



University of Tehran Press

Journal of Environmental Studies

Vol. 49, No. 1, Spring 2023

Journal Homepage: www.Jes.ut.ac.ir

Print ISSN: 1025-8620 Online ISSN 2345-6922

Toxicity of PM_{2.5} Sources Based on Their Chemical Profile Using Source Apportionment Results in Tehran, Iran

Maryam Zare Shahne ¹, Mohammad Arhami ²

1 Corresponding Author, Department of Civil and Environmental Engineering, K.N Toosi University of Technology, Tehran, Iran, E-mail: maryam_zare@kntu.ac.ir

2 Department of Civil and Environmental Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, E-mail: arhami@sharif.edu

Article Info

Research Article:
Research Paper

Article history:

Received 1 May 2022
Received in revised form
5 March 2023
Accepted 8 March 2023
Publish online 11 April 2023

Keywords:

Air pollution
Fine particulate matter
Sources apportionment
Toxicity, Multi-linear regression

ABSTRACT

Tehran is facing various environmental crises, including air pollution. The main purpose of this study is to determine the toxicity of chemical components in PM_{2.5} and its sources using linear multivariate regression models between 2014 and 2015 at Sharif University station. According to the results, in general, the amount of toxicity obtained in the cold seasons of the year is 1.5-3 times higher than the warm seasons of the year, and considering the predominant share of gasoline resources in the cold seasons, the possibility of a relationship between this source and toxicity is strengthened. The results of pearson correlation analysis between the values of particle toxicity and the concentration of chemical components in the particles showed that chemical elements such as Sb, Cd, Ni and As had the highest correlation values with the toxicity parameters. Most of these components are released from human resources (factor 2 of PCA analysis which explained 17% of the variance in fine PM). Also, there is a strong correlation between the monthly contribution of mobile sources (gasoline vehicle source) and residual oil source extracted by CMB model with both types of ROS. Results of multivariate linear regression showed that gasoline vehicles had the highest impact with a mean contribution of 83% to the ROS.

Cite this article: Zare Shahne, M., Arhami, M. (2023). Toxicity of PM_{2.5} Sources Based on Their Chemical Profile Using Source Apportionment Results in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Studies*, 49 (1), 1- 16
DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.339901.1008294>



© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.339901.1008294>

Extended Summary

Introduction

Particulate matter may contain some chemical species that contribute to reactive oxygen species (ROS), the main significant parameters to introduce the PM health effects. The current study was designed to investigate the relation between oxidative stress in an alveolar macrophage (AM) model, chemical species and sources contribution of fine PM in Tehran, Iran.

Materials and Methods

Sampling complain

24-hour PM_{2.5} samples were collected at a main residential station in Tehran every 6 days for a full year from February 2014 to February 2015. The sampling station was set up on the roof of an air quality station at the Sharif University of Technology campus in a central-west part of Tehran. Two sets of samples were collected concurrently on quartz fiber (47 mm diameter, Whatman Inc.) and Teflon filters (47 mm diameter, PTFE Teflon, Pall Life Science) using two low-volume ambient air samplers (PQ200 by BGI, Inc., USA).

Chemical analysis

The chemical components of PM samples were analyzed at the Water Science and Engineering Laboratory and the Wisconsin State Laboratory of Hygiene at the University of Wisconsin-Madison. In this study, Teflon and quartz filters were used for different laboratory analyses, including Ion Chromatography (IC), Thermal Evolution/Optical Transmittance (TOT), Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS), and sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry (SF-ICP-MS). For ROS extraction, sections of the Teflon filters were used to measure the DTT-ROS assay and all the in vitro biological assays (DTT-ROS and AM-ROS). Measurements of the reactive oxygen species components were performed on PM_{2.5} monthly composites (4–5 filter sections).

Statistical analyses

In this study, the results obtained from previous studies including principal component analysis (PCA), chemical mass balance (CMB) were examined for multi linear regression based on Pearson correlation coefficient between PM_{2.5} oxidative potential, chemical species and source contribution. This analysis was performed in the graphical environment of the R-Gui program and the results are interpreted using the statistical parameters R₂, p, RMSE and standard error.

Discussion of Results

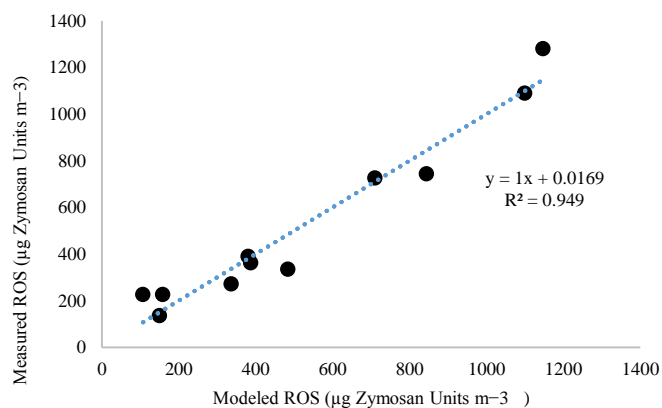
According to the results of pearson correlation analysis between the concentration of chemical components in PM and their toxicity, DTT-ROS was correlated with B, S, Sb, Ni, As, Rh and aliphatic acids, and AM-ROS was correlated with B, Sb, As, Sn, Ni, Cd and hopanes. PCA is implemented on the concentration of chemical components. Five extracted factors represented 81% of the total variance in the data set. Factor 2, which accounts for 17% of PM changes, was mainly influenced by heavy metals including As, Cd, Rh, Cu, Sn, Pb, Tl, Cl, Ag, Sb, Ni and V. Most of the chemical elements, such as Sb, Cd, Ni, and As, which were associated with toxicity in pearson analysis, were emitted from antropogenic sources. In order to predict and model the ROS parameter, linear multivariate regression between AM-ROS (dependent variable) with its related chemical components present in factor 2 of PCA analysis and Pearson analysis (independent variable) was used. This model is written in the graphical-statistical environment of R program and the model coefficients are as follows:

$$ROS = -198.3 Ni + 155.5 Si - 23.48 Cd + 107.56 Sb + 144.74 As - 256.77 \quad (1)$$

Based on the results, the developed model with slope 1 was able to express 94% of the total changes in ROS ($R^2 = 0.949$). The results of Pearson analysis indicate that gasoline and fuel oil vehicles were associated with both types of ROS throughout the sampling period ($R \geq 0.67$, $p < 0.05$).

The contribution of PM sources in the formation of oxidative stress (DTT-ROS and AM-ROS) is done by performing stepwise multivariate linear regression. The result of linear multivariate regression is as following formula:

$$ROS = 46.5 + 58.75 Gasoline Vehicle + 2372.97 Residual Oil \quad (2)$$



Toxicity regression model in terms of chemical species

Conclusions

ROS activity in cold seasons of the year was 1.5-3 times higher than the warm seasons of the year. Considering the dominant contribution of gasoline sources in the cold seasons, the possibility of a relationship between this source and toxicity is strengthened. On the other hand, vehicle tracer such as aliphatic dioxides and hopanes has a higher correlation (than other organic components and metals) with the toxicity parameter, which indicates the high toxicity of this source. According to the results of the two developed models and their error analysis, the linear multivariate regression model based on the concentration of chemical compounds such as Sb, Cd, Ni and As, which is related to the toxicity index in Pearson's analysis and from sources of human origin (the second factor) PCA analysis) are published, it is a more efficient model for measuring and estimating the ROS.



بررسی سمیت منابع تولیدکننده ذرات معلق ریز بر اساس ترکیبات شیمیایی آنها در شهر تهران، ایران

مریم زارع شحنه^۱✉، محمد ارحامی^۲

۱. نویسنده مسئول، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی، تهران، ایران. رایانامه: maryam_zare@kntu.ac.ir
۲. گروه مهندسی آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. رایانامه: arhami@sharif.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

هدف اصلی این پژوهش تعیین میزان سمیت اجزای شیمیایی موجود در ذرات PM_{2.5} و منابع تولید آن به کمک روش‌های مبتنی بر آنالیز آماری شامل ضریب همبستگی پیرسون و مدل‌های رگرسیون چندمتغیره خطی در فاصله سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۵ در ایستگاه دانشگاه صنعتی شریف می‌باشد. بر اساس آنالیز شیمیایی نمونه‌ها و استفاده از ظرفیت اکسایش ذرات معلق ریز به عنوان شاخصی از سمیت ذرات (ROS)، امکان تعیین سمیت ذرات، ترکیبات شیمیایی آن و منابع تولید فراهم شد. مقدار سمیت به‌دست آمده در فصول سرد سال، ۳-۱/۵ برابر بیشتر از فصول گرم سال بوده و با توجه به سهم غالب وسایل نقلیه سبک در فصول سرد، احتمال ارتباط بین این منبع و میزان سمیت ذرات تقویت می‌گردد. نتایج آنالیز همبستگی پیرسون نشان داد، اجزای شیمیایی با منشا انسانی آنتیمونی، کادمیم، نیکل و آرسنیک با شاخص سمیت بیشترین مقادیر همبستگی را داشته‌اند. این نتیجه با آنالیز همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن نیز مطابقت دارد. همچنین با بررسی ارتباط بین پارامتر سمیت و سهم مشارکتی منابع، ارتباط بین سهم مشارکتی ماهانه منابع وسایل نقلیه بنزینی و نفت کوره با هر دو نوع شاخص سمیت تبیین می‌گردد. با انجام رگرسیون چند متغیره خطی بین مقادیر سمیت و المان‌های شیمیایی همبسته و همچنین دو منبع همبسته ذکر شده، نحوه برآورد سمیت ذرات معلق ریز مشخص می‌گردد. با توجه به نتایج به دست آمده، سهم مشارکت وسایل نقلیه بنزینی در ایجاد سمیت ذرات در دره بررسی به طور میانگین برابر با ۸۳ درصد می‌باشد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۲/۱۱
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۲/۱۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۷
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱/۲۲

کلیدواژه‌ها:

آلودگی هوا، ذرات معلق ریز، منابع تولید آلاینده، سمیت، رگرسیون چند متغیره خطی

استناد: زارع شحنه، مریم؛ ارحامی، محمد (۱۴۰۲). بررسی سمیت منابع تولیدکننده ذرات معلق ریز بر اساس ترکیبات شیمیایی آنها در شهر تهران، ایران. نشریه محیط‌شناسی، ۴۹(۱)، ۱-۱۶

DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.339901.1008294>

DOR: 20.1001.1.10258620.1402.49.1.1.1

© نویسندگان.

ناشر: انتشارات دانشگاه تهران.



DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2023.339901.1008294>

۱. مقدمه

امروزه آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی شهرهای بزرگ دنیا است. رشد جمعیت شهرنشین، توسعه صنعت و افزایش ترافیک در داخل و اطراف شهرها منجر به افزایش انتشار آلاینده‌ها و تشدید این مشکل در شهرها شده است. در تعریف کلی، آلودگی هوا عبارت است از حضور یک یا بیش از یک آلاینده در هوای آزاد به مقدار کافی با خواص مشخص و تداوم که می‌تواند حیات انسان، گیاه یا جانوران و به طور کلی محیط زیست را به مخاطره اندازد و یا به نحو قابل ملاحظه‌ای در روند درست و مطلوب زندگی یا اموال انسانی اختلال ایجاد نماید. آلاینده‌های معیار یا همان آلاینده‌های اصلی هوا شامل ذرات معلق^۱ (PM)، سولفور دی‌اکسید (SO₂)، نیتروژن اکسید (NO_x)، مونوکسید کربن (CO)، ترکیبات آلی فرار (VOC) و اوزون (O₃) می‌باشند (Zhao et al., 2018, Zhu et al., 2018).

ذرات معلق به دلیل اینکه ذرات آن‌ها طیف گسترده‌ای دارد، به گروه‌های مختلفی از نظر سایز ذرات تقسیم می‌گردند. از جمله مهم‌ترین این تقسیم‌بندی‌ها، دو گروه ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از ده میکرومتر (PM₁₀) و ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر از دو و نیم میکرومتر (PM_{2.5}) می‌باشند. میزان تاثیرگذاری نامطلوب ذرات معلق با اندازه قطر آئرودینامیکی آن‌ها متناسب است، به نحوی که گروه ذرات کوچکتر (PM_{2.5}) قابلیت نفوذ بیشتری در بافت‌های تنفسی و سیستم گردش خون داشته و مشکلات بیشتری از جمله انواع سرطان‌ها و بیماری‌های قلبی-عروقی را برای آینده فرد به وجود می‌آورند (Nezis et al., 2019). علاوه بر اهمیت اندازه ذرات معلق، ترکیب شیمیایی این ذرات (شامل کربن آلی و معدنی، نمک‌های سولفات و نیترات، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) و فلزات (شبه فلزات)) نیز بر میزان سمیت آن‌ها اثر می‌گذارد. ذرات معلق از بخش‌های مختلفی همچون کربن آلی، کربن معدنی و کربنات‌ها تشکیل شده‌اند که همگی اثرات سوء بر محیط زیست دارد (Pope et al., 2002).

جهت تخمین اثرات نامطلوب آلاینده ذرات معلق، لازم است شناخت دقیقی از ترکیبات موجود در این ذرات و سهم منابع انتشار این آلاینده داشت. این اطلاعات کمک شایانی به مدیران، جهت تصمیم‌گیری و تدوین راه‌کارهای کنترلی خواهد کرد. در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی در سرتاسر جهان در مورد ذرات معلق موجود در هوا و رابطه آن با سلامتی انسان صورت گرفته‌است. از مهم‌ترین عوارض اولیه آلودگی هوا بر سلامت انسان، بروز مشکلات تنفسی، آسم، سرطان و در موارد خیلی حاد مرگ و میر گزارش شده است (Naddafi et al., 2019, Kim et al., 2012, Nezis et al., 2019). این ذرات بر امکان دید، جذب مستقیم و غیرمستقیم تابش خورشید، شرایط آب و هوایی و اکوسیستم‌ها تأثیر گذاشته و نقش مهمی در تشکیل باران اسیدی و آسیب به سلامتی انسان ایفا می‌کنند (Bayat et al., 2019). بدیهی است میزان شدت خطر آلاینده‌ها با ترکیبات به‌کاررفته در ذرات و در نتیجه نوع منابع تولید آلاینده وابسته است (Al Hanai et al., 2019). اخیراً در برخی مطالعات به رابطه‌ی میان انتشار ذرات معلق و شیوع چاقی، دیابت نوع ۲ و بیماری‌های عصب-مغزی پرداخته شده است. هرچند کماکان به این پیامدهای منفی که ناشی از مکانیسم مولکولی PM می‌باشد، بی‌توجهی می‌شود، اما می‌توان گفت تنش اکسیداتیو^۲ و قابلیت التهاب به عنوان مکانیزم مرکزی ارتباط بین ذرات معلق و تأثیرات مخرب آن، معرفی می‌شوند (Delfino et al., 2011, Daher et al., 2012, Lawal 2017). مطالعات نشان می‌دهد یکی از آسیب‌های جدی ناشی از حضور ذرات در هوا، توانایی این ذرات در ایجاد استرس اکسیداتیو در سلول‌ها می‌باشد. این مشکل با شکل‌گیری گونه‌های اکسیژن فعال^۳ (ROS)، در سطح سلول‌های آسیب دیده آغاز شده و باعث اثرات نامطلوبی شامل جهش‌زایی، آسیب DNA، تحریک تولید سیتوکین و ... می‌شود (Wang et al., 2012, Samoli et al., 2019). علاوه بر اندازه ذرات، مؤلفه‌های شیمیایی آلاینده PM نیز بر میزان این آسیب‌ها اثر می‌گذارد. تحقیقات نشان داد که PAH ها و فلزات دو مؤلفه اصلی در ذرات PM هستند که اثرات مخربی بر سلامت محیط زیست باقی می‌گذارند. مقدار PAHها در ذرات، نگرانی‌ها را به دلیل سرطان‌زایی و جهش‌زا بودن آن‌ها افزایش داده است (Wang et al., 2012). به عبارت دیگر، ترکیبات فلزی PM، به‌خصوص فلزات موجود در PM_{2.5}، اغلب بعنوان مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر سلامتی افراد در نظر گرفته می‌شوند (Daher et al., 2012). با وجودی که مطالعه بر روی سمیت ذرات هنوز ادامه داشته و فاکتور قطعی جهت تعیین کمی آن وجود ندارد، محققان جهت

1. Particulate Matter
2. Oxidative Stress
3. Reactive Oxygen Species (ROS)

تخمین سمیت ذرات معلق از ارزیابی اکسایش پذیری این ترکیبات و یا به عبارتی واکنش پذیری گونه‌های مختلف اکسیژن موجود در ذرات معلق استفاده می‌کنند (Daher et al., 2012, Traboulsi et al., 2017, Al Hanai et al., 2019). مطالعات متعددی در ارتباط با نقش تنش اکسیدپذیری سلولی و نقش PM بر حملات التهابی و آلرژیک در سیستم تنفسی شامل بینی، ریه، قلب و عروق، وجود دارد. لذا یکی از راهکارهای مدیریتی جهت کنترل بیماری‌های تنفسی مربوط به PM، استفاده از آنالیز ROS و شناسایی ظرفیت اکسایشی آن می‌باشد. شهر تهران، با جمعیتی بالغ بر ۸ میلیون نفر در دهه‌های اخیر با سیر فزاینده جمعیتی و منابع تولیدکننده آلودگی روبه‌رو، که این مسئله باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی بسیاری شده است. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده در سال‌های اخیر، غلظت ذرات معلق موجود در هوای تهران به‌خصوص ذرات با قطر کمتر از $2.5/5$ میکرومتر در بسیاری از روزهای سال به‌خصوص ماه‌های سرد بالاتر از حد مجاز بوده است (Shahbazi et al., 2019, Torbatian et al., 2020). آمارهای نگران‌کننده در مورد رابطه مستقیم غلظت ذرات معلق موجود در هوا با بیماری‌های مختلف قلبی عروقی و تنفسی نیز، بر اهمیت پرداختن به این موضوع می‌افزاید. افزایش بیش از اندازه غلظت این آلاینده هوا، علاوه بر اثرات منفی بر سلامتی، دارای پیامدهای بسیار گسترده اجتماعی و اقتصادی است (World Bank 2018). لذا با عنایت به تاثیر منفی ذرات معلق موجود در هوا و بالا بودن غلظت این ذرات در هوای تهران، این موضوع، یکی از اصلی‌ترین معضلات این شهر به شمار آمده و توجه ویژه به آن ضروری به نظر می‌رسد (Torbatian et al., 2020).

با توجه به مطالب فوق، شناسایی ترکیبات موجود در آلاینده‌ها و کنترل منابع انتشار آن‌ها، قطعاً یکی از مهم‌ترین اقدامات لازم برای کنترل آلودگی هواست. با توجه به محدود بودن مطالعات سمیت شناسی ذرات (غالباً درشت، PM10) در مناطق مختلف کشور از جمله شهر اهواز، معدن گل-گهر در شهر کرمان و... (Rezaei et al., 2014, Naimabadi et al., 2016, Soltani et al., 2018)، و لزوم این مطالعات در کلان‌شهرهای کشور و ناظر بر ذرات معلق ریز PM2.5، در این بررسی تلاش می‌شود به کمک نتایج به‌دست آمده از آنالیز شیمیایی ذرات و تحلیل روش‌های مبتنی بر مدل‌های پذیرنده^۴ همچون مدل تعادل جرم شیمیایی^۵ و آنالیز مولفه‌های اصلی^۶ که در مطالعات قبلی (Arhami et al., 2017, Arhami et al., 2018) به‌دست آمده است، ارتباط کمی و کیفی بین میزان سمیت ذرات و غلظت مولفه‌های شیمیایی و سهم مشارکتی منابع تولید ذرات شناسایی گردد. بدین منظور، اندازه‌گیری و نمونه‌برداری از ذرات PM2.5 طی یک دوره یک ساله در فاصله سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۵ در یک ایستگاه مستقر در شهر تهران واقع در دانشگاه صنعتی شریف صورت گرفت. کلیه آنالیزهای شیمیایی روی نمونه‌ها در آزمایشگاه دانشگاه ایالت ویسکانسین آمریکا توسط گروه تحقیقاتی به سرپرستی دکتر جیمز شاور انجام گرفت. در دو مقاله پیشین مولفین (Arhami et al., 2017, Arhami et al., 2018)، توضیحات کامل و جزئیات آنالیزهای شیمیایی استفاده شده تشریح شده و نتایج مربوط به غلظت اجزای شیمیایی و منشایابی ذرات تحلیل و گردآوری شده و نتایج مطالعه تهران با نتایج سایر مطالعات در سراسر دنیا مقایسه شده است. در این مطالعات روال کار بدین صورت است که با توجه به نتایج آنالیزهای شیمیایی، غلظت اجزای شیمیایی موجود در ذرات معلق ریز در محدوده مورد بررسی به‌دست آمده و سپس به کمک روش‌های منشایابی شامل آنالیز مولفه‌های اصلی و مدل تعادل جرم شیمیایی، منابع موثر در تولید ذرات شناسایی می‌گردد. در مقاله حاضر، نتایج آنالیز شیمیایی ROS برای ذرات معلق در شهر تهران معرفی شده و میزان ارتباط شاخص سمیت با غلظت ترکیبات شیمیایی موجود در ذرات و سهم مشارکتی منابع به کمک آنالیزهای آماری همچون آنالیز همبستگی پیرسون^۷ و رگرسیون چند متغیره خطی تحلیل شده است. به عبارت دیگر، هدف از این مطالعه بررسی میزان ارتباط غلظت اجزای شیمیایی (خروجی آنالیز شیمیایی) و سهم مشارکتی منابع تولید ذرات (خروجی روش‌های منشایابی) با شاخص سمیت ذرات (خروجی آنالیز ROS) به کمک آنالیز همبستگی پیرسون و مدل رگرسیون چند متغیره خطی^۸ می‌باشد.

4. Receptor Model

5. Chemical Mass Balance (CMB)

6. Principal Component Analysis (PCA)

7. Pearson Correlation Coefficient

8. Multiple Linear Regression

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲-۱. معرفی ایستگاه مورد مطالعه و برنامه نمونه‌برداری

شهر تهران در موقعیت جغرافیایی ۵۱ درجه و ۲۵ دقیقه شرقی و ۳۵ درجه و ۴۱ دقیقه شمالی بر روی دامنه جنوبی رشته کوه البرز واقع شده است. باد غالب تهران از جهت غرب می‌وزد، در نتیجه کوه‌های بخش شمالی و شرقی تهران در شرایطی که باد سرعت کافی نداشته باشد مانع خروج آلاینده‌ها از شهر می‌شود. برای اطلاع از میزان سمیت ذرات و ارزیابی استرس اکسیداتیو آلاینده $PM_{2.5}$ در شهر تهران از ایستگاه دانشگاه شریف واقع در غرب شهر تهران و در مجاورت خیابان آزادی که یکی از پر ترددترین خیابان‌های شهر می‌باشد، استفاده شده است. منابع عمده اطراف محدوده دانشگاه را مناطق مسکونی تشکیل داده‌اند و کمتر منابع صنعتی تولید آلودگی در اطراف آن وجود دارد. لازم به ذکر است، در بررسی مدل پذیرنده، منابع متمرکز در اطراف نقطه مدنظر اثرگذاری خیلی بیشتری روی غلظت آلاینده‌های هوای آن منطقه دارند. با توجه به فاصله زیاد صنایع غرب تهران، مستقر در جاده تهران-کرج، این منابع تاثیر عمده‌ای روی کیفیت هوای ایستگاه دانشگاه صنعتی شریف ندارند. فلذا ذرات معلق و محتویات کربن آلی و معدنی و دیگر آلاینده‌های منتشر شده در هوای اطراف این ایستگاه می‌تواند ناشی از منابع متداول شهری تولید آلاینده از قبیل وسایل نقلیه بنزینی و دیزلی، گاز طبیعی خانگی و ذرات گرد و غبار موجود در جو و همچنین نشات گرفته از پایانه حمل‌ونقل واقع در میدان آزادی و حجم قابل توجه عبور و مرور وسایل نقلیه اطراف این میدان و خیابان آزادی باشد. در این ایستگاه نمونه برداری به صورت هر شش یک روز یک بار به مدت یک سال (از ۹ فوریه سال ۲۰۱۴ تا ۲۷ ژانویه ۲۰۱۵) انجام شده و مجموعاً ۴۸ نمونه جمع آوری شده است. جهت نمونه‌برداری از ذرات معلق $PM_{2.5}$ ، از دستگاه‌های PQ200 و PQ100 و فیلترهای تفلون و کوارتز استفاده می‌شود. این فیلترها طی یک دوره دو ساله در دانشگاه شریف و یک دوره یک ساله در چند ایستگاه مستقر در شهر تهران با فاصله زمانی هر شش روز یکبار در دو دستگاه PQ100 و PQ200 به مدت ۲۴ ساعت با دبی ۱۶/۷ مترمکعب بر روز بارگذاری می‌شوند. در کنار بارگذاری این فیلترها از یک سری فیلتر شاهد جهت افزایش میزان دقت در مرحله آنالیز استفاده گردید. این فیلترها به دو نوع شاهد آزمایشگاهی و شاهد میدانی تقسیم می‌شوند. فیلترهای شاهد آزمایشگاهی جهت تعیین میزان آلودگی وارده در حین مراحل شستشو و آماده‌سازی فیلتر به کار می‌روند. فیلترهای شاهد میدانی برای بارگذاری مانند فیلترهای نمونه همان پروسه را تنها با یک تفاوت طی می‌کنند. بدین معنی که از محل آزمایشگاه تا محل ایستگاه نمونه‌برداری حمل می‌شوند، درون دستگاه‌ها قرار داده می‌شوند اما بعد از قرار گرفتن در دستگاه بدون سپری کردن دوره زمانی ۲۴ ساعته و عبور جریان هوا از دستگاه خارج شده و به محل آزمایشگاه باز می‌گردند. در واقع کاربرد این فیلترها نشان دادن میزان آلودگی وارده طی مسیر حمل و نصب آن‌ها توسط نیروی انسانی است. لذا در مرحله آنالیز با داشتن این مقدار آلودگی می‌توان به دقت زیادی میزان آلودگی موجود بر روی فیلترها را که فقط ناشی از جریان هوای عبوری از آن‌ها می‌باشد، اندازه‌گیری کرد. اصولاً فیلترهای شاهد میدانی با توجه به اینکه مراحل آزمایشگاهی را نیز طی نموده‌اند شامل مقدار آلودگی آزمایشگاهی که در فیلترهای شاهد آزمایشگاهی ایجاد می‌شود نیز هستند، بنابراین برای حصول نتایج فوق، تولید نمونه‌های شاهد میدانی کافی است. حدوداً به ازای هر ۱۰ نمونه بارگذاری شده، یک نمونه به عنوان شاهد انتخاب شد.

۲-۲. آنالیز شیمیایی

جهت شناسایی اجزای شیمیایی ذرات از آنالیزهای مختلفی بهره گرفته می‌شود. آنالیز پراکنش تکاملی نوری^۹ (TOT) جهت تعیین مقادیر کربن آلی و معدنی و روش GCMS^{۱۰} برای استخراج ترکیبات آلی بر روی نمونه‌ها به کار گرفته می‌شود. همچنین برای استخراج یون‌های محلول در آب از آنالیز IC^{۱۱}، برای یافتن غلظت فلزات از آنالیز SF-ICPMS^{۱۲} و از آنالیز ROS جهت تعیین ظرفیت اکسایش استفاده می‌گردد. جزییات استخراج ترکیبات شیمیایی در مطالعه قبلی نویسندگان تشریح شده است (Arhami et al., 2017). در ادامه به نحوه

9. Thermal Optical Transmittance

10. Gas Chromatography Mass Spectrometry

11. Ion Chromatography

12. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

استخراج ظرفیت اکسیدپذیری که نقطه عطف این مطالعه به عنوان شاخص سمیت می‌باشد، اشاره می‌گردد.

۲-۳. استخراج و آنالیز ظرفیت اکسیدپذیری به روش ROS

سلول‌های ریوی، مانند ماکروفاژهای شش^{۱۳} و سلول‌های اپیتلیال^{۱۴} اولین پاسخ دهنده‌های سلولی در مجرای تنفسی می‌باشند. پاسخ ایمنی سلولی به برخی از ارگانوسم‌ها سبب رشد ماکروفاژها و نیز افزایش تعداد لیزوزوم‌های (گوارش درون سلولی و برون سلولی) موجود در آن‌ها می‌گردد. سلول‌هایی که بدین طریق حاصل می‌شوند، ماکروفاژ فعال شده نام دارند. در صورتی که ماده بیگانه برای مدت طولانی در بدن باقی بماند، تعداد زیادی ماکروفاژ در اطراف این ماده تجمع حاصل می‌کنند. ماکروفاژها علاوه بر دربرگیری مواد بیگانه، دارای ویژگی‌های مهم دیگری نیز در ارتباط با سیستم دفاعی در بدن می‌باشند. این سلول‌ها عهده‌دار ترشح فاکتورهایی هستند که باعث ایجاد تب شده و بر روی پاسخ‌های التهابی نیز تاثیر می‌گذارند. آن‌ها همچنین مسئول پردازش آنتی‌ژن برای ایجاد پاسخ ایمنی بوده و بالاخره باعث تقویت فرآیند ترمیم بافت‌ها می‌گردند. از این رو، ماکروفاژها نقش محوری و مهمی در پاکسازی و پردازش استنشاق ذرات دارند. پس از تماس با ذرات معلق، سلول‌های باکتری خوار فاز فعال شده و ROS تولید می‌شود. تولید این شاخص در یک فرآیند به نام انفجار تنفسی نشان داد که غلظت ROS در ریه و قلب موش در اثر استنشاق ذرات محیطی متراکم، ۲ برابر افزایش می‌یابد (Breznan et al., 2013).

میزان پتانسیل اکسیدپذیری ذرات معلق که منجر به تغییرات سلولی می‌شود، با توجه به اندازه و ترکیب شیمیایی آن متفاوت است. ذرات معلق ریز، پتانسیل سمی ذاتی درونی بیشتری دارد و این امر به مساحت و توانایی انتقال و نفوذ عمیق آن‌ها به بافت‌های ریه بستگی دارد. علاوه بر این PM حاوی غلظت بالایی از اجزای شیمیایی خصوصاً فلزات محلول (مانند آهن، وانادیوم، نیکل و روی) و ترکیبات آلی (مانند PAHs) می‌باشد که در تولید ROS مشارکت می‌کنند. برای استخراج شاخص سمیت، یک‌چهارم از فیلتر تفلون، جهت بررسی ظرفیت اکسایش نمونه‌های PM_{2.5} به صورت ماهانه و از طریق روش ROS استفاده گردید. از روش ROS جهت تعیین مقدار گونه‌های نامحلول فلزی شرکت کننده در واکنش‌های اکسایش کاهش استفاده می‌شود. در این آنالیز پتانسیل نمونه برای تولید ROS با استفاده از دو آزمون مستقل به نام‌های روش ماکروفاژ مبتنی بر روش باکتری خواری^{۱۵} و روش شیمیایی مصرف دی تیوتریتول^{۱۶} سنجش شده و مقادیر ROS به ترتیب با عناوین AM-ROS و DTT-ROS تعیین می‌گردد. با تعیین میزان ظرفیت اکسایش ذرات در منطقه‌ای خاص، امکان تحلیل میزان سمیت و خطرات ذرات در فصول مختلف و در رابطه با منابع مختلف فراهم می‌گردد.

۲-۴. تحلیل آماری

۲-۴-۱. بررسی رابطه بین پارامترها

در این مطالعه از ضریب همبستگی پیرسون جهت بررسی ارتباط بین مقادیر ماهانه غلظت اجزای شیمیایی و سهم مشارکتی منابع تولید PM_{2.5} با پارمتر سمیت استفاده می‌گردد. این ضریب به منظور تعیین میزان رابطه خطی و جهت رابطه ی بین دو متغیر پیوسته به کار برده می‌شود (Statistics 2022). این ضریب بین عدد ۱- و ۱ بوده و مقدار آن بیانگر میزان ارتباط دو پارامتر نسبت به هم می‌باشد. رابطه ریاضی آن به صورت زیر می‌باشد. این آنالیز در محیط گرافیکی برنامه R انجام شده و نتایج آن به کمک پارامترهای آماری R² و p تفسیر می‌گردد (Hamad et al., 2016, Shafer et al., 2016). در این تحقیق ۵۸ گونه‌ی شیمیایی شامل فلزات (شبه فلزات)، کربن آلی، کربن معدنی و یون‌های محلول در آب، بعنوان متغیر در آنالیز پیرسون و همچنین آنالیز مولفه‌های اصلی استفاده شدند.

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

13. Alveolar macrophage

14. Epithelial cells

15. An in vitro macrophage-mediated ROS production (AM-ROS)

16. Acellular dithiothreitol consumption assay (DTT-ROS)

علاوه بر محاسبه ضریب پیرسون، از نتایج به دست آمده از مطالعه‌ی پیشین که از ضریب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن^{۱۷} برای بررسی رابطه بین المان‌ها و اجزای آلی موجود در ترکیبات PM و سهم بندی منابع تولید ذرات استفاده شده بود، جهت قیاس نتایج استفاده می‌گردد. ضریب همبستگی رتبه‌ای اسپیرمن به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$r = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (2)$$

در رابطه‌ی فوق، d فاصله بین رتبه مشاهدات و n تعداد مشاهدات می‌باشد.

۲-۵. برآورد میزان مشارکت منابع در سمیت ذرات

یکی از مهمترین چالش‌ها و سوالات مطرح شده در زمینه آلودگی هوا، تخمین میزان سمیت منابع تولید آلاینده می‌باشد. در این مقاله، با به کارگیری نتایج آنالیز PCA و CMB به عنوان یکی از روش‌های منشایی که بیانگر منابع احتمالی موثر در تولید این آلاینده در شهر تهران می‌باشد، میزان سمیت منابع شناسایی گردید. اساس این کار، آنالیز رگرسیون چند متغیره خطی بین منابع مرتبط با سمیت و میزان شاخص سمیت (ROS) می‌باشد. رگرسیون خطی یک الگوریتم آماری است که به کمک یادگیری ماشین، امکان پیش بینی دقیق را فراهم می‌کند. رگرسیون خطی در یادگیری ماشین، یک مدل یادگیری نظارتی محسوب می‌شود که در آن، هدف مدل پیدا کردن بهترین خط برازش بین متغیرهای مستقل و وابسته است. به عبارت دیگر، این مدل بین متغیرهای مستقل و وابسته رابطه‌ای خطی به وجود می‌آورد. این مدل، روشی آماری است و برای تجزیه و تحلیل پیش‌بینی استفاده می‌شود. در روش رگرسیون خطی چندگانه، بیش از یک متغیر مستقل برای مدل جهت پیدا کردن ارتباط وجود دارد. بنابراین، آموزش یک مدل یادگیری ماشین مانند رگرسیون خطی یک فرآیند بهینه سازی تکراری است (Dasgupta et al., 2011).

در این مطالعه، مدل رگرسیونی چند متغیره خطی، مقادیر سمیت برحسب حجم هوا ($\mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$) به عنوان پارامتر وابسته و غلظت المان‌های شیمیایی و سهم مشارکتی منابع (در واحد ngm^{-3}) به عنوان پارامتر مستقل در نظر گرفته می‌شوند. نتایج این آنالیز به کمک آماره R^2 و RMSE و standard error ارزیابی شده و جهت برآورد میزان سمیت هر کدام از منابع با توجه به سهم مشارکتی آن‌ها در تولید ذرات معلق ریز استفاده می‌گردد (Gogikar et al., 2021). نکته حائز اهمیت آن است که با توجه به محدود بودن نتایج منشایی در ایران، برای غلظت مشارکتی منابع می‌توان از نتایج سیاهه انتشار که هر ساله محاسبه می‌شود، بهره جست و بر مبنای آنالیز رگرسیونی به دست آمده در این مطالعه، میزان سمیت منابع را برآورد کرد.

۳. یافته‌های پژوهش

۳-۱. ارتباط بین AM-ROS، DTT-ROS و ترکیبات شیمیایی موجود در PM

طبق نتایج آنالیز همبستگی پیرسون که بین غلظت اجزای شیمیایی موجود در ذرات معلق و سمیت انجام گرفت، DTT-ROS با S، Sb، Rh، As، Ni و دی اسیدهای آلیفاتیک و AM-ROS با B، Sb، As، Sn، Ni، Cd و هویین‌ها بیشترین همبستگی را دارند. این نتیجه کاملاً منطبق بر نتایج آنالیز رتبه‌ای اسپیرمن در مطالعه‌ی پیشین در سال ۲۰۱۹ بوده و بیانگر ارتباط قوی و قاطع عناصری همچون آنتیمونی، کادمیم، نیکل و آرسنیک با شاخص سمیت می‌باشد (Al Hanai et al., 2019). در بسیاری از مطالعات عنصر آهن موجود در ذرات معلق ریز با سمیت همبستگی بالایی داشت، اما در این مطالعه به دلیل اینکه گرد و غبار منشا مهم حضور این عنصر در ذرات هست، همبستگی قوی با شاخص سمیت ندارد (Daher et al., 2012, Saffari et al., 2014).

جهت بررسی ماهیت ترکیبات شیمیایی به‌دست آمده در این مطالعه، از نتایج آنالیز مولفه‌های اصلی به عنوان یکی از قدیمی‌ترین مدل‌های پذیرنده روی غلظت مولفه‌های شیمیایی استفاده می‌گردد (Arhami et al., 2017). بعد از اجرای مدل، ۵ فاکتور بر اساس بردارهای

ویژه و قابلیت تفسیرپذیری باقی ماندند (بردارهای ویژه بزرگتر از ۱ برای ۵ فاکتور اول دیده شد). این ۵ فاکتور بیانگر ۸۱ درصد از واریانس کل در مجموعه داده‌ها بودند. جدول ۱ فاکتورهای اصلی، واریانس اختصاص یافته به آن‌ها، عناصر مرتبط به هر فاکتور و در نهایت منبع شناسایی شده برای هر فاکتور را نشان می‌دهد. تخصیص منابع در هر فاکتور، بر مبنای میزان بزرگی مقادیر ویژه برای هر گونه شیمیایی می‌باشد. به عبارت دیگر، بر اساس میزان بزرگی حضور المان‌های ردیاب در هر فاکتور، منبع و یا منابع شاخص در آن فاکتور، شناسایی می‌گردد. فاکتور ۱ با داشتن سهمی در حدود ۴۸ درصد از تغییرات، معرف منبع خاک و پوسته زمین می‌باشد. در این فاکتور عناصر متداول در پوسته خاک همچون Al, Fe و Ca و نیز عناصر کمیاب در پوسته زمین همچون Y, La, Eu, Dy و Ho حضور دارند. فاکتور ۲ که ۱۷ درصد از تغییرات PM را شامل می‌شود، عمدتاً تحت تاثیر فلزات سنگین شامل As, Pb, Mn, Cr, Cd, Ni, Sb, Ag, Cl, Ti, Pb, Sn, Cu, Rh, Cd, As, V و Ni می‌باشد. این فلزات به طور عمده از منابع انسانی و به طور گسترده‌ای از صنایع، ترمز ماشین و تایر خودرو، روغن‌های روانکاری خودرو و حتی از انواع برخی سوخت‌های سنگین (مانند نفت کوره) منتشر می‌شود.

به کمک اجرای آنالیز PCA مشخص شد که فاکتور ۱ توسط فلزات حاصل از خاک‌های قشری احاطه شده، در حالی که فاکتور ۲ به طور عمده از فلزات سنگین انسانی به دست می‌آید. غلظت این فلزات در این مطالعه، از استاندارد WHO که براساس رهنمودهای WHO در اروپا برای برخی فلزات سنگین مانند Ni, V, As, Pb, Mn, Cr, Cd, Ni و V، کمتر می‌باشد. به طور کلی، سطح فلزات سنگین در فصل زمستان نسبت به تابستان بیشتر می‌باشد (Arhami et al., 2017). علت این امر عمدتاً به دلیل شرایط آب و هوایی پایدار و کم بودن عمق مخلوط^{۱۸} و استفاده بیشتر از منابع انسانی در طول فصل سرد می‌باشد.

جدول ۱. نتایج خروجی آنالیز PCA

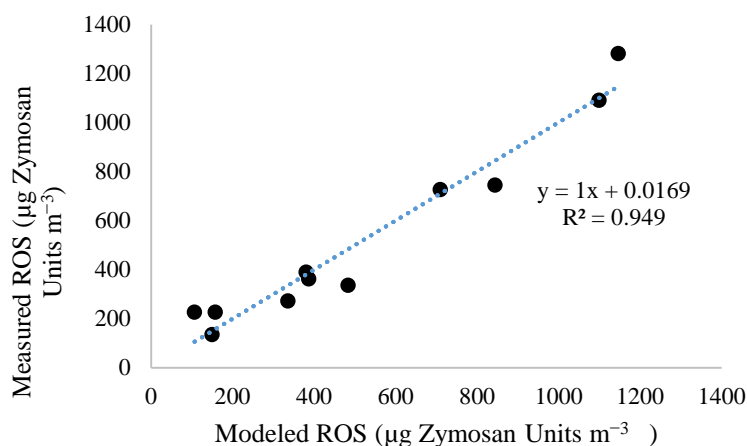
| فاکتور | منبع شناسایی شده | المان‌های شناسایی شده | واریانس اختصاص یافته |
|--------|---|---|----------------------|
| PC1 | المانهای خاکی (موجود در پوسته زمین) | Al, Si, Y, La, Eu, Dy, Ho, Sc, Ti, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Lu, Th, Fe, Co, Mg, U, Nb, Pd, Sr, Rb, P, Cr, Ba, Li, Mn, Cs, W, ws Na, ws Ca, Mo, SO ₄ ²⁻ | ٪۴۹ |
| PC2 | سوخت‌های سنگین احتراق، سایش فلز و پوشش تایر، روغن‌های روانکاری و صنایع محلی | As, Cd, Rh, Cu, Sn, Pb, Ti, Cl, Ni, V, Sb, Ag, Cs, Zn, W, NO ₃ , NH ₄ ⁺ | ٪۱۷ |
| PC3 | وسایل سبک | WIOC, NH ₄ ⁺ , ws K, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , WSOC | ٪۷ |
| PC4 | صنایع محلی | Pt, Mo Zn, V, Ni | ٪۴ |
| PC5 | وسایل نقلیه سنگین | EC, ws Ca, ws Na, Ba, WSOC | ٪۴ |

غالب المان‌های شیمیایی مانند Ni, Cd, Sb, As که در آنالیز پیرسون با شاخص سمیت مرتبط بودند، از منابع انسانی (فاکتور دوم آنالیز PCA، انجام شده بر روی غلظت ذرات معلق در شهر تهران و در یک دوره زمانی مشترک) منتشر می‌شوند. به منظور برآورد و مدلسازی پارامتر ROS، از رگرسیون چند متغیره خطی بین AM-ROS (متغیر وابسته) با اجزای شیمیایی مرتبط به آن که در فاکتور ۲ آنالیز PCA و آنالیز پیرسون حضور دارند (متغیر مستقل)، استفاده شد. این مدل در محیط گرافیکی-آماری برنامه R نوشته و ضرایب مدل به شرح زیر می‌باشد:

$$ROS = -198.3 Ni + 155.5 Si - 23.48 Cd + 107.56 Sb + 144.74 As - 256.77 \quad (۳)$$

جهت سنجش عملکرد مدل رگرسیونی، مقادیر اندازه‌گیری شده و به دست آمده از مدل (پیش بینی شده) را در یک نمودار رسم می‌کنیم. مطابق شکل ۱، مشاهده می‌شود که مدل استخراج شده در این مطالعه با شیب ۱، قادر به بیان ۹۴ درصد از تغییرات کل ROS (R²=0.949)

می‌باشد. به عبارت دیگر مدل رگرسیونی حاضر که بر مبنای نتایج آنالیز مولفه‌های اصلی و مقادیر سمیت ایجاد شده بود، تطبیق بسیار بالایی با مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه دارد.



شکل ۱. رگرسیون خطی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مدل شده ی AM-ROS ناشی از اجزای شیمیایی

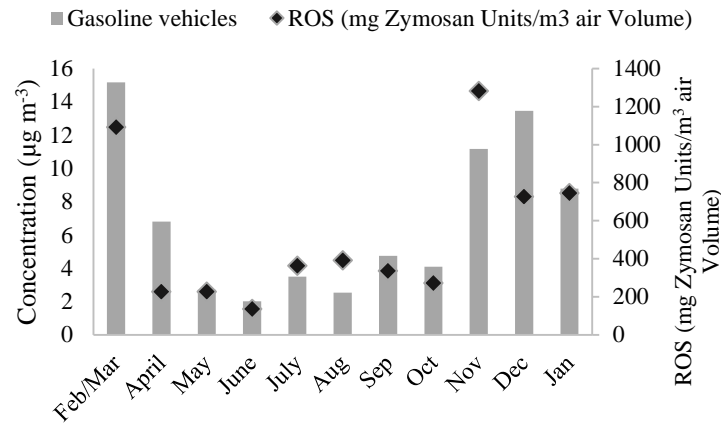
میزان پارامتر RMSE در این آنالیز برابر $10^{-9} * 1/0.2$ بوده و بیانگر عملکرد مناسب مدل می‌باشد. همچنین با توجه به این که خطا اندازه‌گیری، در بین آماره‌های مختلف ارزیابی، معیار مناسب تری برای بیان کیفیت مدل‌سازی می‌باشد، در این مطالعه از این آماره در کنار آماره‌های R^2 و RMSE استفاده شده است (Leong and Huang 2010, Tighe et al., 2010). در حقیقت فاصله عمودی بین نقاط داده و خط رگرسیون به عنوان خطا یا باقی‌مانده شناخته می‌شود. هر نقطه داده دارای یک باقی‌مانده و مجموعه همه این تفاوت‌ها به عنوان مجموع خطاها یا باقی‌مانده‌ها در نظر گرفته شده‌اند. مقدار خطای موجود بین مقادیر مدل شده و مشاهده شده به طور میانگین برابر با $13/57 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ (خطای استاندارد) و در بازه $1/32 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ تا $114/39 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ به دست آمد. فلذا با توجه به تطبیق و سازگاری بالای نتایج آنالیز همبستگی پیرسون و اسپیرمن، و نیز توجه به محدودیت نتایج آنالیز شیمیایی ROS برای ذرات معلق در کشور ایران، می‌توان از رابطه فوق جهت برآورد شاخص سمیت بهره برد.

۳-۲. مدل رگرسیونی سمیت بر حسب درصد مشارکت منابع در تولید ذرات

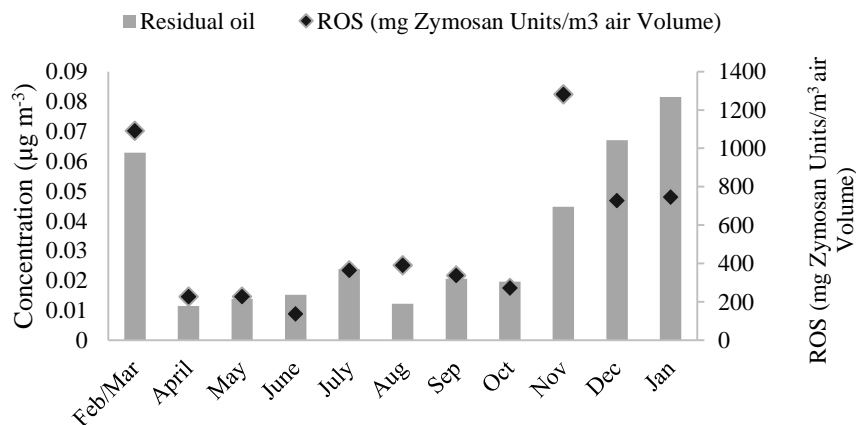
همان‌طور که در بخش‌های پیشین اشاره شد، با به کارگیری مدل تعادل جرم شیمیایی، میزان مشارکت منابع تولید ذرات معلق ریز در شهر تهران محاسبه شدند (Arhami et al., 2018). در این مقاله به کمک نتایج مدل‌سازی تعادل جرم شیمیایی و میزان سمیت ذرات معلق، میزان اثر مخرب منابع تولید ذرات معلق بر سلامت، بر اساس سهم مشارکتی آن‌ها (به‌دست آمده از مدل‌ها و روش‌های منشایی) تعیین گردید. نتایج تحلیل پیرسون حاکی از آن است که وسایل نقلیه بنزینی و نفت کوره در کل دوره نمونه‌برداری با هر دو نوع ROS مرتبط بوده ($R \geq 0.67, p < 0.05$)، در حالی که وسایل نقلیه دیزلی فقط در فصول سرد منبع مهم و اثرگذار برای این دو پارامتر ROS می‌باشد (DTT-ROS) ($R=0.94, p < 0.0$) و (AM-ROS) ($R=0.77, p > 0.05$) (Al Hanai et al., 2019).

به طور خلاصه در آنالیز همبستگی پیرسون، منابع متحرک (خصوصاً وسایل نقلیه بنزینی) و احتراق نفت کوره نقش اساسی در سمیت (پتانسیل اکسیداتیو) ذرات معلق ریز در شهر تهران دارند. نتایج مطالعه مشابهی که در آتلانتا انجام شد، حاکی از آن است که منابع متحرک (وسایل نقلیه بنزینی و دیزلی) و همچنین سوخت بیومس در ایجاد سمیت ذرات معلق ریز موثر بوده و از بین این منابع، بیشترین سهم در سمیت ذرات مربوط به سوخت بیومس بود (Verma et al., 2012). شکل ۲ و ۳ نحوه تغییرات سهم مشارکتی دو منبع وسایل نقلیه بنزینی و احتراق نفت کوره را با پارامتر سمیت ROS نشان می‌دهد. مطابق این شکل، نحوه تغییرات و زمان وقوع کمینه و بیشینه مقادیر پارامتر

سمیت با غلظت مشارکتی به دست آمده از آنالیز مدل CMB برای دو منبع وسایل نقلیه بنزینی و نفت کوره بسیار هم راستا و مطابق با یکدیگر می‌باشد.



شکل ۲. تغییرات فصلی ROS و غلظت مشارکتی وسایل نقلیه بنزینی در دوره‌ی مورد مطالعه



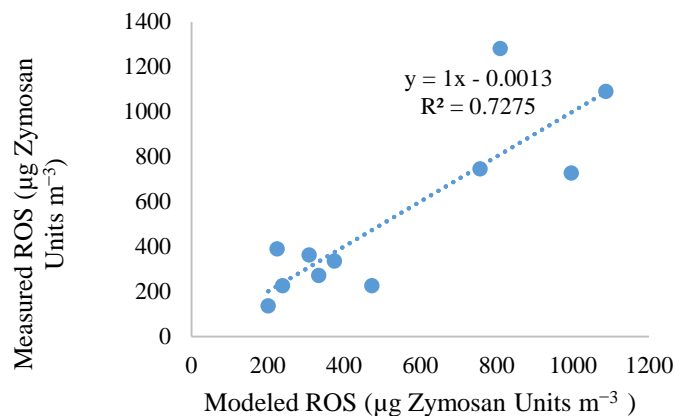
شکل ۳. تغییرات فصلی ROS و غلظت مشارکتی نفت کوره

بر مبنای این نتایج، آنالیز رگرسیون چندمتغیره خطی بین سهم مشارکتی این دو منبع و شاخص سمیت ROS اجرا شد. با انجام این رگرسیون، به نحوی سهم بندی و تعیین میزان مشارکت منابع تولید ذرات معلق در ایجاد استرس اکسیداتیو پارامترهای DTT-ROS و AM-ROS انجام می‌شود. برای این کار مقادیر حجمی ROS ($\mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$) به عنوان پارامتر وابسته و غلظت مشارکت منابع وسایل نقلیه بنزینی و نفت کوره در تولید $\text{PM}_{2.5}$ (که بیشترین مقادیر همبستگی با هر دو نوع ROS را داشتند) به عنوان پارامترهای مستقل، انتخاب می‌شوند. نتیجه رگرسیون چند متغیره خطی مطابق رابطه زیر می‌شود:

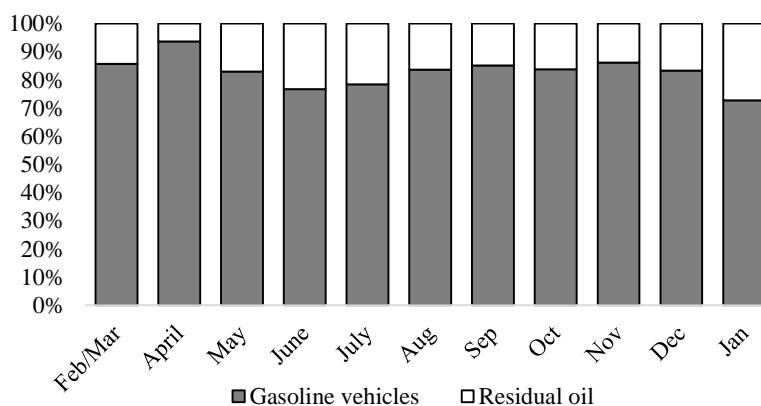
$$ROS = 46.5 + 58.75 \text{ Gasoline Vehicle} + 2372.97 \text{ Residual Oil} \quad (4)$$

در شکل ۴ مقادیر مدل شده و اندازه-گیری شده ROS در مقابل هم نشان داده شده است. مطابق نتایج برازش خطی این مدل با شیب ۱ و عرض از مبدا بسیار ناچیز، حدود ۷۳ درصد از واریانس کل ROS در این یک سال را تخمین می‌زند. مقدار خطای RMSE در این مدل برازش شده برابر با $10^{-3} * 1/0.5$ می‌باشد. همچنین مقدار خطای استاندارد بین مقادیر مدل شده و اندازه گیری شده به طور میانگین برابر با $223/54 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ و در بازه $1/32 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ تا $480/29 \mu\text{g Zymosan Units m}^{-3}$ به دست آمد. با

توجه به این که مقدار خطای مدل با نمونه‌های اندازه‌گیری شده در حالتی که مدل بر مبنای سهم مشارکتی منابع طرح‌ریزی شده است، به نسبت حالت قبل که مدل بر مبنای غلظت اجزای شیمیایی موثر در سمیت طراحی شده بود، بالاتر می‌باشد، استفاده مستقیم از غلظت اجزای شیمیایی جهت تخمین مقدار سمیت روش مطلوب‌تری به نظر می‌رسد. شکل ۵ مقدار مشارکت این دو منبع در میزان ROS را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل به طور میانگین ۸۳ درصد از مقدار ROS ناشی از ذرات تولید شده از وسایل نقلیه بنزینی می‌باشد.



شکل ۴. رگرسیون خطی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مدل شده AM-ROS ناشی از منابع



شکل ۵. درصد مشارکت ماهانه منابع موثر در تولید ROS

۴. بحث، نتیجه‌گیری و پیشنهادها

بر اساس نتایج آنالیز جرمی صورت گرفته روی نمونه‌های ذرات معلق ریز، پس از شناخت منابع شاخص در تولید $PM_{2.5}$ ، با تعیین ظرفیت اکسایش ذرات معلق به عنوان شاخصی از سمیت ذرات، امکان تعیین سمیت منابع و بررسی ارتباط سمیت و سهم مشارکتی منابع در تولید ترکیبات خطرناک و سمی موجود در ذرات معلق زیر فراهم می‌گردد. مطابق نتایج به‌دست آمده، به طور کلی مقدار سمیت به‌دست آمده در فصول سرد سال ۳-۱/۵ برابر بیشتر از فصول گرم سال بوده و با توجه به سهم غالب منابع بنزینی در فصول سرد، احتمال ارتباط بین این منبع و سمیت تقویت می‌گردد. نتایج آنالیز همبستگی پیرسون نیز بیانگر همبستگی قابل توجه برخی از ردیاب‌های وسایل نقلیه مانند دی‌اسیدهای آلیفاتیک و هوبین‌ها و همچنین سهم مشارکتی ماهانه منبع وسایل نقلیه بنزینی با هر دو نوع ROS می‌باشد. بنابراین ذرات معلق منتشر شده در فصول سرد، سمیت و پیامدهای منفی بیشتری بر سلامت محیط‌زیست دارد. با توجه به این که منبع شاخص در فاز سرد، وسایل نقلیه متحرک و به خصوص وسایل نقلیه بنزینی می‌باشد، سمیت بیشتر این منبع نسبت به سایر منابع شناسایی شده، مشخص می‌گردد. از طرفی، ردیاب‌های وسایل نقلیه مانند دی‌اسیدهای آلیفاتیک و هوبین‌ها همبستگی بیشتری (نسبت به سایر اجزای آلی و فلزات)

با پارامتر سمیت داشته و این امر بیانگر میزان سمیت بالای این منبع می‌باشد. با توجه به نتایج دو مدل توسعه یافته و تحلیل خطاهای آن‌ها، مدل رگرسیون چندمتغیره خطی بر مبنای غلظت ترکیبات شیمیایی همچون Ni، Cd، Sb و As که در آنالیز پیرسون با شاخص سمیت مرتبط بوده و از منابع با منشا انسانی (فاکتور دوم آنالیز PCA) منتشر می‌شوند، مدل کارآمدتری جهت سنجش و برآورد شاخص ROS می‌باشد.

۵. تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانم از شرکت کنترل کیفیت هوای تهران به سبب فراهم نمودن تمامی امکانات مورد نیاز در طول انجام این پژوهش سپاسگزاری نمایم. همچنین از دانشگاه صنعتی شریف و دانشگاه ویسکانسین آمریکا به جهت کمک در آماده‌سازی نمونه‌ها و انجام آنالیزهای شیمیایی مورد نیاز بر روی نمونه‌ها، کمال تشکر و سپاس را دارم.

۶. منابع

- Al Hanai, A. H., Antkiewicz, D. S., Hemming, J. D. C., Shafer, M. M., Lai, A. M., Arhami, M., Hosseini, V. & Schauer, J. J. (2019). Seasonal variations in the oxidative stress and inflammatory potential of PM_{2.5} in Tehran using an alveolar macrophage model; The role of chemical composition and sources. *Environment International* 123, 417-427.
- Arhami, M., Hosseini, V., Zare Shahne, M., Bigdeli, M., Lai, A. & Schauer, J. J. (2017). Seasonal trends, chemical speciation and source apportionment of fine PM in Tehran. *Atmospheric Environment* 153, 70-82.
- Arhami, M., Shahne, M. Z., Hosseini, V., Roufigar Haghghat, N., Lai, A. M. & Schauer, J. J. (2018). Seasonal trends in the composition and sources of PM_{2.5} and carbonaceous aerosol in Tehran, Iran. *Environmental Pollution*, 239, 69-81.
- Bayat, R., Ashrafi, K., Shafiepour Motlagh, M., Hassanvand, M. S., Daroudi, R., Fink, G. & Künzli, N. (2019). Health impact and related cost of ambient air pollution in Tehran. *Environmental Research*, 176, 108547.
- Breznan, D., Goegan, P., Chauhan, V., Karthikeyan, S., Kumarathasan, P., Cakmak, S., Nadeau, D., Brook, J. R. & Vincent, R. (2013). Respiratory burst in alveolar macrophages exposed to urban particles is not a predictor of cytotoxicity. *Toxicology in Vitro*, 27(4), 1287-1297.
- Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., De Marco, C., Miller-Schulze, J., Heo, J., M. Shafer, M., R. Shelton, B., J. Schauer, J. & Sioutas, C. (2012). Characterization, sources and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy. *Atmospheric Environment*, 49, 130-141.
- Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., De Marco, C., Miller-Schulze, J., Heo, J. B., Shafer, M. M., Shelton, B. R., Schauer, J. J. & Sioutas, C. (2012). Characterization, sources and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy. *Atmospheric Environment*, 49, 130-141.
- Dasgupta, A., Sun, Y. V., König, I. R., Bailey-Wilson, J. E. & Malley, J. D. (2011). Brief review of regression-based and machine learning methods in genetic epidemiology: the Genetic Analysis Workshop 17 experience. *Genetic Epidemiology*, 35 Suppl 1(Suppl 1), S5-11.
- Delfino, R. J., Staimer, N. & Vaziri, N. D. (2011). Air pollution and circulating biomarkers of oxidative stress. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 4(1), 37-52.
- Gogikar, P., Tripathy, M. R., Rajagopal, M., Paul, K. K. & Tyagi, B. (2021). PM_{2.5} estimation using multiple linear regression approach over industrial and non-industrial stations of India. *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, 12(2), 2975-2991.
- Hamad, S. H., Schauer, J. J., Antkiewicz, D. S., Shafer, M. M. & Kadhim, A. K. (2016). ROS production and gene expression in alveolar macrophages exposed to PM_{2.5} from Baghdad, Iraq: Seasonal trends and impact of chemical composition. *Science of The Total Environment*, 543(Pt A), 739-745.
- Kim, I., Lee, K., Lee, S. & Kim, S. D. (2019). Characteristics and health effects of PM_{2.5} emissions from various sources in Gwangju, South Korea. *Science of The Total Environment*, 133890.
- Lawal, A. O. (2017). Air particulate matter induced oxidative stress and inflammation in cardiovascular disease and atherosclerosis: The role of Nrf2 and AhR-mediated pathways. *Toxicology Letters*, 270, 88-95.
- Leong, F. T. L. & Huang, J. L. (2010). Encyclopedia of Research Design. Thousand Oaks, Thousand Oaks, California, SAGE Publications, Inc.

- Naddafi, K., Hassanvand, M. S., Yunesian, M., Momeniha, F., Nabizadeh, R., Faridi, S. & Gholampour, A. (2012). Health impact assessment of air pollution in megacity of Tehran, Iran. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9(1), 28.
- Naimabadi, A., Ghadiri, A., Idani, E., Babaei, A. A., Alavi, N., Shirmardi, M., Khodadadi, A., Marzouni, M. B., Ankali, K. A., Rouhizadeh, A. & Goudarzi, G. (2016). Chemical composition of PM10 and its in vitro toxicological impacts on lung cells during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran. *Environmental Pollution*, 211, 316-324.
- Nezis, I., Biskos, G., Eleftheriadis, K. & Kalantzi, O.-I. (2019). Particulate matter and health effects in offices - A review. *Building and Environment*, 156, 62-73.
- Pope, C. A., 3rd, Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. & Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama*, 287(9), 1132-1141.
- Rezaei, M., Salimi, A., Taghidust, M., Naserzadeh, P., Goudarzi, G., Seydi, E. & Pourahmad, J. (2014). A comparison of toxicity mechanisms of dust storm particles collected in the southwest of Iran on lung and skin using isolated mitochondria. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96(5), 814-830.
- Saffari, A., Daher, N., Shafer, M. M., Schauer, J. J. & Sioutas, C. (2014). Seasonal and spatial variation in dithiothreitol (DTT) activity of quasi-ultrafine particles in the Los Angeles Basin and its association with chemical species. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49(4), 441-451.
- Samoli, E., Atkinson, R. W., Analitis, A., Fuller, G. W., Green, D. C., Mudway, I., Anderson, H. R. & Kelly, F. J. (2016). Associations of short-term exposure to traffic-related air pollution with cardiovascular and respiratory hospital admissions in London, UK. *Occup Environ Med*, 73(5), 300-307.
- Shafer, M. M., Hemming, J. D. C., Antkiewicz, D. S. & Schauer, J. J. (2016). Oxidative potential of size-fractionated atmospheric aerosol in urban and rural sites across Europe. *Faraday Discussions*, 189(0), 381-405.
- Shahbazi, H., Hassani, A. & Hosseini, V. (2019). Evaluation of Tehran clean air action plan using emission inventory approach. *Urban Climate*, 27, 446-456.
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Sorooshian, A., Moore, F., Dunster, C., Dominguez, A. O., Kelly, F. J., Dhakal, P., Ahmadi, M. R. & Asadi, S. (2018). Oxidative potential (OP) and mineralogy of iron ore particulate matter at the Gol-E-Gohar Mining and Industrial Facility (Iran). *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5), 1785-1802.
- Statistics (2022). <https://statistics.laerd.com/statistical-guides/pearson-correlation-coefficient-statistical-guide.php>.
- Tighe, J., McManus, I. C., Dewhurst, N. G., Chis, L. & Mucklow, J. (2010). The standard error of measurement is a more appropriate measure of quality for postgraduate medical assessments than is reliability: an analysis of MRCP(UK) examinations. *BMC Medical Education*, 10(1), 40.
- Torbatian, S., Hoshyaripour, A., Shahbazi, H. & Hosseini, V. (2020). Air pollution trends in Tehran and their anthropogenic drivers. *Atmospheric Pollution Research*, 11(3), 429-442.
- Traboulsi, H., Guerrina, N., Iu, M., Maysinger, D., Ariya, P. & Baglolle, J. C. (2017). Inhaled Pollutants: The Molecular Scene behind Respiratory and Systemic Diseases Associated with Ultrafine Particulate Matter. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(2).
- Verma, V., Rico-Martinez, R., Kotra, N., King, L., Liu, J., Snell, T. W. & Weber, R. J. (2012). Contribution of water-soluble and insoluble components and their hydrophobic/hydrophilic subfractions to the reactive oxygen species-generating potential of fine ambient aerosols. *Environ Sci Technol*, 46(20), 11384-11392.
- Wang, J., Chen, S., Tian, M., Zheng, X., Gonzales, L., Ohura, T., Mai, B. & Simonich, S. L. M. (2012). Inhalation cancer risk associated with exposure to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in an electronic waste and urban area in South China. *Environmental science & technology*, 46(17), 9745-9752.
- World Bank (2018). Air pollution in Tehran: Health costs, sources and policies.
- Zhao, S., Yu, Y., Yin, D., Qin, D., He, J. & Dong, L. (2018). Spatial patterns and temporal variations of six criteria air pollutants during 2015 to 2017 in the city clusters of Sichuan Basin, China. *Science of The Total Environment*, 624, 540-557.
- Zhu, Y., Huang, L., Li, J., Ying, Q., Zhang, H., Liu, X., Liao, H., Li, N., Liu, Z., Mao, Y., Fang, H. & Hu, J. (2018). Sources of particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987–2017. *Environment International*, 115, 343-357.