

بررسی روند تغییرات روزانه غلظت بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن و پتانسیل تشکیل ازن در هوای شهر یزد و پهنه‌بندی با سامانه GIS

امیر محمدی^{۱*}، مهدی مختاری^۲، محمد میری^۳، علی عبدالله نژاد^۴، سپیده نعمتی^۵

تاریخ دریافت ۱۳۹۵/۰۳/۰۴ تاریخ پذیرش ۱۳۹۵/۰۵/۳۱

چکیده

پیش‌زمینه و هدف: امروزه استفاده از بنزین بدون سرب در جهان روبه افزایش است که غنی از ترکیبات آلی آروماتیک سرطان‌زا می‌باشد این مطالعه باهدف پایش مکانی و روزانه غلظت BTEX به‌عنوان ترکیبات آلی فرار و پتانسیل (OFP) تشکیل ازن در شهر یزد انجام گرفته است. **مواد و روش کار:** این تحقیق در اوایل پاییز سال ۱۳۹۴ در ساعات اولیه صبح و ظهر انجام گرفت. نمونه‌برداری و سنجش BTEX طبق دستورالعمل ۱۵۰۱ NIOSH به‌صورت آکتیو و دستگاه GC-FID انجام شده است. از نرم‌افزار GIS برای پهنه‌بندی استفاده گردید. **یافته‌ها:** میانگین غلظت BTEX و OFP در ساعات اولیه صبح ۱۳۰ و $659 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ و در ساعات اولیه ظهر ۱۵۹ و $830 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ به دست آمد که نشان‌دهنده افزایش انتشارات در ساعات نزدیک به ظهر بوده است. محدوده نسبت تولوئن به بنزن (T/B) ۱/۳ تا ۲/۱، زایلن به بنزن (X/B) و زایلن به اتیل بنزن (X/EB) به ترتیب ۱ تا ۴ و ۳ تا ۶ بوده است. **بحث و نتیجه‌گیری:** در این مطالعه تحلیل‌های مکانی توسط نرم‌افزار GIS نشان داد مرکز و جنوب شهر آلوده‌تر از شمال شهر بوده است. همچنین روند تغییرات مکانی BTEX و OFP بالا بوده ولی روند تغییرات زمانی پایینی داشته است و وجود همبستگی آماری اسپیرمن ($P < 0.01$ و $r > 0.89$). بین مقادیر BTEX در ساعات اولیه صبح و ظهر این موضوع را تأیید نمود ترافیک خیابان‌ها و انتشار آگزوز خودروها و ایستگاه‌های پمپ‌بنزین عامل اصلی تولید و انتشار BTEX شناسایی شد.

کلیدواژه‌ها: آلودگی هوا، هیدروکربن‌های آروماتیک، ازن فتوکاتالیستی، سرطان‌زا

مجله پزشکی ارومیه، دوره بیست و هفتم، شماره هشتم، ص ۶۶۰-۶۵۰، آبان ۱۳۹۵

آدرس مکاتبه: یزد، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، تلفن: ۰۹۱۴۱۸۶۰۵۹۹

Email: mohammadiurm@gmail.com

مقدمه

آلاینده‌های معمول مناطق شهری به شمار می‌رود و عوارض بهداشتی و زیست‌محیطی دارد (۱) بر اساس گزارش‌های سازمان ملل ۶۰۰ میلیون نفر در جهان در معرض صدمات مستقیم آلاینده‌های ناشی از ترافیک شهرها هستند در سال‌های اخیر روند رو به افزایش آلودگی هوا، آلاینده‌های نوظهور و اثرات بهداشتی آن

امروزه با افزایش سریع تعداد وسایط نقلیه و مصرف سوخت‌های فسیلی مقادیر زیادی از هیدروکربن‌ها و اکسیدهای ازت به اتمسفر تخلیه می‌گردد واکنش‌های فتوکاتالیستی این ترکیبات در حضور رادیکال‌های هیدروکسیل منجر به تولید ازن می‌گردد که از

^۱ دانشجوی Ph.D بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران (نویسنده مسئول)

^۲ استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

^۳ دانشجوی Ph.D بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

^۴ دانشجوی Ph.D بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

^۵ کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

Alghamdi و همکاران در شهر جده عربستان نشان داد پتانسیل تشکیل ازن فتوکاتالیستی از BTEX هوای شهر در حدود $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ بوده است (۱۵). Fanizza و همکاران پتانسیل تشکیل ازن فتوکاتالیستی از ترکیبات اروماتیک هوای شهر رم ایتالیا را $197 \mu\text{g}/\text{m}^3$ گزارش نمودند (۱۶).

مطالعه دوساله Majumdar در کلکته هند نشان داد محدوده بنزن و تولوئن در هوای شهر به ترتیب 13 تا $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و 21 تا $83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ می باشد (۱۷). Wang در چین میانگین روزانه BTX را $17/5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ گزارش کرده است (۱۸). کولز و همکاران نشان دادند 75 درصد بنزن در خیابان‌های پرترافیک مرتبط با منابع متحرک می باشد و 70 درصد انتشارات از آگزوز وسایط نقلیه منتشر می گردد (۱۹). Kerbachi و همکاران میانگین غلظت BTEX در هوای شهرهای الجزایر را 28 و $99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ گزارش نمودند (۲۰). نتایج مطالعات فوق نشان می دهد از عمده از آلاینده‌های هوای شهرها در دنیا BTEX می باشد که با تولید ازن اثرات بهداشتی آن‌ها تشدید می گردد بر اساس تحقیقات انجام شده در ایران، میانگین غلظت بنزن و تولوئن در تهران 63 ، $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (۲۱) و میانگین غلظت BTEX در اهواز $8/61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (۲۲) به دست آمده است. یزد در کویر مرکزی ایران شهری صنعتی محسوب می شود و با گسترش شهر تردد وسایط نقلیه روبه افزایش بوده است لذا امکان انتشار ترکیبات BTEX اجتناب پذیر می باشد و این مسئله می تواند باعث آلودگی هوای شهر شده و عوارض بهداشتی در پی داشته باشد. در ایران مطالعه‌ای در خصوص پتانسیل تشکیل ازن از BTEX نشده است این مطالعه باهدف پایش مکانی و زمانی غلظت BTEX به عنوان ترکیبات آلی فرار و پتانسیل تشکیل ازن در شهر یزد انجام گرفته است.

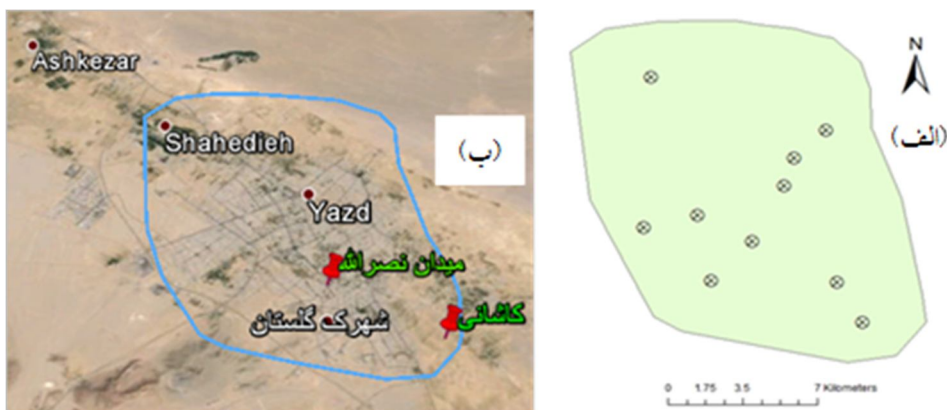
مواد و روش کار

این مطالعه به صورت توصیفی مقطعی در شهر یزد با جمعیت 500000 نفر و وسعت 2500Km^2 انجام گرفته است. نمونه برداری در اوایل پاییز سال 1394 به عمل آمد. مکان‌های نمونه برداری شامل 12 ایستگاه در نقاط مختلف شهر شامل مناطق کم، متوسط و پرترافیک یزد انتخاب شد همچنین از بین ایستگاه‌های انتخابی دو ایستگاه در فاصله 150 متری جایگاه‌های سوخت رسانی قرار داشتند (شکل ۱). از هر ایستگاه دو نمونه، اولی ساعت 8 تا 10 و نمونه دوم از ساعت 10 تا 12 قبل از ظهر برداشت شد. مکان نمونه‌ها در ارتفاع $1/5$ متری از سطح زمین قرار داشت در زمان نمونه برداری وضعیت هوا، داده‌های میانگین روزانه دمای هوا، سرعت باد و فشار هوا از اداره هواشناسی دریافت گردید و در شرایط ناپایدار جوی مانند وزش باد با سرعت بالا نمونه برداری به عمل نیامد.

باعث نگرانی شده است (۲، ۳). در دو دهه اخیر ترکیبات آلی فرار (VOCs) در هوای شهرها توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند زیرا وجود این آلاینده‌ها پتانسیل تولید اکسیدان‌های ثانویه مانند ازن و پراکسی استیل نیترات (PAN) در تروپوسفر را افزایش می دهند که اثرات سوء بهداشتی آن‌ها اثبات شده است (۴). در مناطق شهری در بین ترکیبات آلی فرار هوا بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX) بیش از 60 درصد اجزای غیر متانی VOCs را تشکیل می دهند و می توانند به عنوان شاخص مناسب آلاینده‌های آلی در ترافیک خیابان‌ها مورداستفاده قرار گیرند. منشأ اصلی انتشار این ترکیبات شامل منابع ثابت و متحرک مخصوصاً سوزاندن سوخت، تبخیر سوخت و حلال‌ها و نشست مخازن می توان نام برد (۵، ۶).

امروزه استفاده از بنزین بدون سرب در جهان روبه افزایش است که غنی از ترکیبات آلی اروماتیک می باشد لذا پایش این هیدروکربن‌ها در مناطق شهری حائز اهمیت زیادی می باشد (۷). بنزن یک هیدروکربن اروماتیک مهم بوده که در ارزیابی هوای شهرها موردبررسی قرار می گیرد و دارای خاصیت ژئوتوکسیک و سرطان‌زایی می باشد (۸). به این دلیل WHO و EPA هیچ مقدار مجازی برای تماس تنفسی با بنزن توصیه نکرده است. در سال 2000 رهنمود اروپا برای متوسط سالیانه بنزن $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ، سال 2006 به $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و در سال 2010 به صفر تقلیل یافت ولی در حال حاضر به این هدف نرسیده است (۹). مقادیر توصیه شده بنزن در کشورهای آسیایی نظیر ژاپن، هند کره، نپال، تایلند و ویتنام 3 ، 5 ، 5 ، 20 ، $1/7$ و $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ می باشد (۱۰). تولوئن منجر به اثرات روی سیستم عصب مرکزی می گردد تماس با اتیل بنزن منجر به اختلالات مغزی و تحریک چشم می گردد. زایلن می تواند باعث التهاب پوست و اشکالات تنفسی گردد (۱۱، ۱۲).

واکنش BTEX با رادیکال‌های هیدروکسیل و نیترات فرایند غالب VOCs در اتمسفر می باشد که منجر به تولید آئروسول‌های آلی ثانویه می گردد مخصوصاً واکنش تولوئن با NO_x در مقابل نور خورشید آئروسول‌های مهمی تولید می نماید. بر اساس نتایج تحقیقات انجام شده هیدروکربن‌های اروماتیک تحت تأثیر مستقیم آلاینده‌های گازی و غیرمستقیم آلاینده‌های ذره‌ای هستند. واکنش VOCs با رادیکال‌های هیدروکسیل در حضور NO_x به تولید ازن منتهی می شود که افزایش ظرفیت اکسیداسیون اتمسفر را در پی دارد (۱۱). بر اساس نتایج حاصل از مطالعات کارتر تشکیل ازن تروپوسفری وابسته به خصوصیات واکنش پذیری و ساختار VOCs هوا می باشد لذا از ضریب حداکثر واکنش افزایشی (MIR) برای تعیین مقادیر پتانسیل تشکیل ازن استفاده شده است (۱۳). همچنین نتایج مطالعات نشان داد زایلن و تولوئن به همراه بوتان و اتیلن یک سوم ازن فتوکاتالیستی را تولید می نماید (۱۴). مطالعه



شکل (۱): موقعیت جغرافیایی الف) مکان‌های نمونه‌برداری ب) ایستگاه‌های با فاصله ۱۵۰ متر از پمپ‌بنزین

بنزن و تولوئن در ساعات اولیه صبح و ظهر توسط نرم‌افزار SPSS ۱۶ انجام گرفت.

یافته‌ها

در این مطالعه میانگین غلظت BTEX در ساعات اولیه صبح $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ۱۳۰ و در ساعات اولیه ظهر $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ۱۵۹ به دست آمد که نشان‌دهنده افزایش انتشارات در ساعات نزدیک به ظهر بوده است. به‌طورمعمول نسبت تولوئن به بنزن (T/B) به‌عنوان شاخص انتشار آلاینده‌های هوای ناشی از ترافیک مورد استفاده قرار می‌گیرد در این مطالعه مطابق جدول (۱) و (۲) در ساعات اولیه صبح و ظهر نسبت تولوئن به بنزن (T/B) به ترتیب ۱/۳ تا ۲/۱ و ۱/۶ تا ۳ می‌باشد. بر اساس جدول (۱) و (۲) محدوده نسبت زایلن به بنزن (X/B) و زایلن به اتیل بنزن (X/EB) به ترتیب ۱ تا ۴ و ۳ تا ۶ بوده است؛ اما میانگین این نسبت‌ها مطابق شکل (۲) در ساعات صبح و ظهر تقریباً یکسان بوده است.

شکل (۳) روند تغییرات مکانی و زمانی BTEX و OFP را نشان می‌دهد که تغییرات مکانی قابل توجه بوده ولی تغییرات زمانی وجود نداشته است. میانگین مقادیر OFP که بر اساس ضرایب MIR به ترتیب در ساعات صبح و ظهر ۶۵۹ و $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ۸۳۲ به دست آمد. مقادیر OFP مطابق تحقیقات کارتر با اعمال نمودن ضرایب MIR به دست آمده است (۲۳)

در جدول (۳) ماتریس ضرایب همبستگی اسپیرمن برای مقادیر BTEX در ساعات اولیه صبح و ظهر نشان داده شده است و در همه حالات بین مقادیر BTEX ارتباط قوی وجود داشته است $(r > 0.89$ و $P < 0.001)$.

روش نمونه‌برداری و آنالیز:

در این مطالعه طبق دستورالعمل ۱۵۰۱ NIOSH از روش نمونه‌برداری اکتیو توسط پمپ SKC مدل ۲۲۲-۳ ساخت کشور انگلستان و از تیوب‌های جاذب چارکل کوکونات (SKC مدل ۰۱-۲۲۶) استفاده شد. قبل از نمونه‌برداری کالیبراسیون به روش حباب صابون انجام گرفت. دبی پمپ ۰/۲ L/min و مدت زمان نمونه‌برداری ۲ ساعت بود.

قبل از آنالیز نمونه‌ها از CS₂ برای استخراج BTEX استفاده شد. به‌منظور آنالیز بنزن و تولوئن دستگاه GC (مدل Agilent NV۸۹۰ ساخت شرکت Agilent Technology استفاده شد. دتکتور مورد استفاده از نوع FID با مشخصات تزریق: تکنیک Split با نسبت تزریق ۵ به ۱ و درجه حرارت تزریق ۲۰۰°C، حجم تزریق ۱ μl، گاز حامل هلیوم و نرخ جریان ۱ ml/min بود. همچنین ستون مورد استفاده از نوع HP-5، طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر بود. در این آنالیز ابتدا با تزریق محلول‌هایی با غلظت مشخص و اخذ کروماتوگرام این ترکیب، منحنی کالیبراسیون دستگاه جهت تعیین غلظت BTEX تهیه شد و سپس نمونه‌های موردنظر به دستگاه تزریق گردید.

به‌منظور تعیین پتانسیل تشکیل ازن از ضریب حداکثر واکنش افزایشی (MIR) مطابق مطالعات کارتر استفاده شد. زمان نمونه‌برداری بر اساس رهنمود کارتر صبح تا ظهر انجام شده است (۱۳). همچنین ضرایب (MIR) مربوط به آخرین بروز رسانی در سال ۲۰۱۰ بوده است ضرایب (MIR) مورد استفاده برای بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن به ترتیب ۰/۷۲، ۴، ۳ و ۷ بوده است (۲۳). برای پهنه‌بندی از نرم‌افزار آنلاین google earth و GIS ۱۰/۱ (روش IDW) استفاده شد. تعیین ضرایب همبستگی بین مقادیر

جدول (۱): غلظت BTEX و پتانسیل تشکیل ازن (OFP) در اول صبح در مکان‌های نمونه‌برداری شده

ساعت ۸ تا ۱۰ صبح					مکان نمونه‌برداری
OFP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(X/EB)	(X/B)	(T/B)	BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
۲۹۷	۵	۲	۲/۱	۶۱	میدان صنعت
۶۱۸	۵	۱	۱/۷	۱۳	دروازه قران
۲۷۲	۳	۱	۱/۴	۵۹	میدان مجاهدین
۳۸۹	۵	۱	۱/۶	۸۱	نزدیک مسجد جامع
۴۳۲	۵	۲	۱/۸	۸۸	چهارراه فضای سبز
۷۰۶	۵	۲	۱/۸	۱۴۵	میدان ابوذر
۷۶۰	۶	۲	۱/۹	۱۵۳	بلوار دشتی
۱۲۵	۵	۲	۱/۳	۲۶	میدان امام علی
۳۸۹	۶	۴	۲	۶۹	آزادشهر
۲۱۷	۴	۱	۱/۳	۴۷	میدان امام حسین
۱۵۰ متری پمپ‌بنزین					
۱۹۲۱	۴	۳	۲/۸	۳۶۸	میدان نصرالله
۱۷۸۱	۵	۳	۲/۸	۳۳۸	کاشانی

نسبت تولوئن به بنزن: (T/B)، نسبت زایلن به بنزن: (X/B)، نسبت زایلن به اتیل بنزن: (X/EB)، پتانسیل تشکیل ازن OFP:

جدول (۲): غلظت BTEX و پتانسیل تشکیل ازن (OFP) در ساعات اولیه ظهر

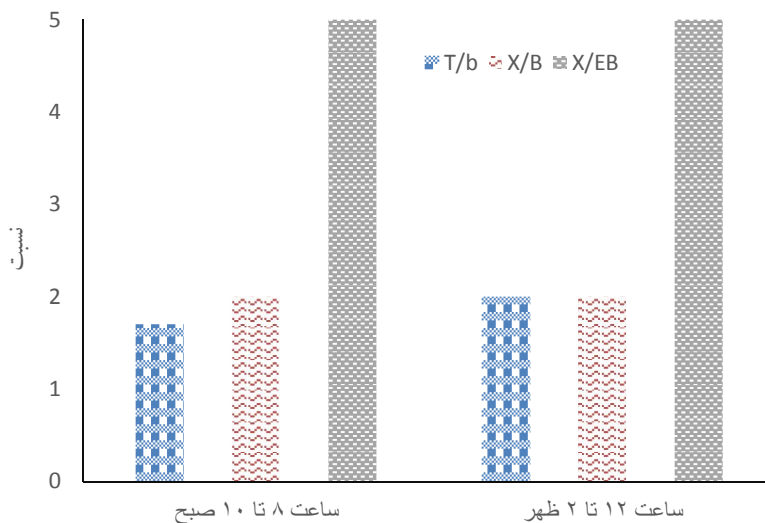
ساعت ۱۲ تا ۲ ظهر					مکان نمونه‌برداری
OFP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(X/EB)	(X/B)	(T/B)	BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
۳۱۲	۵	۱	۱/۷	۶۶	میدان صنعت
۴۱۹	۵	۲	۱/۷	۸۶	دروازه قران
۳۰۵	۵	۲	۱/۷	۶۳	میدان مجاهدین
۶۱۸	۵	۲	۲	۱۲۶	نزدیک مسجد جامع
۲۹۵	۵	۲	۱/۷	۵۹	چهارراه فضای سبز
۵۶۲	۶	۲	۱/۹	۱۱۲	میدان ابوذر
۹۰۲	۵	۲	۱/۸	۱۸۲	بلوار دشتی
۱۸۵	۳	۲	۱/۶	۳۹	میدان امام علی
۴۲۸	۶	۴	۲/۱	۷۷	آزادشهر
۱۹۰	۶	۱	۱/۷	۴۰	میدان امام حسین
۱۵۰ متری پمپ‌بنزین میدان					
۳۰۱۸	۶	۲/۹	۲/۹	۵۶۰	نصرالله
۲۷۴۶	۷	۳	۳	۴۹۷	کاشانی

جدول (۳): ماتریس همبستگی اسپیرمن (r) بین مقادیر BTEX

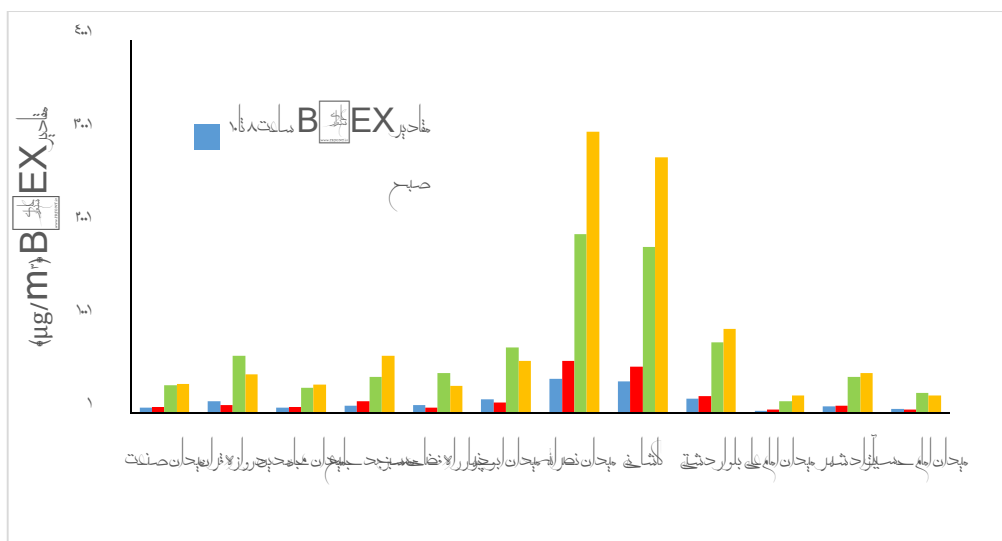
زایلن	اتیل بنزن	تولوئن	بنزن	
			۱	بنزن
		۱	۰/۹۷۵	تولوئن
	۱	۰/۹۱۶	۰/۹۰۵	اتیل بنزن
۱	۰/۹۵۸	۰/۹۳۵	۰/۸۹۸	زایلن
$P < 0.001$				N=۲۴

نزدیک ظهر دیده می‌شود ولی در قسمت‌های شمالی شهر که ورودی شهر محسوب می‌شود و بیشتر کارخانه‌ها در آنجا مستقر هستند در ساعات اولیه صبح پیک غلظت BTEX و OFP مشاهده می‌شود. شرایط جوی هم در روزهای نمونه‌برداری ابری و آفتابی بود درجه حرارت هوا معتدل در محدوده ۱۹ تا ۲۱ (°C) و سرعت وزش باد کم‌تر از ۱۱ (Km/hr) بود.

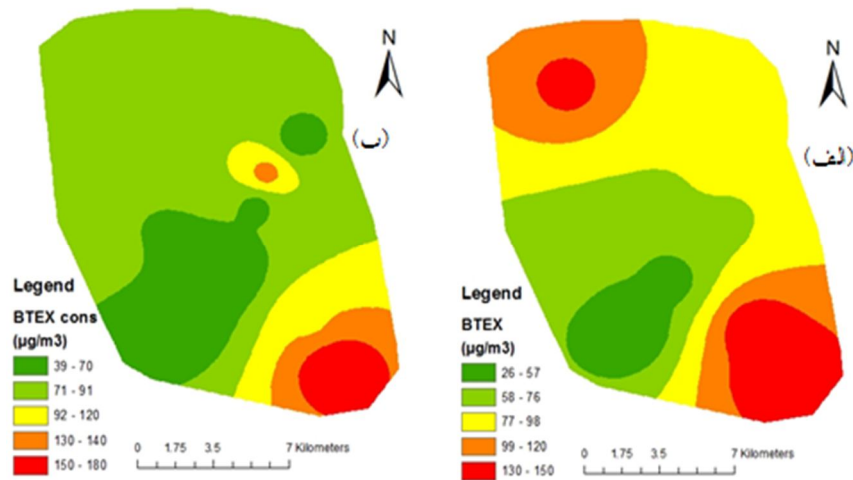
شکل‌های (۴) و (۵) نقشه‌های توزیع BTEX و OFP در هوای یزد هستند مطابق این اشکال قسمت‌های شمالی (شاهدیه)، مرکزی، شرقی و جنوبی یزد (صفائیه، بلوار کاشانی و دشتی) دارای آلودگی بالا هستند این قسمت‌ها دارای ایستگاه‌های پمپ‌بنزین بوده و خیابان‌های آن پرتراфик هستند در قسمت‌های مرکزی، شرقی و جنوبی توزیع غلظت آلاینده‌ها در ساعات اولیه صبح کم‌تر از ساعات



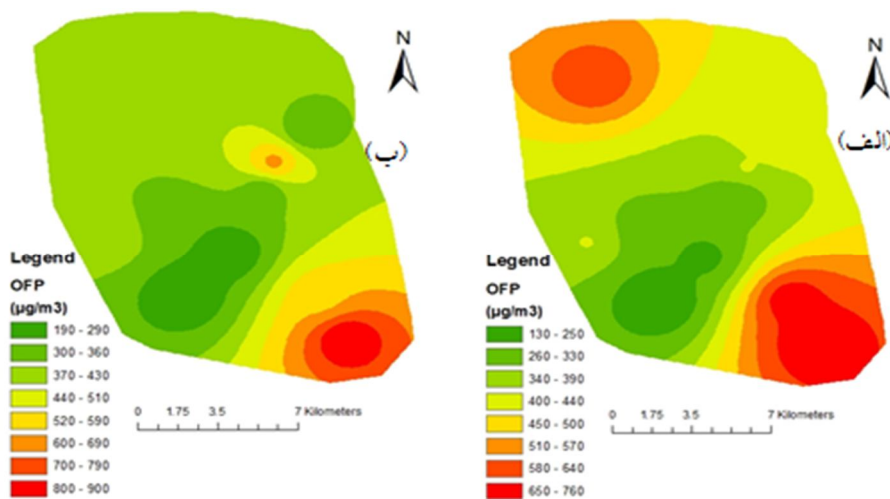
شکل (۲): میانگین غلظت BTEX و OFP در ساعات اولیه صبح و ظهر



شکل (۳): روند تغییرات BTEX و OFP در ساعات اولیه صبح و ظهر



شکل (۴): نقشه پهنه‌بندی توزیع BTEX در (الف) ساعات اولیه صبح (ب) در ساعات اولیه ظهر



شکل (۵): نقشه پهنه‌بندی توزیع OFP در (الف) ساعات اولیه صبح (ب) در ساعات اولیه ظهر

اولیه صبح هم مقادیر BTEX بالا بوده است به طوری که مطابق جدول (۱) و (۲) بیشترین و کمترین مقادیر غلظت BTEX ۵۹ تا $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ و ۱۸۰ و پتانسیل تشکیل ازن (OFP) ۱۲۵ و $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ۹۰۰ به دست است. در این نواحی چندین ایستگاه پمپ‌بنزین وجود دارد ترافیک ناشی از تردد وسایط نقلیه هم بالاست و جهت بادهای غالب از شمال به جنوب می‌باشد لذا تولید، انتشار و تجمع بنزن-تولون هوا بالاست. این روند تغییرات در نمودار شکل (۲) مشاهده می‌شود به طوری که تغییرات زمانی مقادیر BTEX در ساعات اولیه صبح و ظهر با هم مطابقت دارند و فقط در ۴ ایستگاه واقع در مرکز و جنوب یزد مغایرت نقاط پیک مشاهده می‌شود ولی تغییرات مکانی همچنان که در شکل‌های پهنه‌بندی (۳) و (۴) توضیح داده شد از یک ناحیه به ناحیه دیگر تفاوت چشمگیری داشته است و این مسئله در مطالعات شهرهای اهواز (۲۲)، تهران (۲۱)، دهلی (۴) و هنگ

بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه مقادیر BTEX در نیمه شمالی شهر یزد کم‌تر از نیمه جنوبی می‌باشد و شکل‌های (۲) و (۳) مؤید این موضوع می‌باشد. مطابق جدول (۱) بیشترین غلظت BTEX در قسمت‌های شمالی شهر ۷۰ تا $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ۱۲۰ به دست آمد محل استقرار اکثر صنایع و کارخانجات در شمال یزد می‌باشد همچنین یکی از ورودی‌های اصلی شهر نیز در این قسمت قرار گرفته است لذا در ساعات اولیه صبح حجم ترافیک در خیابان‌های منتهی به این نقاط بالا بوده و غلظت BTEX هوا نیز افزایش می‌یابد و در ساعات‌های اولیه ظهر به دلیل کاهش ترافیک غلظت BTEX هوا نیز کاهش می‌یابد (شکل ۳ و ۴).

در قسمت‌های مرکزی و جنوبی یزد بیشترین مقادیر غلظت BTEX هوا در ساعات اولیه ظهر دیده می‌شود هرچند در ساعات

گنگ (۲۴) و روستاهای شمال اسپانیا (۲۵) نیز گزارش شده است. همچنین بر اساس نتایج جدول (۳) یک همبستگی قوی بین غلظت بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن در ساعات مختلف صبح و ظهر وجود داشته است که نشانگر مشابهت در روند تغییرات زمانی بنزن و تولوئن می‌باشد و تغییرات مقادیر غلظت در نقاط مختلف همسو بوده است این همبستگی در شهرهای اهواز (۲۲) و تهران (۲۱)، هم دیده می‌شود وجود همبستگی قوی می‌تواند حاکی از منشأ مجزای انتشار بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن باشد و با توجه به میانگین نسبت تولوئن به بنزن که ۱/۳ تا ۲/۱ حاصل شده است می‌توان گفت ترافیک خیابان‌ها و انتشار آگزوز خودروها و ایستگاه‌های پمپ‌بنزین عامل اصلی تولید و انتشار بوده است آزمون آماری ANOVA اختلاف آماری معناداری بین غلظت بنزن و تولوئن در ساعات مختلف صبح و ظهر نشان نداد ($P > 0.05$) لذا منشأ انتشار از منابع مجزا بوده است.

در مطالعه‌ای که در هوای شهر تهران انجام شده غلظت هیدروکربن‌ها در قسمت‌های شمالی شهر پایین‌تر گزارش شده است و از دلایل آن وجود ارتفاعات و کوهپایه‌ای بودن این بخش‌ها عنوان شده است شمال و جنوب یزد اختلاف ارتفاع چندانی نداشته و تقریباً مسطح می‌باشد ولی ترافیک زیادی در بخش‌های مرکز و جنوبی آن حاکم است (۲۶) (۲۱).

مطالعه فضل زاده و همکاران در شهر تهران برای سنجش ساعتی BTEX نشان داد ساعت پیک تولید و انتشار بنزن و تولوئن ۸ تا ۱۰ صبح می‌باشد در این ساعات ترافیک سنگینی در شهر وجود دارد. این نتایج با نتایج قسمت‌های شمالی و صنعتی شهر یزد هم‌خوانی دارد (۲۱).

در مطالعه‌ای که در شهر اهواز انجام شده میانگین سالیانه بنزن و تولوئن $1/7$ تا $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ گزارش شده است که این مقادیر پایین‌تر از نتایج مطالعه حاضر می‌باشد از دلایل این اختلاف می‌توان به دمای هوا و تابش آفتاب در شهر اهواز اشاره نمود که موجب تخریب سریع بنزن و تولوئن شده و تشکیل محصولات فتوکاتالیستی را در پی دارد (۲۲) ولی با توجه به میانگین دمای یزد در زمان نمونه‌برداری که 20°C بوده و شرایط جوی ابری و آفتابی بود شرایط نسبتاً پایداری برای بقای بنزن و تولوئن وجود داشته است لذا مقادیر آن‌ها بالا به‌دست آمده است.

امروزه منشأ انتشار اصلی بنزن و تولوئن در هوای شهرها مخازن پخش سوخت، برخی صنایع و وسایط نقلیه می‌باشد ولی سهم ترافیک ناشی از تردد خودروها بالاست همچنین نوع سوخت نیز تأثیر زیادی در انتشار آن‌ها دارد در اکثر مطالعات انجام شده مقادیر تولوئن چندین برابر بنزن گزارش شده است از طرفی نیمه‌عمر بنزن و تولوئن در هوا به ترتیب ۲ و ۱۲ روز می‌باشد (۴) لذا امکان تجمع

بنزن در هوا بالا بوده و تولوئن با غلظت بالا می‌تواند نشانگر منشأ آلودگی تازه‌تر باشد لذا از نسبت T/B به‌عنوان اندیکاتور برای تعیین منشأ انتشار بنزن و تولوئن استفاده می‌شود. در نسبت‌های نزدیک به یک منشأ انتشار بنزن و تولوئن آگزوز خودروها بوده و نسبت‌های بالای ۳ منشأ انتشار صنایع و دیگر منابع می‌باشد (۴). در مطالعه حاضر مقادیر (T/B) ۱/۳ تا ۲/۱ محاسبه شده است در دیگر مطالعات این نسبت در شهر رم ایتالیا ۲/۸، از میر ترکیه ۱/۸ تا ۲، دهلی هند ۱ تا ۷، بانکوک تایلند ۱۰، هنگ گنگ ۷، اوزاکا ۷ و سیدنی ۴ گزارش شده است (۴) همچنین در ایران در شهر اهواز نسبت (T/B) در حدود ۱/۶ تا ۷ محاسبه شده است که با نتایج این مطالعه مغایرت دارد و دلیل آن را می‌توان در مختلف بودن شرایط جوی دو شهر و صنایع اهواز عنوان نمود (۲۲).

بر اساس جدول (۱) و (۲) محدوده غلظت X/B و X/EB به ترتیب ۱ تا ۴ و ۳ تا ۶ بوده است؛ اما میانگین این نسبت‌ها مطابق شکل (۲) در ساعات صبح و ظهر تقریباً یکسان بوده است. نسبت زایلن به بنزن (X/B) و زایلن به اتیل بنزن (X/EB) برای ارزیابی واکنش‌های فتوشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد به عبارت دیگر نسبت X/EB بیانگر عمر ترکیبات فتوشیمیایی هوا و منابع اصلی انتشار باشد در مناطق شهری هر چه این نسبت‌ها کوچک‌تر باشد نشان‌دهنده فعالیت‌های فتوشیمیایی بالا و پتانسیل بالای تشکیل ازن خواهد بود. در این مطالعه مطابق جداول (۱) و (۲) نسبت X/B در محدوده ۱ تا ۴ به دست آمد این نسبت‌ها نشانگر مقادیر بالای زایلن می‌باشد و ریسک تولید ازن هوا افزایش می‌یابد. مقادیر X/B در دهلی هند کم‌تر از ۱ گزارش شده است که دلیل آن مقادیر بالای بنزن بوده است در مقادیر کم‌تر از ۱ برای X/B امکان تولید ازن پایین خواهد بود (۴). در تحقیق حاضر مقادیر بالای X/EB ۳ تا ۶ بوده است و دلیل مقادیر بالا به ترافیک بالا و ایستگاه‌های پمپ‌بنزین نسبت داده می‌شود مقادیر متداول X/EB در حدود ۳/۶ گزارش شده است (۲۷). مطالعه میلر و همکاران در شهرهای سارینا و وینسور مقادیر X/EB را ۲/۶ تا ۳ به دست آوردند و دلیل پایین بودن نسبی این نسبت را علاوه بر فاصله از منبع و تشکیل ترکیبات فتوشیمیایی، به پخش توسط شرایط مناسب جوی و تجزیه نوری نیز نسبت داده‌اند (۲۸). همچنین آزمون آماری ANOVA اختلاف آماری معناداری بین مقادیر X/B، X/EB و B/T در ساعات صبح و عصر نشان نداد ($P > 0.05$) یعنی مقادیر تولید BTEX و منابع انتشار آن‌ها مشابه بوده است.

میانگین مقادیر OFP بر اساس ضرایب MIR به ترتیب در ساعات صبح و ظهر ۶۵۹ و $832 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ به دست آمد. زایلن با داشتن ضریب MIR حدود ۷ بالاترین OFP بین چهار ترکیب BTEX داراست (۲۳). لذا ۶۰ درصد ازن متشکله متعلق به پیش

نقاط جنوبی و مرکزی ناشی از پمپ‌های بنزین بوده است. این مطالعه نشان داد مقادیر قابل‌توجهی BTEX و پتانسیل تشکیل ازن (OFP) در هوای شهر یزد وجود دارد و در اماکن نزدیک به پمپ‌بنزین مقادیر بال‌تر می‌باشد لذا کنترل منابع انتشار آن‌ها ضروری می‌باشد. همچنین با توجه به تحلیل‌های مکانی توسط نرم‌افزار GIS و پهنه‌بندی مقادیر BTEX و پتانسیل تشکیل ازن، مرکز و جنوب شهر آلوده‌تر از شمال شهر شناسایی شد. تحلیل‌های مکانی با نرم‌افزار GIS و همبستگی آماری اسپیرمن بین بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین نشان داد روند تغییرات مکانی آلاینده‌ها بالا بوده ولی روند تغییرات زمانی پایینی داشته است. منشأ انتشار بنزن و تولوئن هم با توجه به نسبت تولوئن به بنزن (T/B)، ترافیک ناشی از تردد خودروها برآورد گردید و وجود همبستگی قوی آماری بین مقادیر بنزن و تولوئن در ساعات‌های اولیه صبح و ظهر این موضوع را تأیید نمود. با توجه به مقادیر بالای X/B و X/EB پتانسیل بالایی برای تشکیل ازن برآورد گردید که از لحاظ بهداشتی و زیست‌محیطی مخاطره‌آمیز خواهد بود.

مقادیر غلظت بنزن و تولوئن در ایستگاه‌های نزدیک به پمپ‌بنزین یزد هم بالاتر از محدوده مجاز (0.5 mg/m^3) به دست آمد لذا کیفیت سوخت و ایستگاه‌های پخش آن، انواع خودروها و ترافیک شهر نیاز به مدیریت و تجدیدنظر در سال‌های آتی خواهد داشت.

تشکر و قدردانی

این طرح مصوب مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط‌زیست یزد به شماره ۴۴۶۳ بوده که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی یزد انجام شده است. نویسندگان مقاله از همکاری مسئولین محترم قدردانی می‌نمایند.

ساز زایلین بوده و ۳۰ درصد آن متعلق به تولوئن می‌باشد (۲۹). مطالعه انجام شده در شهر بوسای ترکیه نشان داد بیش از ۷۰ درصد پتانسیل تشکیل ازن متعلق به زایلین و تولوئن بوده و OFP کل در این شهر ۴۸۰ تا ۷۴۰ نانوگرم محاسبه گردید (۳۰). در بانکوک تایلند OFP در مناطق نزدیک خیابان $930 \mu\text{g/m}^3$ گزارش شده است (۳۱) که مشابه مطالعه حاضر می‌باشد؛ اما با توجه به تغییرات اقلیم، جمعیت، نسبت VOCs و مقادیر NOx سال‌به‌سال متغیر می‌باشد و با توجه به امکان افزایش مواجهه افراد با اوزن هوا موارد مراجعه به بیمارستان، ناخوشی و مرگ‌ومیر افزایش می‌یابد و حتی موارد منجر به تنگی نفس، خس خس سینه، سرفه، سوزش گلو، درد گلو و التهاب مجاری تنفسی آ‌ر عوارض از عوارض تماس با ازن می‌باشد (۳۲). همچنین با توجه به نتایج این مطالعه مقادیر OFP بیشتر محدوده مجاز یک‌ساعته آن ($100 > O^3 \mu\text{g/m}^3$) و دیگر کشورهای آسیایی برآورد می‌گردد لذا کنترل عول تولیدکننده آن ضروری خواهد بود (۱۰).

با توجه به جداول (۱ و ۲) که غلظت BTEX را در دو ایستگاه در ساعات صبح و ظهر در ایستگاه‌های با فاصله ۱۵۰ متر از پمپ بنزن نشان می‌دهد مقادیر غلظت‌ها بسیار بالا می‌باشد و مقادیر این انتشارات در ساعات اولیه ظهر بیشتر به‌دست آمده که نشان‌دهنده فعالیت بیشتر آن‌ها در آن ساعات بوده است. در مطالعات مشابهی که در امریکا، فنلاند و شهرهای یزد و شهرضا انجام شده است غلظت BTEX در ایستگاه‌های پمپ‌بنزین بالای 0.5 mg/m^3 گزارش شده است (۱۱) لذا این ایستگاه‌ها پتانسیل بالایی برای آلودگی هوای شهر دارا هستند. همچنین با عنایت به شکل (۱) محل جغرافیایی این دو ایستگاه در جنوب یزد بوده و با افزایش فاصله غلظت BTEX هوا کاهش یافته است این مطلب در نقشه‌های پهنه‌بندی (شکل ۴ و ۵) نمایان است لذا بخشی از آلودگی هوا در

References:

1. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmos environ 2000;34(12): 2063-101.
2. Parra M, Elustondo D, Bermejo R, Santamaria J. Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO2) in a medium size city in Northern Spain. Sci Total Environ 2009;407(3): 999-1009.
3. Mokhtari M, Miri M, Mohammadi A, Khorsandi H, Hajizadeh Y, Abdolahnejad A. Assessment of Air Quality Index and Health Impact of PM10, PM2.5 and SO2 in Yazd, Iran. J Mazandaran Univ Med Sci 2015;25(131): 14-23.
4. Hoque RR, Khillare P, Agarwal T, Shridhar V, Balachandran S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. Sci Total Environ 2008;392(1): 30-40.
5. Lee S, Chiu M, Ho K, Zou S, Wang X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. Chemosphere 2002;48(3): 375-82.
6. Tsai W, Chan L, Blake D, Chu K-W. Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South

- China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai. *Atmos Chem Phys* 2006;6(11): 3281-8.
7. Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, Petricca M, Ventrone I. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmos Environ* 1997;31(4): 557-66.
 8. Krzyzanowski M, Cohen A. Update of WHO air quality guidelines. *Air Qual Atmos Health* 2008;1(1): 7-13.
 9. Lan TTN, Binh NTT. Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. *Sci Total Environ* 2012;441: 248-57.
 10. CAI-Asia. (Clean Air Initiative for Asian Cities Centre). Ambient Air Quality Standards in Asia. Survey Report. http://cleanairinitiative.org/portal/system/files/AQ_Standards_Report_Draft_2_Dec_FINAL.pdf 2009. November. 2009.
 11. Mosaddegh MM, Tahmasebi N, Barkhordari FA, Fallahzadeh H, Esmaielian S, Soltanizadeh K. The investigation of exposure to benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) with Solid Phase Microextraction Method in gas station in Yazd province. *Iran South Med J* 2014; 16 (6): 419-427.
 12. Esmaelnejad F, Hajizadeh Y, Pourzamani H, Amin M. Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013. *Int J Env Health Eng* 2015;4(1): 17.
 13. Carter WP. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air Waste* 1994;44(7): 881-99.
 14. Derwent R, Jenkin M, Saunders S. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmos Environ* 1996;30(2): 181-99.
 15. Alghamdi M, Khoder M, Abdelmaksoud A, Harrison R, Hussein T, Lihavainen H, et al. Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia. *Air Qual Atmos Health* 2014;7(4): 467-80.
 16. Fanizza C, Manigrasso M, Incoronato F, Schiro R, Avino P. Temporal trend and ozone formation potential of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference*; 2011.
 17. Majumdar D, Mukherjee A, Sen S. BTEX in ambient air of a Metropolitan City. *J Environ Protec* 2011;2(01): 11.
 18. Wang F, Costabile F, Liu F, Hong W, Fang D, Allegrini I. Ambient BTX measurements in Suzhou, China. *Environ monitor assess* 2010;168(1-4): 21-31.
 19. Colls JJ, Micallef A. Towards better human exposure estimates for setting of air quality standards. *Atmos Environ* 1997;31(24): 4253-4.
 20. Kerbachi R, Boughedaoui M, Bounoua L, Keddami M. Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. *Atmos Environ* 2006;40(21): 3995-4003.
 21. Fazlzadeh Davil M RR, Zarei A, Feizizadeh M, Mahdavi M, Mohammadi AA, Eskandari D, A Survey of 24 Hour Variations of BTEX Concentration in the Ambient Air of Tehran. *J Babol Uni Med Sci* 2011;14(1): 50-5.
 22. Rad HD, Babaei AA, Goudarzi G, Angali KA, Ramezani Z, Mohammadi MM. Levels and sources of BTEX in ambient air of Ahvaz metropolitan city. *Air Qual Atmos Health* 2014;7(4): 515-24.
 23. Carter WP. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. *California Air Resources Board Contract*. 2009: 07-339.

24. Ho KF, Lee SC, Guo H, Tsai WY. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Sci Total Environ* 2004;322(1-3): 155-66.
25. Parra MA, González L, Elustondo D, Garrigó J, Bermejo R, Santamaría JM. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Sci Total Environ* 2006;370(1): 157-67.
26. Eisaei HR, Dehrashid A, Shaho S, Khani MR, Hashemi SM. Assessment and control of VOCs emitted from gas stations in Tehran, Iran. *Pollution* 2015;1(4): 363-71.
27. Nelson P, Quigley S. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmos Environ* 1983;17(3): 659-62.
28. Miller L, Xu X, Wheeler A, Atari DO, Grgicak-Mannion A, Luginaah I. Spatial variability and application of ratios between BTEX in two Canadian cities. *Sci World J* 2011;11: 2536-49.
29. Na K, Moon K-C, Kim YP. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. *Atmos Environ* 2005;39(30): 5517-24.
30. Civan MY, Kuntasal ÖO, Tuncel G. Contribution of VOCs to ozone formation in Bursa atmosphere. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* 2012;2(1): 34-40.
31. Tunsaringkarn T, Prueksasit T, Morknoy D, Semathong S, Rungsiyothin A, Zapaung K. Ambient air's volatile organic compounds and potential ozone formation in the urban area, Bangkok, Thailand. *J Environ Occup Sci* 2014;3(3): 131.
32. US EPA. Health and environmental effects of ozone layer depletion 2011. Available from: <http://www.epa.gov/ozone/science/effects/>. [Last accessed on 2014 Mar 12].

A SURVEY ON VARIATIONS OF BTEX AND OZONE FORMATION POTENTIAL IN YAZD CITY AND MAPPING WITH GIS

Amir Mohammadi^{1*}, Mehdi Mokhtari², Mohammad Miri³, Ali Abdollahnejad⁴, Sepideh Nemati⁵

Received: 25 May, 2016; Accepted: 22 Aug, 2016

Abstract

Background & Aims: Today use of unleaded gasoline is increasing in the world which contains abundant amount of aromatic organic carcinogenic compounds. This study aims to monitor the temporal and spatial concentration of BTEX volatile organic compounds and ozone formation potential (OFP) in the air of Yazd city.

Materials & Methods: This research was carried out at different hours of the morning and evening in the early fall of 2015. Sampling and measurement of benzene - toluene was done according to 1501 NIOSH guidelines using active sampling and GC-FID. GIS software was used for zoning.

Results: The mean concentration of BTEX in the early morning hours was 130 and 659 ($\mu\text{g} / \text{m}^3$) and late in the morning was 159 and 830 ($\mu\text{g} / \text{m}^3$), respectively, which indicates an increase in emissions in the last hour's morning. Also, Toluene to benzene ratio (T / B) obtained 1.3 to 2.1 and 1.2 to 3, which represents benzene and toluene emissions caused by traffic. T/B, xylene to benzene (X/B) and xylene to ethyl benzene (X/EB) Ratio ranges were obtained 1.2 to 2.1, 1 to 4 and 2 to 6.

Conclusion: In this study, spatial analysis by GIS software showed the center and south parts of Yazd more polluted than the north part. Also, spatial variations of BTEX and OFP concentrations were more, but the temporal trend obtained less values and Spearman good correlation ($0.01 > P$ and $0.89 < r$) between BTEX values in the early hours of morning and evening confirmed trend of temporal and spatial. Also the street traffic and exhaust emissions from cars and gas stations were identified as the main cause of BTEX emissions.

Keywords: Air Pollution, Aromatic hydrocarbon, BTEX, Photocatalyst O^3 , Carcinogen

Address: Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Tel: +98 9141860599

Email: mohammadiurm@gmail.com

SOURCE: URMIA MED J 2016; 27(8): 660 ISSN: 1027-3727

¹ Ph.D Candidate, Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran (Corresponding Author)

² Assistant Professor, Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

³ Ph.D Candidate, Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

⁴ Ph.D Candidate, Environmental Science and Technology Research Center, School of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

⁵ MSc, Department of Environmental Health, School of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran