

بررسی کمی و کیفی «هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای» در هوای تهران در تابستان ۱۳۸۱

- * مهندس علیرضا پرداختی
** دکتر عباس اسماعیلی ساری
*** مهندس الهام اسلامی

چکیده

ترکیبات «هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای» از جمله عوامل سرطانزا، جهش زا و آلاینده محیط زیست می باشند که به طور عمده بر اثر احتراق ناقص سوخت های فسیلی به وجود می آیند. در این میان ترکیب «بنزو (a) پایرین» از خاصیت سرطانزایی بسیار بالایی برخوردار است.

در شهر تهران مطالعه بر روی این ترکیبات به جهت مصرف فزاینده سوخت های فسیلی توسط خودروها، به عنوان مهم ترین منابع آلاینده هوا ضروری به نظر می رسد. برای این کار، ۱۳ ترکیب از آنان در ۷ ایستگاه (شوش، آزادی، فردوسی، پیروزی (نیروی هوایی)، بهشتی، تجریش و سعادت آباد(کاج)) مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار پس از نمونه برداری در صبح و عصر (هر یک به مدت ۸ ساعت) و استخراج نمونه ها، کمیت و کیفیت این ترکیبات با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف شناسایی گردید. نتایج این مطالعه نشان می دهد که غلظت بالایی از این ترکیبات در مناطق مختلف شهر تهران وجود دارد، اما بنزو (a) پایرین در هوای تهران مشاهده نگردید. همچنین غلظت این ترکیبات ارتباط تنگاتنگی با میزان عبور اتومبیل ها دارد.

حداکثر غلظت این ترکیبات در صبح و عصر در شرق تهران (پیروزی) مشاهده گردید (4449 ng/m^3 و 3078) و حداقل آن در صبح مربوط به جنوب تهران (شوش) (1070 ng/m^3) و در عصر مربوط به شمال تهران (تجریش) (1055 ng/m^3) بوده است. با توجه به افزایش و انباشت قابل توجه سایر آلاینده ها در عصر و در شرایط عادی شهر تهران، مقایسه این ترکیب نیز بین هوای صبح و عصر در تهران انجام گردید.

عدم وجود تفاوت معنی دار در هر ایستگاه بین صبح و عصر می تواند به دلیل ته نشست ترکیبات متصل به ذرات معلق و خروج تدریجی این ذرات از هوا باشد. اما با توجه به نتایج این مطالعه، تفاوت معنی داری در صبح بین جنوب (شوش) و شرق (پیروزی) وجود داشته و در عصر این تفاوت معنی دار نبوده است. علت وجود تفاوت معنی دار را می توان در وجود تفاوت فاحش در میزان تردد خودروها جست و جو کرد. این مطالعه بخوبی رابطه منطقی بین ترافیک و غلظت این ترکیبات را نشان داده است.

کلید واژه

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای، هوای تهران، گاز کروماتوگرافی، آلودگی هوا.

سر آغاز

هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs) (۱) گروهی از ترکیبات شیمیایی با حلقه های کربنی متصل به هم می باشند که به صورت های خطی، زاویه دار و یا خوشه ای فعال اند. این ترکیبات از «نفتالین» با دو حلقه شروع شده و به «کرونین» با هفت حلقه ختم می شوند (Sahs, 1994). بیشترین مقدار ترکیبات PAH از طریق فعالیت های انسانی، بویژه احتراق ناقص سوخت های فسیلی در اتومبیل ها، پالایشگاهها و سایر فرایندهای صنعتی، گرمایش منازل، سوزاندن زباله در هوای آزاد و ... به هوا وارد شده و به سیستم های خشکی و آبی وارد می گردند (Kulkarni and Venkataraman, 2000) در محیط های شهری، خودروها، منبع اصلی ترکیبات PAH در هوا می باشند (Keith and Telliard, 1979).

پدیده های طبیعی مانند آتشفشان ها، آتش سوزی جنگل ها و دشت ها، فعالیت گیاهان، باکتری ها و جلبک ها نیز در تشکیل این ترکیبات مؤثرند ولی از منابع آلاینده هوا به شمار نمی آیند. اغلب این ترکیبات در هوا به صورت گازی منتشر شده، اجزای سنگین تر (با بیش از ۳ حلقه) بسرعت به ذرات معلق و دوده چسبیده و با سرد شدن متراکم می گردند (Kamens et al., 1995). این ذرات معمولاً قابل تنفس (با قطر زیر ۱ میکرون) بوده، بتدریج بزرگتر می گردند (Vaeck and Couwenberghe, 1985). پایداری این ترکیبات در هوا از چند روز تا چند هفته بوده و در مسافت های طولانی حمل و پراکنده می گردند (Masclat et al., 1988).

ترکیبات PAH در واکنش های اکسیداسیون نوری، تجزیه حرارتی و ترکیب شیمیایی شرکت نموده، برخی مواد ثانویه و خطرناک تر را تولید می کنند (Nicolaou et al., 1984).

بسیاری از ترکیبات PAH سرطانزا و جهش زا بوده و در این میان ترکیب بنزو (a) پیرین، بیشترین اثر را دارا می باشد. این ترکیبات در بلندمدت خطر ابتلای به سرطان های پوست، ریه، مثانه و معده را افزایش داده، باعث ایجاد آب مروارید، زردی و تخریب کلیه و کبد می گردد. آثار کوتاه مدت این ترکیبات به صورت تحریکات چشمی، تهوع و استفراغ، اسهال و سرگیجه نمایان می گردد. اثر جهش زایی نیز به صورت نقص عضو بر روی

جنین انسان ثابت گردیده است.

رشد بی رویه جمعیت، توسعه صنعتی، افزایش روزافزون خودروها و ... در شهرهای بزرگ، بویژه در کلانشهر تهران موجب می گردد که این ترکیبات در هوا به میزان چشمگیری افزایش یابد و آثار جبران ناپذیری را بر سلامت جامعه باقی گذارد. در بسیاری از کشورهای در حال توسعه آسیایی، بررسی پیوسته کیفیت هوا در مورد برخی از مشخصه ها آغاز گردیده است ولی در مورد ترکیبات PAH به دلیل هزینه و مشکلات آنالیز، این کار ممکن نبوده، داده های محیط زیستی در این مورد به صورت پراکنده و بسیار اندک می باشد. در کشور ایران نیز تاکنون در این زمینه مطالعه ای در هوا صورت پذیرفته و تنها این ترکیبات در نزولات جوی شهر تهران در چند ایستگاه مورد بررسی قرار گرفته است (اسماعیلی ساری، ۱۳۷۶).

با توجه به آثار این ترکیبات بر روی انسان، انجام این مطالعه برای اولین بار در ایران ضروری به نظر می رسد. در این مطالعه سعی شده است که ۱۳ ترکیب ۲ تا ۵ حلقه ای (به ترتیب: نفتالین، اسنفتالین، اسنفتین، فلئوئورین، فناترین، آنتراسین، فلئوئورانتین، پایرین، بنزو (a) آنتراسین، کرایسین، بنزو (b) فلئوئورانتین، بنزو (k) فلئوئورانتین، بنزو (a) پایرین) مورد بررسی قرار گرفته و مجموع آنان بین هوای صبح و عصر تهران و همچنین بین مناطق مختلف تهران مورد مقایسه قرار گیرد.

مواد و روشها

نمونه برداری از هوای تهران در هفت ایستگاه واقع در شوش، آزادی، فردوسی، نیروی هوایی (پیروزی)، بهشتی، تجریش و سعادت آباد (کاج) در تیرماه سال ۱۳۸۱ انجام شده و انتخاب تعداد ایستگاهها با توجه به بودجه تعیین گردید. پمپ نمونه برداری هوا "Universal constant flow pumps" از نوع استاندارد «EX-۴۴-۲۲۴» با دبی قابل تنظیم، ۵ تا ۴۰۰۰ میلی لیتر در دقیقه ساخت کارخانه "SKC" برای نمونه برداری استفاده گردید. این کار در دو مرحله از شبانه روز به مدت ۱۶ ساعت (۸ ساعت صبح و ۸ ساعت عصر) با دبی ۲۰۰۰ میلی لیتر در دقیقه انجام و نمونه برداری در هر ایستگاه سه بار تکرار و نوسانات دبی برای محاسبه نهایی یادداشت شد و در مجموع ۴۲

غلظت ترکیبات PAH از روی منحنی، محاسبه و پس از مقایسه با غلظت واقعی بازدهی روش به دست آمد.

یافته ها

از بررسی ۱۳ ترکیب PAH در ایستگاههای مختلف و از میانگین سه تکرار، نتایج حاصل گردید. تعداد خودروهای عبوری در هر مرحله از نمونه برداری از مرکز آمار سازمان کنترل ترافیک دریافت گردید. نتایج در جدول شماره (۱) نشان داده شده است. افزایش غلظت PAHها با تعداد خودروهای عبوری، رابطه مستقیم دارد. تحلیل همبستگی (Correlation Analysis) نشانگر همبستگی معنی دار در سطح ۹۹ درصد می باشد ($r = ۰.۹۷/۶$ و $P < ۰.۰۱$).

آزمون های آماری با استفاده از میانگین غلظت ها صورت پذیرفت. با استفاده از آزمون KS (Kolmogorov-Smirnov) نرمال بودن داده ها محقق گردید ($P > ۰.۰۵$). آزمون "Leven" نیز همگنی واریانس را در مورد داده ها اثبات کرد ($P > ۰.۰۵$).

برای مقایسه ترکیبات PAH بین صبح و عصر در هر ایستگاه از آزمون t استفاده شده، تفاوت معنی داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد مشاهده نگردید ($P > ۰.۰۵$) نتایج در جدول شماره (۲) نشان داده شده است.

برای مقایسه ترکیبات PAH بین ایستگاهها در صبح، نتایج آزمون «تحلیل واریانس یکطرفه» نشان دهنده وجود تفاوت معنی دار، حداقل بین دو گروه از ایستگاهها بوده ($P > ۰.۰۵$). با استفاده از آزمون مقایسه چندگانه «توکی» (Tukey HSD) تفاوت معنی داری بین ایستگاههای شوش و پیروزی به دست آمد. نتایج در جداول شماره (۳ و ۴) ارائه شده است.

نتایج تحلیل واریانس یکطرفه در عصر، نشان دهنده عدم وجود تفاوت معنی دار، حداقل بین دو گروه بوده ($P > ۰.۰۵$). با استفاده از آزمون توکی تفاوتی بین ایستگاهها در عصر حاصل نشد. نتایج در جداول شماره (۳ و ۵) نشان داده شده است.

نمونه برای کل ایستگاهها به دست آمد.

جاذب های هوا از نوع "Orbo TM-43" ساخت کارخانه "Supelco" و حاوی گرانول هایی در بخش های پسین و پیشین بوده و پس از انجام نمونه برداری، عایق بندی و برچسب گذاری به مکانی خنک منتقل گردیدند.

عمل استخراج نمونه ها با استفاده از حلال دی کلرومتان، دوبار برای هر سری از گرانول ها به شرح زیر انجام یافت:

ابتدا یک سی سی حلال دی کلرومتان به مواد جاذب اضافه شده و داخل «حمام ماوراء صوت»^(۲) به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت. محلول حاصل با استفاده از سرنگ های مخصوص به شیشه های دیگری منتقل شده عمل تغلیظ تا میزان ۱۰۰ میکرولیتر تحت تأثیر جریان ملایمی از گاز نیتروژن خالص، انجام گردید. سپس میزان ۲ میکرولیتر از آن به دستگاه گاز کروماتوگراف (GC) مدل ۶۱۰ "Unicam" با آشکار ساز شعله یونشی (FID)^(۳) و ستون موئینه "Teknochroma" به طول ۶۰ متر و قطر ۰/۳۲ میلیمتر و با ضخامت فیلم ۰/۵ میکرون، از نوع TRB-۵ (دی متیل سیلاکسین) و گاز حامل هلیوم تزریق گردید. دمای دستگاه GC در هنگام تزریق ۵۰ درجه سانتیگراد بوده، به مدت ۵ دقیقه ثابت مانده و سپس در هر دقیقه ۱۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته تا به ۳۲۰ درجه رسیده و ۲۰ دقیقه نیز در این دما ثابت بوده است.

قبل از عمل تزریق، استاندارد کالیبراسیون برای شناسایی «زمان ماند»^(۴) هر یک از ترکیبات PAH، استفاده شده و در تشخیص پیک های نمونه تزریق شده، به کار گرفته شد.

کنترل کیفیت دستگاهها و روشها

برای اطمینان از روند آزمایش، مطابق دستور کار EPA^(۶) ابتدا به منظور اطمینان از تمیز بودن دستگاه، حلال دی کلرومتان بتنهایی به دستگاه تزریق گردید (Instrument blank). سپس یک جاذب تمیز، دوبار، استخراج شده و جهت اطمینان از تمیز بودن حلال و شیشه آلات و روش استخراج تزریق گردید (Extraction blank). مقدار مشخصی از استاندارد ترکیبات PAH بر روی یک جاذب تمیز ریخته شده، پس از استخراج، به دستگاه تزریق گردید (Spike).

جدول شماره (۱): میانگین غلظت ترکیبات PAH برای صبح و عصر در هر ایستگاه (بر حسب ng/m^3)

ترکیبات PAH	ایستگاه	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo(a) Anthracene	Chrycene	Benzo(b) Fluoranthene	Bnzo(k) fluoranthene	Benzo (a) Pyrene	جمع کل	میانگین تعداد خودروهای عبوری در هر ساعت
صبح شوش	شوش	۲۱۱	۵۵۹	۵۴	۵۴	*	۱۹۱	ز	ز	ز	ز	ز	ز	۱۰۷۰	۱۳۲۱	
عصر شوش	شوش	۳۶۳	۴۴۶	۱۹۱	۲۰۹	۲۳۹	۲۷۳	۲۷۵	ز	۱۹۳	ز	ز	ز	۲۳۰۴	۲۸۰۲	
صبح آزادی	آزادی	۲۰۲	۱۷۲	۳۶۷	۱۰۴	۳۹۱	۴۵۷	۲۹۶	ز	ز	ز	ز	ز	۱۹۸۹	۲۰۶۰	
عصر آزادی	آزادی	۴۷۲	۳۶۴	۳۴۹	۴۴۱	۱۰۳	۱۳۸	۱۵۹	ز	۱۶۳	ز	ز	ز	۲۱۸۸	۲۱۱۱	
صبح فردوسی	فردوسی	۱۹۸	۲۶۸	۳۸	۱۲۱	۶۳	۱۱۳	۸۰	۵۷	۱۵۶	۶۲	ز	ز	۱۱۵۵	۱۴۳۹	
عصر فردوسی	فردوسی	۲۷۳	۸۳	۴۳	۱۵۸	۳۷۱	۱۸۰	۱۲۸	ز	۶۰۰	ز	ز	ز	۱۸۳۶	۱۹۹۵	
صبح نیروی هوایی	نیروی هوایی	۱۷۵۷	۷۶۹	۴۰۴	۲۵۷	۲۴۵	۱۶۳	۴۵۲	۱۶۰	ز	۲۴۳	ز	ز	۴۴۴۹	۳۹۷۲	
عصر نیروی هوایی	نیروی هوایی	۸۲۴	۵۳۸	۲۴۱	۲۶۱	۲۱۹	۲۸۶	۱۲۸	۱۱۹	۲۳۰	۲۳۲	ز	ز	۳۰۷۸	۳۲۸۳	
صبح تجریش	تجریش	۵۸	۱۵۸	۶۹	۳۳۹	۱۷۶	۱۸۱	۶۱	ز	۲۲۰	ز	ز	ز	۱۲۶۲	۱۵۶۱	
عصر تجریش	تجریش	۲۱۰	۲۴۲	۵۹	۱۶۳	۱۳۰	۲۵۱	ز	ز	ز	ز	ز	ز	۱۰۵۵	۱۲۰۳	
صبح سعادت آباد	سعادت آباد	۱۸۳	۵۸۴	ز	۲۳۵	۱۹۳	۲۹۲	۴۵۶	ز	۲۶۵	ز	ز	ز	۲۲۰۸	۲۳۸۸	
عصر سعادت آباد	سعادت آباد	۱۰۰	۵۲۰	ز	۳۴۰	۲۳۸	۲۵۲	ز	۲۱۵	۲۲۶	ز	ز	ز	۱۶۶۶	۱۷۶۳	
صبح بهشتی	بهشتی	۴۲۷	۴۳۰	۲۱۵	۳۴۱	۱۷۱	۴۱۴	۱۴۷	۱۴۶	ز	ز	ز	ز	۲۲۸۹	۲۵۳۵	
عصر بهشتی	بهشتی	۲۵۷	۴۵۲	۱۵۷	۱۱۹	۵۲	۲۰۷	ز	۱۱۷	۱۲۹	ز	ز	ز	۱۵۹۱	۱۷۰۸	

ز* = زیر حد تشخیص (حد تشخیص = $20 ng/m^3$)

همبستگی میان غلظت PAH ها و تعداد خودروها در سطح ۹۹٪ معنی دار می باشد ($p < 0.01$ و $R = 0.97/6$)

این منطقه در حال تردد بوده اند، قابل توجه می باشد. از سویی دیگر شرق تهران به دلیل محصور بودن، از پتانسیل آلودگی بیشتری برخوردار است. کمترین غلظت این ترکیبات نیز در صبح و عصر به ترتیب در مناطق جنوبی و شمالی مشاهده گردیده که کمترین میزان عبور و مرور را دارا می باشند.

جدول شماره (۳): نتایج آزمون «تحلیل واریانس یکطرفه»

بین ایستگاهها در دو زمان صبح و عصر

مقدار P	F محاسباتی	میانگین	درجه آزادی	مربعات مجموع
۰/۰۲۹	۳/۳۴۸	۴۷۶۹۳۳۰/۶	۶	۲۸۶۱۵۹۸۴
		۱۴۲۴۵۹۸۷	۱۴	۱۹۹۴۴۳۸۱
			۲۰	۴۸۵۶۰۳۶۵
۰/۷۸۳	۰/۵۲۲	۱۲۳۹۰۹۴/۲	۶	۷۴۳۴۵۶۵۳
		۲۳۷۵۵۷۴/۲	۱۴	۳۳۲۵۸۰۳۹
			۲۰	۴۰۶۹۲۶۰۵

جدول شماره (۲): نتایج آزمون t باری تعیین تفاوت غلظت

ترکیبات PAH بین صبح و عصر در هر ایستگاه

مقدار P	درجه آزادی	t محاسباتی	ایستگاه
۰/۳۲۴	۴	-۱/۱۲۴	شوش
۰/۸۳۰	۴	-۲/۲۹	آزادی
۰/۴۳۹	۴	-۰/۸۵۹	فردوسی
۰/۵۲۵	۴	۰/۶۹۵	پیروزی
۰/۷۶۳	۴	۰/۳۲۲	تجریش
۰/۶۲۳	۴	۰/۵۳۲	کاج
۰/۱۵۴	۴	۱/۷۵۳	بهشتی

بحث و نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می گردد که در تمامی ایستگاهها غلظت این ترکیبات در هوا از حد بسیار بالایی برخوردار می باشد و شهروندان تهرانی با بسیاری از ترکیبات PAH از طریق هوا در تماس می باشند. در این میان بیشترین غلظت این ترکیبات در صبح و عصر در شرق تهران مشاهده گردیده است که با توجه به تعداد اتومبیل های بیشتری که در

یادداشتها

- 1- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- 2- Ultrasonic bath
- 3- Gas chromatograph
- 4- Flame Ionization Detector
- 5- Retention time
- 6- Environmental Protection Agency

منابع مورد استفاده

اسماعیلی ساری، ع. ۱۳۷۶. بررسی نوع و غلظت ترکیبات «هیدروکربورهای آروماتیک چند حلقه‌ای» در نزولات جوی تهران در سال ۱۳۷۲، مجله منابع طبیعی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، جلد ۵۰، شماره ۱.

Kamens, R. et al. 1995. Some observations on time to equilibrium for semi volatile polycyclic aromatic hydro carbons. Environ. Sci. Technol, 24: 43-50.

Keith, L. H. and Telliard, W. A. 1979. Priority pollutants I. A perspective view. Environ. Sci. Technol., 13: 316- 423.

Kulkarni, P. and Venkataraman, Ch. 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. Atmos Environ., 34: 2785-2790.

Masclet, P. et al. 1988. Long range transport of gas particulates distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. Atmos. Environ, 4: 639-650.

Nicolaou, K. et al. 1984. Source and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere, a critical review. The Science of the Total Environ., 32:103- 132.

Sahs, R. B. 1994. Handbook of marine science. CRC Press publications: 326 pp.

Vaek, L. V. and Cauwenberghe, K. V. 1985. Characteristic parameters of particle size distributions of primary organic constituents of ambient aerosols. Environ. Sci. Technol, 19: 707-716.

جدول شماره (۴): نتایج آزمون «توکی» به منظور تعیین

جفت ایستگاههای متفاوت از نظر میانگین غلظت PAH در صبح

ایستگاه	میانگین	وجود تعداد زیر رده های a و b برای آلفا = ۰/۰۵
شوش	۱۰۶۹/۶۶۶۷	a
فردوسی	۱۱۵۴/۶۶۶۷	ab
تجریش	۱۲۶۲/۰۰۰۰	ab
آزادی	۱۹۸۹/۰۰۰۰	ab
کاج	۲۲۰۸/۰۰۰۰	ab
بهشتی	۲۲۸۹/۰۰۰۰	ab
پیروزی	۴۴۴۹/۰۰۰۰	b

جدول شماره (۵): نتایج آزمون «توکی» به منظور تعیین

جفت ایستگاههای متفاوت از نظر میانگین غلظت PAH در عصر

ایستگاه	میانگین	وجود تعداد زیر رده های a و b برای آلفا = ۰/۰۵
تجریش	۱۰۵۵/۰۰۰۰	a
بهشتی	۱۵۹۱/۰۰۰۰	a
کاج	۱۶۶۵/۶۶۶۷	a
فردوسی	۱۸۳۵/۶۶۶۷	a
آزادی	۲۱۸۸/۳۳۳۳	a
شوش	۲۳۰۳/۶۶۶۷	a
پیروزی	۳۰۷۸/۳۳۳۳	a

با وجود این که در شرایط معمولی بسیاری از آلاینده های هوا در تهران، در عصر از غلظت تجمع بیشتری برخوردارند (سازمان کنترل کیفیت هوا)، تفاوت معنی داری در غلظت ترکیبات PAH بین صبح و عصر مشاهده نگردید و هوای تهران از لحاظ وجود این ترکیبات در صبح و عصر در وضعیت تقریباً یکسانی قرار دارد. عدم تجمع این ترکیبات می تواند به دلیل ته نشینی و خروجی تدریجی ترکیبات PAH متصل به ذرات درشت معلق در هوای نسبتاً پایدار باشد.

در این مطالعه علی رغم وجود غلظت بسیار بالایی از ترکیبات PAH در هوای تهران، ترکیب بنزو (a) پایرین که سرطانزاترین آنها می باشد، یافت نشد. اما سایر ترکیبات PAH نیز دارای آثار سرطانزایی و جهش زایی بوده و در اثر گذشت زمان می توانند، سلامتی شهروندان تهران را به مخاطره افکند. بنابراین ضروری است مسئولان، به منظور کنترل ترافیک و بالا بردن سطح فرهنگ جامعه برای استفاده صحیح از خودروهای شخصی تدابیری بیندیشند.