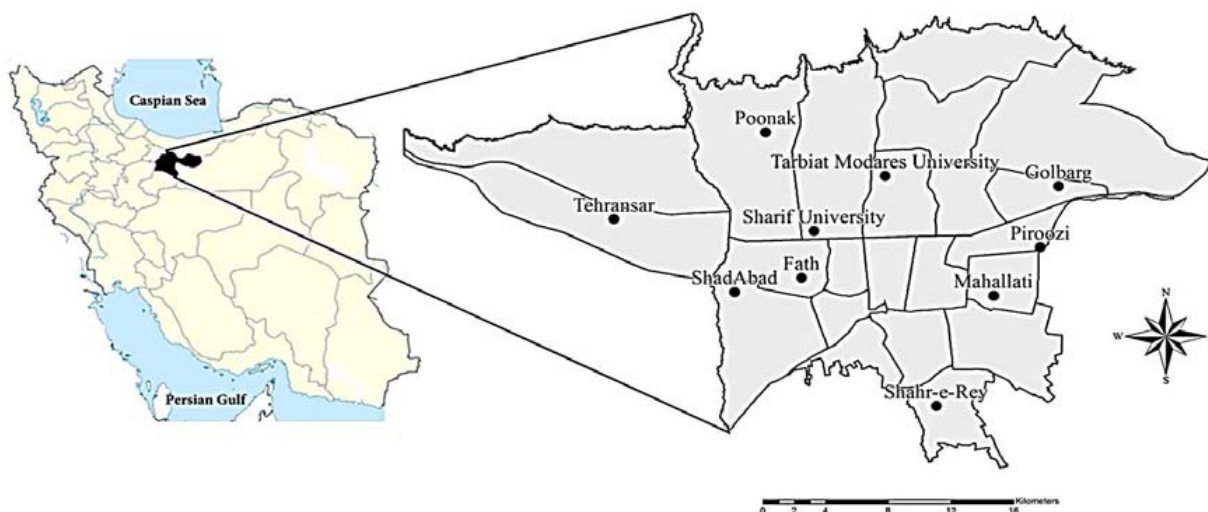
جهت تعیین منشأ ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوای شهر تهران در این مطالعه از روش نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAH استفاده شد. جهت اجرای این بخش نسبت بین غلظت‌های مختلف اجزای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در منابع آلاینده مختلف از مستندات و منابع علمی استخراج و با توجه به نسبت‌های بدست آمده از این مطالعه و مقایسه آن با سایر مطالعات انجام شده، منشأ ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در هوای شهر تهران تعیین شد. در این مطالعه جهت تعیین منشأ ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از روابط بدست آمده در مطالعات Zhang و همکاران (2008)، Oliveira و همکاران (2011) و Callén و همکاران (2011) استفاده شد (12-10). همچنین به منظور سهم‌بندی منابع انتشار، آنالیز مولفه‌های اصلی به روش چرخشی واریانس مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

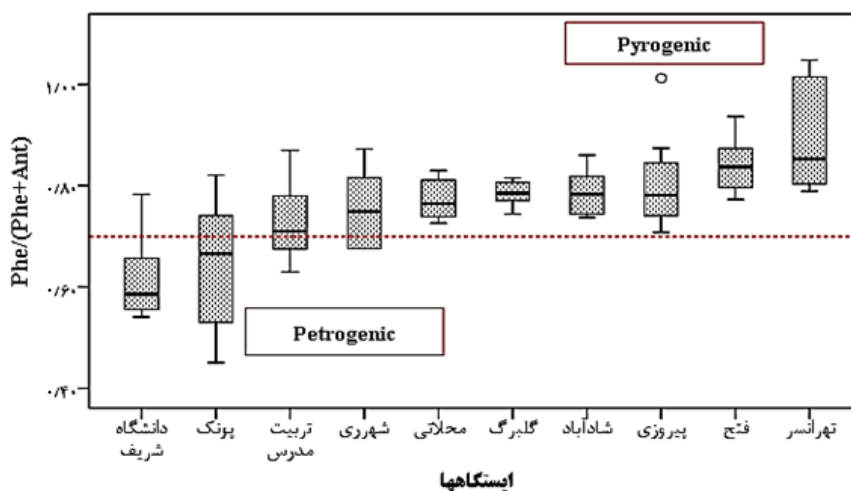
نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده فنانترن به مجموع فنانترن و آنتراسن به تفکیک ایستگاه در نمودار 1 آورده شده است. نتایج نشان داد که میانگین نسبت $\text{Phe}/(\text{Phe}+\text{Ant})$ از 0/68 در ایستگاه پونک تا 0/84 در ایستگاه شادآباد متغیر است.

در دستگاه‌های سنجش این ایستگاه‌ها $16/68 \text{ L/min}$ بوده که در مدت 24 h حجمی از هوا معادل 24 m^3 را مکش نموده و ذرات را بر روی فیلتر نشاند و براساس آن غلظت ذرات نمایش داده می‌شود که این حجم از هوا جهت سنجش غلظت‌های ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای مناسب است.

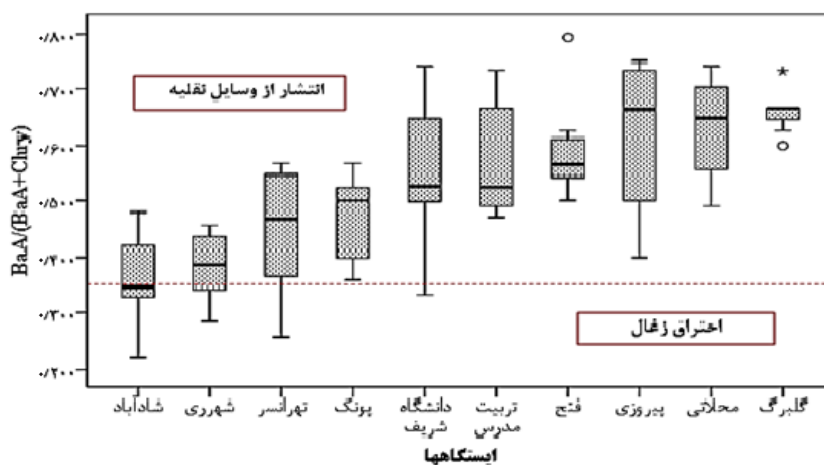
علاوه بر آن به منظور اعتبارسنجی داده‌های بدست آمده از فیلترهای شرکت کنترل کیفیت هوای تهران، نمونه‌برداری همزمان با استفاده از یک پمپ نمونه‌بردار SKC مجهز به هد نمونه‌برداری با ورودی انتخابی PM_{10} صورت پذیرفت. ذرات از فیلترهای جمع‌آوری شده به روش اولتراسونیک با استفاده از مخلوط دی‌کلرومتان/متانول (نسبت 1 به 1 حجمی) استخراج شد به این ترتیب که فیلترهای حاوی ذرات به قطعات خیلی ریز خرد شده و در داخل ویال‌های 20 میلی لیتری قرار داده شدند. سپس 10 mL مخلوط متانول/دی‌کلرومتان (نسبت 50/50 حجمی) و 1 mL محلول $\mu\text{g/L}$ 500 استاندارد داخلی (بی‌فیل) به هر کدام از نمونه‌ها اضافه شد و به مدت 2 min تکان داده شد. سپس به مدت 30 درون حمام التراسونیک قرار گرفت و برای دستیابی به حداکثر راندمان استخراج این مراحل برای هر نمونه 2 بار تکرار شد. بعد از آن مخلوط متانول/دی‌کلرومتان از فیلترها جداسازی شد و به دلیل اینکه مخلوط حاصله حاوی ذرات معلق بود، از فیلترهای سرسرنگی آلی پلی‌تترافلورو اتیلن (Polytetrafluoroethylene) عبور داده شد. مخلوط عبور داده شده از فیلترهای سرسرنگی درون ویال‌های 10 میلی لیتری ریخته و تحت جریان آرام گاز نیتروژن خشک شدند. پس از آنکه نمونه‌ها کاملاً خشک شدند مجدداً به هریک از ویال‌ها 1 mL مخلوط متانول/دی‌کلرومتان (50/50 حجمی) اضافه شد و به ویال‌های قهوه‌ای رنگ با درب سپتوم‌دار منتقل و جهت آنالیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به اسپکترومتری جرمی (Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)) به آزمایشگاه فرستاده شدند. دستگاه GC/MS مورد استفاده برای سنجش غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای



شکل ۱- ایستگاه‌های منتخب برای جمع‌آوری فیلترهای PM_{10} جهت سنجش هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای



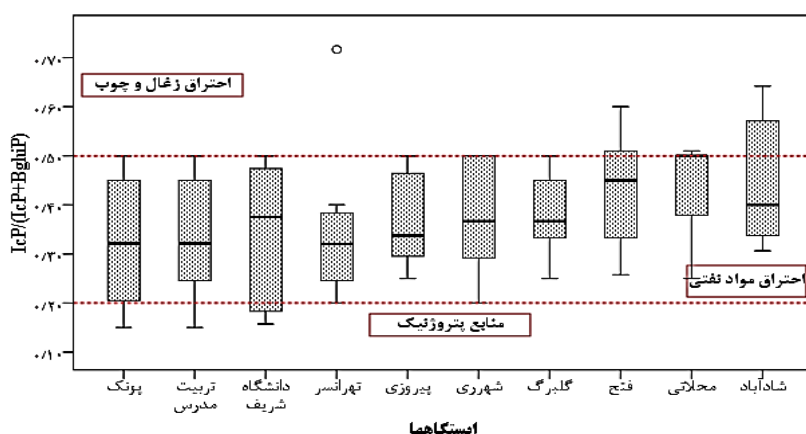
نمودار ۱- نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده فنانترن به مجموع فنانترن و آنتراسن به تفکیک ایستگاه



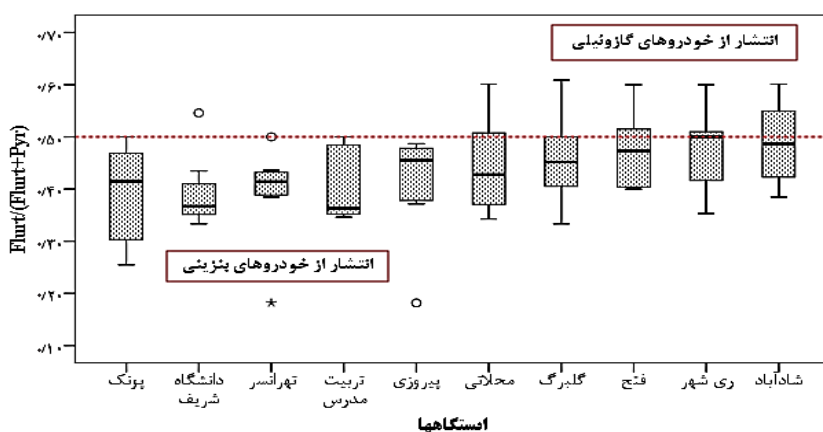
نمودار ۲- نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده بنزو[a]آنتراسن به مجموع بنزو[a]آنتراسن و کرایسن به تفکیک ایستگاه

بوده است. همانطور که در نمودار ۳ نشان داده شده است میانگین نسبت تشخیصی $IcP/(IcP+BghiP)$ در تمامی ایستگاه‌ها بیشتر از ۰/۲ بوده است. در نمودار ۴ نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده فلورانتن به مجموع فلورانتن و پیرن به تفکیک ایستگاه نشان داده شده است. همانطور که در این نمودار نشان داده شده است

میانگین کلی این نسبت برای کلیه ایستگاه‌های مورد مطالعه ۰/۷۹ بوده است. در نمودار ۲ نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده بنزو[a] آنتراسن به مجموع بنزو[a] آنتراسن و کرایسن به تفکیک ایستگاه آورده شده است. نتایج نشان داد که میانگین نسبت $BaA/(BaA+Chry)$ برای ایستگاه‌های مختلف از ۰/۳۵ برای ایستگاه شهری تا ۰/۶۷ برای ایستگاه گلبرگ متغیر



نمودار ۳- نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده ایندنو[۱,۲,۳] پیرن به مجموع ایندنو[۱,۲,۳] پیرن و بنزو[ghi] پیرن به تفکیک ایستگاه



نمودار ۴- نمودار جعبه‌ای نسبت مقادیر اندازه‌گیری شده فلورانتن به مجموع فلورانتن و پیرن به تفکیک ایستگاه

جدول نشان داده شده است فاکتور شماره ۱ و ۲ به ترتیب ۴۹ و ۲۹ درصد و در مجموع دو فاکتور تفکیک شده ۷۸ درصد از ترکیبات PAHs موجود در ذرات PM_{10} هوای شهر تهران را به خود اختصاص می‌دهند.

این نسبت کمتر از ۰/۵ بوده است. سهم استاندارد شده فاکتورهای مختلف در غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بدست آمده از کاربرد روش PCA در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در این

جدول ۱- سهم استاندارد شده فاکتورهای مختلف در غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای

| ترکیب | فاکتور ۱ | فاکتور ۲ | آماره h2 | آماره u2 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| نفتالن | ۰/۵۵ | ۰/۶۹ | ۰/۷۸ | ۰/۲۲۳ |
| اسنفتیلین | ۰/۷۲ | ۰/۳۴ | ۰/۶۴ | ۰/۳۵۹ |
| اسنفتن | ۰/۶۳ | ۰/۳۶ | ۰/۵۲ | ۰/۴۷۹ |
| فلورن | ۰/۷۰ | ۰/۵۴ | ۰/۷۸ | ۰/۲۱۶ |
| فنانترون | ۰/۶۸ | ۰/۵۷ | ۰/۷۹ | ۰/۲۱۰ |
| آنتراسن | ۰/۱ | ۰/۹۳ | ۰/۸۸ | ۰/۱۱۸ |
| فلورانتن | ۰/۴۱ | ۰/۸۲ | ۰/۸۵ | ۰/۱۵۰ |
| پایرن | ۰/۴۲ | ۰/۷۹ | ۰/۸۰ | ۰/۱۹۶ |
| بنزو[a]آنتراسن | ۰/۹۵ | ۰/۱۱ | ۰/۹۲ | ۰/۰۸۱ |
| کرایسن | ۰/۸۲ | ۰/۳۵ | ۰/۷۹ | ۰/۲۱۵ |
| بنزو[b]فلورانتن | ۰/۴۸ | ۰/۸۵ | ۰/۸۰ | ۰/۲۰۰ |
| بنزو[k]فلورانتن | ۰/۵۹ | ۰/۷۶ | ۰/۷۳ | ۰/۲۶۷ |
| بنزو[a]پایرن | ۰/۸۵ | ۰/۵۴ | ۰/۷۹ | ۰/۲۱۱ |
| دی بنزو[a,h]آنتراسن | ۰/۸۲ | ۰/۳۹ | ۰/۶۵ | ۰/۳۴۹ |
| بنزو[g,h,i]پیریلن | ۰/۷۸ | ۰/۷۴ | ۰/۷۰ | ۰/۳۰۱ |
| سهم هر فاکتور از کل عناصر | ۰/۴۹ | ۰/۲۹ | | |
| سهم تجمعی فاکتورها از کل عناصر | ۰/۴۹ | ۰/۷۸ | | |
| درصد از فاکتورهای شناسایی شده | ۰/۶۳ | ۰/۳۷ | | |
| درصد تجمعی فاکتورهای شناسایی شده | ۰/۶۳ | ۱ | | |

بحث

تعیین منشأ ترکیبات PAHs با استفاده از نسبت‌های

تشخیصی

یکی از نسبت‌های مورد استفاده جهت شناسایی منابع انتشار ترکیبات PAHs نسبت Phe/(Phe+Ant) است که چنانچه این نسبت بزرگتر از ۰/۷ باشد نشان‌دهنده انتشار از منابع پیروژنیک مثل احتراق سوخت‌های فسیلی است و در صورتی

که این نسبت کمتر از ۰/۷ باشد نشان می‌دهد که انتشار این ترکیبات ناشی از منابع پیروژنیک است (۱۳). همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است در ایستگاه‌های پونک، دانشگاه صنعتی شریف و دانشگاه تربیت مدرس و تا حدود کمی نیز در ایستگاه شهری برخی از مقادیر عددی این نسبت در محدوده پیروژنیک قرار گرفته‌اند و در بقیه ایستگاه‌ها کلیه مقادیر مشاهده شده این نسبت در محدوده انتشار از منابع

مدرس تا ۰/۵۹ در ایستگاه شادآباد متغیر بوده است. میانگین کلی این نسبت در هوای شهر تهران ۰/۴ بدست آمده است که نشان‌دهنده غالب بودن احتراق سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع انتشار ترکیبات PAHs است.

یکی دیگر از نسبت‌های تشخیصی که برای شناسایی منبع انتشار ترکیبات PAHs و تفکیک انتشار از وسایل نقلیه بنزینی و گازوئیلی مورد استفاده قرار گرفته نسبت $Flrt/(Flrt+Py)$ است. میزان عددی ۰/۵ تفکیک‌کننده انتشار وسایل نقلیه بنزینی از گازوئیلی است بدین معنی که چنانچه این نسبت بالاتر از ۰/۵ باشد انتشار غالباً ناشی از وسایل نقلیه گازوئیل سوز بوده و اگر این نسبت پایین‌تر از ۰/۵ باشد انتشار بیشتر ناشی از وسیله نقلیه بنزینی خواهد بود.

با توجه به نمودار ۳، منبع انتشار ترکیبات PAHs در ایستگاه‌های مورد مطالعه عمدتاً وسایل نقلیه بنزینی بوده با این حال در برخی از ایستگاه‌ها از قبیل شادآباد، شهرری و فتح که در مسیر رفت و آمد کامیون‌ها و تریلرها هستند انتشار ناشی از وسایل نقلیه گازوئیل سوز نیز حائز اهمیت بوده است. در رابطه با این نسبت تشخیصی، گزارش شده است که کاربرد آن محافظه‌کارانه‌تر از سایر نسبت‌های تشخیصی است. در حقیقت، نیمه عمر فلورانتین و پیرن بر روی سیلیکاژلی که ترکیبات PAHs را جذب کرده‌اند به ترتیب ۷۴ h و ۲۱ h بر روی آلومینا به ترتیب ۲۳ h و ۳۱ h و بر روی خاکستر فرار به ترتیب ۴۴ h و ۴۶ h است که در مقایسه با نسبت تشخیصی $BaA/(BaA+Chry)$ نیمه‌عمرهای این دو ترکیب بهم نزدیک‌تر هستند (۱۵).

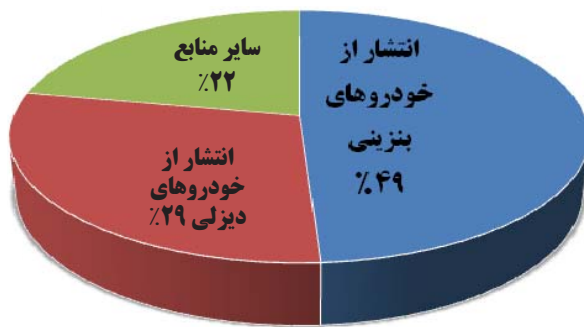
سهم‌بندی منابع انتشار ترکیبات PAHs

علاوه بر نسبت‌های تشخیصی بین گونه‌های مختلف PAHs، آنالیز PCA نیز غالباً به عنوان ابزاری برای شناسایی عمده‌ترین منابع انتشار آلاینده‌های هوا و نیز برآورد سهم نسبی هر یک از منابع مورد استفاده قرار می‌گیرد. براساس آنالیز صورت گرفته دو منبع عمده انتشار ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران در طول دوره نمونه‌برداری مشخص شد. در فاکتور شماره ۱ ترکیباتی مثل بنزو[a]آنتراسن، کرایسن،

پیروژنیک قرار دارند. به نظر می‌رسد در ایستگاه پونک به دلیل واقع شدن در پارک و دور بودن از محل تردد وسایل نقلیه مقادیر انتشار از منابع پیروژنیک در آن غالب شده است. همین واقعیت را نیز می‌توان برای ایستگاه‌های دانشگاه تربیت مدرس و صنعتی شریف که در محیط دانشگاه واقع شده‌اند عنوان کرد. بطور کلی میانگین این نسبت برای کلیه ایستگاه‌هایی که از فیلترهای آنها استفاده شده است و به عبارتی برای شهر تهران معادل ۰/۷۹ بدست آمده است که نشان‌دهنده غالب بودن منابع انتشار پیروژنیک در سطح شهر تهران است.

نسبت $BaA/(BaA+Chry)$ برای تفکیک انتشار ناشی از وسایل نقلیه موتوری و احتراق چوب و زغال پیشنهاد شده است. چنانچه این نسبت در محدوده ۰/۳۵-۰/۲ باشد نشان‌دهنده غالب بودن انتشار ناشی از احتراق زغال است و در صورتی که این نسبت بیشتر از ۰/۳۵ باشد نشان‌دهنده سهم بیشتر وسایل نقلیه موتوری نسبت به احتراق زغال بوده است (۱۴). میانگین کلی این نسبت برای تمامی ایستگاه‌ها ۰/۵۲ بود که نشان‌دهنده غالب بودن انتشار ناشی از وسایل نقلیه موتوری است. با توجه به نمودار ۱، در ایستگاه‌های شادآباد، شهرری و تهرانسر برخی از مقادیر این نسبت کمتر از ۰/۳۵ و در بقیه ایستگاه‌ها کلیه مقادیر بدست آمده بیشتر از ۰/۳۵ بوده است. با توجه به اینکه با استفاده از آزمون آماری Wallis-Kruskal اختلاف معنی‌داری بین این نسبت در ایستگاه‌های مختلف مشاهده نشد بنابراین با توجه به میانگین بدست آمده می‌توان گفت که غالب‌ترین منبع انتشار ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران وسایل نقلیه موتوری است.

چنانچه نسبت تشخیصی $IcP/(IcP+BghiP)$ کمتر از ۰/۲ باشد نشان‌دهنده آن است که منبع انتشار ترکیبات PAHs عمدتاً پیروژنیک است. در صورتیکه این نسبت در محدوده ۰/۲ تا ۰/۵ باشد منبع انتشار احتراق سوخت‌های فسیلی است و اگر این نسبت بالاتر از ۰/۵ باشد احتراق چوب و زغال منبع انتشار این ترکیبات خواهد بود (۹). در صورتیکه میانگین این نسبت در تمامی ایستگاه‌ها (نمودار ۲) در محدوده ۰/۵-۰/۲ بوده است. این نسبت از ۰/۳۵ در ایستگاه دانشگاه تربیت



نمودار ۵- درصد سهم منابع پیش‌بینی شده ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران

گازوئیلی ۸/۷۲ درصد نقش داشته و ۶/۶۸ درصد این ترکیبات از سایر منابع وارد هوا شده است (۱۸). نتایج مشابهی نیز در مطالعه صورت گرفته توسط Tian و همکاران در شهر دالیان چین بدست آمده است و در این شهر نیز خودروها بیشترین سهم را در انتشار ترکیبات PAHs داشته‌اند (۲۳). در هوای یکی از مناطق شهر زاراگوسا اسپانیا سهم خودروهای بنزینی در انتشار ترکیبات PAHs معادل ۲۱ درصد برآورد گردید و بطور کلی مشخص شد که ۳۲ درصد از انتشارات اختصاصاً ناشی از وسایل نقلیه موتوری بوده است (۲۴).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه سنجش ترکیبات PAHs مرتبط با PM_{10} در هوای شهر تهران به منظور شناسایی عمده‌ترین منابع انتشار و سهم هر یک از منابع در میزان انتشار با استفاده از روش‌های نسبت‌های تشخیصی و آنالیز مولفه‌های اصلی صورت پذیرفت. نتایج نسبت‌های تشخیصی نشان داد که منبع اصلی ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران وسایل نقلیه موتوری بوده است. همچنین مشخص شد که سهم خودروهای بنزینی در میزان انتشار ترکیبات PAHs بیشتر از خودروهای گازوئیلی بوده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که PAHs در هوای شهر تهران می‌تواند به عنوان یک خطر بالقوه سرطانزا برای شهروندان تهرانی باشد که باید مورد توجه بیشتری قرار گیرد

بنزو[a]پایرن، دی بنزو[a,h]آنتراسن و بنزو[g,h,i]پریلن و در فاکتور شماره ۲ ترکیبات آنتراسن، فلورانتن، پایرن، بنزو[b]فلورانتن و بنزو[k]فلورانتن غالب بوده است. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که بنزو[a]آنتراسن، بنزو[a]پایرن، بنزو[g,h,i]پریلن شاخص‌های انتشار ناشی از خودروهای بنزینی است (۱۶-۱۸). Li و همکاران و همچنین Wang و همکاران نشان دادند که بنزو[g,h,i]پریلن شاخص اصلی انتشار ترکیبات PAHs از خودروهای بنزینی است (۱۹، ۲۰). بنابراین با توجه به غالب بودن واریانس این ترکیبات در این فاکتور، این فاکتور را می‌توان به انتشار ناشی از خودروهای بنزینی منتسب کرد. گونه‌های فلورانتن و پایرن شاخص‌های انتشار ناشی از خودروهای دیزلی است (۱۸). Harrison و همکاران و همچنین Lee و همکاران گزارش دادند که بنزو[b]فلورانتن و بنزو[k]فلورانتن شاخص‌های متداول انتشار ترکیبات PAHs از خودروهای گازوئیلی هستند (۲۱، ۲۲) بنابراین با توجه به غالب بودن این گونه‌ها در فاکتور شماره ۲ این فاکتور را می‌توان به خودروهای گازوئیلی منتسب نمود (جدول ۱). از اینرو با توجه به مسائل ارائه شده همانطور که در نمودار ۵ نشان داده شده است می‌توان نتیجه‌گیری کرد براساس داده‌های سنجش شده ۴۹ درصد از انتشار ترکیبات PAHs در هوای شهر تهران ناشی از خودروهای بنزینی، ۲۹ درصد ناشی از خودروهای گازوئیلی و ۲۲ درصد از سایر منابع شامل سوختن گاز شهری برای مصارف گرمایش و پخت و پز، وسایل نقلیه گازسوز و سایر منابع احتراقی همانند کارخانجات و صنایع نیز منابع پتروژنیکی است.

این یافته با توجه به تعداد بسیار زیاد وسایل نقلیه در شهر تهران و نیز تعداد بیشتر وسایل نقلیه بنزینی نسبت به گازوئیلی در این شهر منطقی بنظر می‌رسد. تاکنون مطالعات زیادی در خصوص سهم‌بندی منابع انتشار ترکیبات PAHs در هوای شهرهای مختلف دنیا صورت پذیرفته است. Guo و همکاران که به مطالعه ترکیبات PAHs در هوای هنگ‌کنگ پرداخته‌اند به این نتیجه رسیدند که مهمترین منبع انتشار این ترکیبات وسایل نقلیه بوده و در این بین خودروهای بنزینی ۸۴/۶ درصد و خودروهای

هوای پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران در سال ۱۳۹۲ و با کد طرح ۲۴۰۳۹-۴۶-۰۲-۹۲ بوده است که بدینوسیله نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از آن مرکز اعلام می‌دارند.

و نسبت به بهبود کیفیت این کلانشهر دقت و تلاش بیشتری صورت پذیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح مصوب مرکز تحقیقات آلودگی

منابع

1. Hoseini M, Yunesian M, Nabizadeh R, Yaghmaeian K, Ahmadkhaniha R, Rastkari N, et al. Characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban atmospheric Particulate of Tehran, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(2):1820-32.
2. Bignal KL, Langridge S, Zhou JL. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. *Atmospheric Environment*. 2008;42(39):8863-71.
3. Morzik A, Piotrowska-Seget Z, Labuzek S. Bac-

- terial degradation and Bioremediation of polycyclic Aromatic hydrocarbons. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002;12:15-25.
4. Hassanvand MS, Naddafi K, Faridi S, Nabizadeh R, Sowlat MH, Momeniha F, et al. Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM10/PM2.5/PM1 in a retirement home and a school dormitory. *Science of the Total Environment*. 2015;527:100-10.
 5. De Vos R, Van Dokkum W, Schouten A, de Jong-Berkhout P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984–1986). *Food and Chemical Toxicology*. 1990;28(4):263-68.
 6. Tobiszewski M, Namiesnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 2012;162:110-19.
 7. Gholampour A, Nabizadeh R, Hassanvand MS, Taghipour H, Rafiee M, Alizadeh Z, et al. Characterization and source identification of trace elements in airborne particulates at urban and suburban atmospheres of Tabriz, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(2):1703-13.
 8. Galarneau E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*. 2008;42(35):8139-49.
 9. Katsoyiannis A, Terzi E, Cai QY. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*. 2007;69(8):1337-39.
 10. Zhang W, Zhang S, Wan C, Yue D, Ye Y, Wang X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*. 2008;153(3):594-601.
 11. Oliveira C, Martins N, Tavares J, Pio C, Cerqueira M, Matos M, et al. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*. 2011;83(11):1588-96.
 12. Callén M, De la Cruz M, López J, Mastral A. PAH in airborne particulate matter: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology*. 2011;92(2):176-82.
 13. del Rosario Sienna M, Rosazza NG, Préndez M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*. 2005;75(4):267-81.
 14. Akyüz M, Çabuk H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*. 2010;408(22):5550-58.
 15. Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 2012;162:110-19.
 16. Ho K, Lee S, Chiu GM. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*. 2002;36(1):57-65.
 17. Miguel AH, Kirchstetter TW, Harley RA, Hering SV. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(4):450-55.
 18. Guo H, Lee S, Ho K, Wang X, Zou S. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 2003;37(38):5307-17.
 19. Li A, Jang J-K, Scheff PA. Application of EPA CMB8. 2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago. *Environmental Science & Technology*. 2003;37(13):2958-65.
 20. Wang D, Tian F, Yang M, Liu C, Li Y-F. Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian, China. *Environmental Pollution*. 2009;157(5):1559-64.
 21. Lee JH, Gigliotti CL, Offenberg JH, Eisenreich SJ, Turpin BJ. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed. *Atmospheric Environment*. 2004;38(35):5971-81.
 22. Harrison RM, Smith D, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(3):825-32.
 23. Tian F, Chen J, Qiao X, Wang Z, Yang P, Wang D, et al. Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China:

- factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints. *Atmospheric Environment*. 2009;43(17):2747-53.
24. Callén M, López J, Iturmendi A, Mastral A. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*. 2013;183:166-74.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Source identification of PM₁₀-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) of Tehran ambient air in year 2013

K Naddafi^{1,2}, M Yunesian^{2,3}, S Faridi², A Rafiee², S Parmy², GH Safari⁴, R Nabizadeh Nodehi^{1,2}, K Yaghmaeian², N Rastkari¹, R Ahmadkhaniha⁵, S Niazi², M Hoseini^{6*}

1- Center for Air Pollution Research (CAPR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Department of Research Methodology and Data Analysis, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

5- Department of Human Ecology, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 19 November 2016

Revised: 8 February 2017

Accepted: 15 February 2017

Published: 21 June 2017

ABSTRACT

Background and Objective: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of organic pollutants that are mostly generated during the incomplete combustion. The main objective of this study was to characterize potential sources of PAHs in Tehran.

Materials and Methods: Samples of PM₁₀ were collected at 10 monitoring stations belonging to Tehran Air Quality Control Company (AQCC) and transferred to laboratory for analysis. Besides, a SKC Flite 2 Air Sampling Pump (SKC, USA) equipped with a sampling head and PM₁₀ size-selective inlet was used at four stations to compare the results obtained by collecting AQCC monitors (AQCCMs) tapes with the standard sampling procedures for assessing the interchangeability of two field sampling methods. The principal component analysis (PCA) and diagnostic ratios were applied to identify emission sources and source contribution.

Results: The average diagnostic ratios of phenanthrene (Phe)/ (Phe+anthracene (Ant)), benzo(a)anthracene (BaA)/ (BaA+chrysene (Chry)), fluorantene(Flu)/ (Flu+pyrene (Py)), and indeno(1,2,3cd) pyrene (IcP)/(IcP+benzo(ghi)perylene (BghiP)) in samples were 0.79, 0.52, 0.43 and 0.38, respectively. These ratios showed that the combustion, especially fossil fuels and motor vehicles, was the main sources of PAHs emission in Tehran. The results of PCA analysis also indicated that 49, 29 and 22% of PAHs sources in Tehran atmosphere were attributed to gasoline-driven vehicles, diesel vehicles and other sources, respectively.

Conclusion: According to the results, the combustion, especially fossil fuel and motor vehicle, was the main sources of PAHs emission in Tehran.

Key words: Particulate matter, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Emission sources, Diagnostic stations, Tehran

***Corresponding Author:**

m_hoseini2174@yahoo.com