

Morphological and Mineralogical Study of PM_{2.5} Particles in the Air of Tehran, Relying on the Analysis of EDX-SEM Images and XRD Analysis

Arfaenia H¹, Hoseini M², Ranjbar Vakilabadi D³, Alamolhoda A⁴, Banafsheh Afshar S⁵, Kermani M*⁶

1. PhD student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

4. Institutes of Water and Energy, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

5. M.Sc student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* *Corresponding author:* Tel.: +982188779118 Fax: +982188622707 E-mail: Majidkermani@yahoo.com

Received: Jun 30, 2014 Accepted: Dec 31, 2015

ABSTRACT

Background & Objectives: In addition to determining the chemical characteristics of particles in the air of cities, investigating the physical properties and their role in environmental pollution is also important. So the aim of this study is the investigation of morphological and mineralogical of PM_{2.5} particles in the air of Tehran, relying on the analysis of EDX-SEM images and XRD analysis.

Methods: In this study, samples of PM_{2.5} particles in the air of Tehran Sina Hospital area were collected by from OMNITM Ambient Air Sampler with PTFE filter with a diameter of 47 mm. Evaluation the mineralogical composition, size, and size percentage frequency and Finally, to determine the shape of particles XRD analysis and EDX-SEM images were used.

Results: The results of EDX-SEM images analysis showed that the most important elements in PM_{2.5} particles are oxygen (07.43-32.39%), calcium (49.7- 48.5%), aluminum (72. 5-32. 5%), iron (42.3- 21.3%), magnesium (79.1-19.1%), potassium (57.1-5.1%), zinc (48.1- 28.1%), and some particulates, sulfur (61.4%), sodium (66.0-51.0%), fluorine (61.0%) and titanium (53.0%) have also been found. XRD results showed that the mineral constituent of the samples studied, are mostly in the fourth phase of the mineral core containing carbonate (mostly calcite), clay (Askm Tate and Kahn Ditte), silicates (mainly quartz) and Philo silicates (mainly kaolinite). Minor phases include minerals such as muscovite, illite, calcite and Palygurskyt.

Conclusion: These elements are defined and identified as components originating from the Earth's crust and human activities have no large role in the production and release of these elements. In most particulate matter, carbon element has also been detected in some particles, although the carbon could not be identified. The high percentage of carbon in some aerosol of this element is to indicate the origin of fossil fuels. Comparing the results of XRD and SEM-EDX analysis, it showed that these results are well proved.

Keywords: Morphology; Mineralogy; SEM-EDX; XRD; PM_{2.5}; Tehran.

بررسی ریخت شناسی و کانی شناختی ذرات $PM_{2.5}$ در هوای منطقه دوازده شهر تهران با تکیه بر تصاویر آنالیزی SEM - EDX و آنالیزهای XRD

حسین ارفعی نیا^{۱*}، محمد حسینی^۲، داریوش رنجبر وکیل آبادی^۳، علی اصغر اعلم الهدی^۴، سارا بنفشه افشان^۵، مجید کرمانی^۶

۱. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران ۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران ۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران ۴. مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران ۵. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران ۶. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۸۸۷۷۹۱۱۸، فکس: ۰۲۱-۸۸۶۲۲۷۰۷، ایمیل: Majidkermani@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: در بررسی ذرات معلق هوا علاوه بر شاخص‌های شیمیایی، ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها نیز در آلودگی محیط زیست اهمیت ویژه ای دارد. لذا هدف این مطالعه، ترکیب ریخت شناسی و کانی شناختی ذرات $PM_{2.5}$ در هوای منطقه دوازده شهر تهران با تکیه بر تصاویر آنالیزی SEM - EDX و آنالیزهای XRD می‌باشد.

روش کار: در مطالعه حاضر نمونه‌های ذرات $PM_{2.5}$ از هوای محدوده بیمارستان سینای تهران توسط $frmOMNI^{TM}$ Ambient Air Sampler جمع آوری شد. بررسی ترکیب کانی شناسی، اندازه و درصد فراوانی با اندازه مشخص و در نهایت تعیین شکل ذرات توسط آنالیزهای XRD و تصاویر آنالیزی SEM-EDX انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج آنالیز SEM-EDX نشان دادند که عمده ترین عناصر در ذرات $PM_{2.5}$ به ترتیب اکسیژن (۴۳/۰۷-۳۹/۳۲٪)، کلسیم (۷/۴۹-۵/۴۸٪)، آلومینیوم (۵/۷۲-۵/۳۲٪)، آهن (۳/۴۲-۳/۲۱٪)، منیزیم (۱/۷۹-۱/۱۹٪)، پتاسیم (۱/۵۷-۱/۵٪)، روی (۱/۲۸-۱/۴۸٪) بوده و در برخی ذرات سولفور (۴/۶۱٪)، سدیم (۰/۶۶-۰/۵۱٪)، فلئوئور (۰/۶۱٪) و تیتانیوم (۰/۵۳٪) نیز یافت شده اند. نتایج XRD نیز نشان داد که کانی‌های اصلی این ذرات بیشتر در ۴ فاز کانیایی شامل کربنات (بیشتر کلسیت)، رسی (اسکمتیت)، سیلیکات (کوارتز) و فیلوسیلیکات (کائولینیت) قرار می‌گیرند. فازهای فرعی نیز شامل کانی‌هایی همچون موسکوویت، ایلیت، کلسیت و پولی گورسیت می‌باشد.

نتیجه گیری: این عناصر بعنوان عناصری با منشا پوسته زمینی شناسایی می‌شوند و فعالیت‌های انسانی نقش زیادی در تولید و انتشار این عناصر ندارند. در اکثر ذرات معلق، عنصر کربن نیز شناسایی شده است که درصد بالای کربن در برخی ذرات معلق نشاندهنده احتراق سوخت‌های فسیلی می‌باشد. با مقایسه نتایج XRD با نتایج حاصل از آنالیزهای SEM-EDX مشاهده شد که این نتایج با هم همخوانی و مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: ریخت شناسی، کانی شناسی، SEM-EDX، XRD، ذرات معلق $PM_{2.5}$ ، تهران

دریافت: ۹۳/۴/۹ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۰

مقدمه

(WHO) برآورد نموده است که هزینه سالیانه صرف شده برای بخش سلامتی و بهداشت ناشی از آلودگی هوا در اتریش، فرانسه و سوئیس حدود ۳۰ میلیارد پوند بوده و معادل شش درصد از کل مرگ و میر است. تنها در ایالات متحده آمریکا هزینه

تحقیقات علمی انجام گرفته نشان داده است که مواجهه با ذرات معلق هوا بخصوص ذرات ریز ($PM_{2.5}$) با بیماری‌های قلبی و عروقی و تنفسی مرتبط می‌باشد (۱-۳). سازمان بهداشت جهانی

بهداشتی سالیانه غلظت بالای ذرات ۲۳ میلیارد پوند برآورد شده است (۴). تحقیقات علمی انجام گرفته طی دو دهه اخیر نشان داده است که ذرات معلق از آلاینده‌های اصلی از دیدگاه مخاطرات بهداشت عمومی و سلامتی می‌باشند. تحقیقی که توسط سازمان بهداشت جهانی در برلین، کپنهاگ و رم صورت گرفت نشان داد که افزایش غلظت ذرات PM_{10} خطر مرگ تنفسی در بچه‌های زیر یکسال را افزایش داده، بر عملکرد شش‌ها اثر گذاشته و آسم را تشدید و باعث بروز علائم تنفسی دیگر مثل سرفه و برونشیت در بچه‌ها شد (۵). طبق گزارشات سازمان بهداشت جهانی (WHO) سالانه حدود ۸-۴ درصد مرگ و میر دنیا ناشی از آلودگی هوا و تنفس ذرات معلق بخصوص ذرات با قطر آئرودینامیکی کوچکتر یا مساوی $2.5/5$ میکرون می‌باشد (۸-۶). تعدادی از مطالعات افزایش سرطان ریه را به تماس با $PM_{2.5}$ و PM_{10} مرتبط می‌دانند (۹، ۱۰)، درحالی‌که برخی مطالعات دیگر افزایش بیماری‌های تنفسی را به $PM_{2.5}$ و سولفات ربط می‌دهند (۱۴-۱۱). ماهیت ذرات معلق ممکن است آلی، غیر آلی و یا ترکیبی از این دو باشد. مهمترین گروه در بخش غیر آلی ذرات معلق، فلزات سنگین و دیگر عناصر سمی هستند که بیشترین ملاحظات را به خود جلب کرده‌اند. برخی از این عناصر مثل آرسنیک، سرب، کادمیوم، جیوه، روی، مس، نیکل و کروم بدلیل سمیت خود، برخی دیگر مثل آهن، کلسیم، باریوم و منگنز به دلیل وجود آنها در پوسته زمین مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۵). علاوه بر تعیین شاخص‌های شیمیایی ذرات، بررسی ویژگی‌های فیزیکی و نقش آنها در آلودگی محیط زیست نیز اهمیت دارد. امروزه این دو پارامتر به عنوان اساس بررسی به موازات یکدیگر مورد بررسی قرار می‌گیرند، به طوری که یکی از آنها می‌تواند کامل‌کننده دیگری و نشان‌دهنده ارتباط نزدیک اجزا و ترکیب شیمیایی ذرات باشد (۱۶). به طور کلی آلودگی ناشی از ذرات را از دو بعد

می‌توان مورد بررسی قرار داد: بعد اول بررسی ترکیب شیمیایی ذرات شامل فلزات سنگین به‌خصوص شامل ترکیبات سرب و کادمیوم؛ و بعد دوم شامل اجزای فیزیکی و ریخت‌شناختی موجود در ذرات معلق می‌باشند (۱۷). شهر تهران با جمعیتی بیش از ۱۲ میلیون نفر در روز و حدود ۹ میلیون نفر در شب یکی از شهرهای آلوده از نظر آلودگی هوا می‌باشد (۱۸). عامل اصلی آلودگی هوا در شهر تهران، انتشارات حاصل از وسایل نقلیه می‌باشد. بر اساس مطالعات انجام شده حدود $83/2$ درصد ذرات معلق تولیدی در شهر تهران در سال ۲۰۰۲ ناشی از منابع متحرک بوده است (۱۹). علاوه بر وسایل نقلیه، شرایط توپوگرافی (کوه‌های شمالی و شرقی) و عوامل اقلیمی (وارونگی دمایی متناوب) سبب تشدید آلودگی هوا در این کلانشهر گردیده است. ارتفاع بالای شهر تهران از سطح دریا نیز سبب احتراق ناقص سوخت و یا به عبارتی راندمان پایین احتراق می‌گردد. میزان کل آلاینده‌های هوای شهر تهران در سال ۲۰۰۲ حدود ۱۹۰۰۷۹۹ تن برآورد گردیده است (۱۹). طبق گزارش‌های شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران در اکثر روزهای سال آلاینده مسئول هوای شهر تهران ذرات معلق بوده است. با توجه به اینکه هر کدام از این ذرات می‌توانند حامل آلاینده‌های دیگر به خصوص ترکیبات شیمیایی باشند، و یا خود با کانی‌شناختی و یا ریخت‌شناسی ویژه‌ای می‌توانند یک آلاینده خطرناک باشند، لزوم بررسی این ذرات از نظر اندازه، شکل و ترکیب کانی‌شناسی کاملاً احساس می‌شود. لذا با توجه به موارد ذکر شده، هدف این مطالعه بررسی ترکیب کانی‌شناسی، اندازه و درصد فراوانی با اندازه مشخص و در نهایت شکل ذرات $PM_{2.5}$ در هوای منطقه دوازده شهر تهران با تکیه بر آنالیزهای XRD و تصاویر آنالیزی EDX-SEM بود.

روش کار

روش نمونه برداری

نمونه برداری مطالعه حاضر در هوای محدوده منطقه دوازده شهر تهران صورت گرفت. جهت نمونه برداری از ذرات $PM_{2.5}$ از دستگاه نمونه برداری OMNItm Ambient Air Sampler و فیلتر PTFE با قطر ۴۷ میلی متر استفاده شد (۱۸). فیلترها قبل از نمونه برداری با ترازوی مدل Sartoris 2004 MP وزن شده و بعد درون فیلتر هولدر دستگاه قرار گرفته و در پشت بام ساختمان نگهبانی بیمارستان سینا این شهر در ارتفاع ۵-۸ متری از سطح زمین نصب شد. این محل نمونه برداری در یکی از مناطق مرکزی شهر و با تراکم بالای رفت و آمد مردم و ترافیک شهری بین دو میدان بزرگ شهر (میدان امام خمینی و میدان حسن آباد) با مراکز اداری و تجاری زیاد قرار گرفته است (اطلاعات تکمیلی در شکل ۱ آمده است). بر اساس رهنمود سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و امکانات در دسترس نمونه برداری در این تحقیق هر ۳ روز یکبار و دوره نمونه برداری از ابتدا تا انتهای فصل بهار سال ۱۳۹۲ بود که در پایان ۳۱ روز نمونه برداری انجام گرفت (۲۰). مدت زمان

نمونه برداری ۲۴ ساعت (از ۸ صبح تا ۸ صبح فردا) بود و حجم هوای عبوری در این مدت ۷۲۰۰ لیتر بر دقیقه بود که در این مدت نمونه های ذرات با دبی ۵ لیتر بر دقیقه بر روی فیلترهای PTFE جمع آوری شدند. فیلترهای حاوی ذرات بلافاصله بعد از اتمام مدت زمان نمونه برداری درون پلیت هایی قرار گرفتند، داخل این پلیت ها با فویل های آلومینیومی پوشانده شده بود که بمدت ۲ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته و هر گونه آلاینده آن از بین رفته بود. اطراف پلیت نیز با همان فویل آلومینیومی پوشانیده می شد تا از تابش هر گونه نور بداخل آن و تجزیه ذرات جلوگیری شود (۱۸). پس از آن پلیت ها شماره گذاری شده و در کنار یخ به آزمایشگاه حمل شده و نمونه ها تا زمان آنالیزهای XRD و دیگر آنالیزهای مورد نیاز آن ها درون فریزر در دمای ۲۰- درجه سانتی گراد قرار می گرفت. قابل ذکر است که در این مطالعه داده های درجه حرارت و رطوبت نسبی هوای آزاد توسط سنسورهای تجهیزات نمونه برداری و پایش ذرات معلق گردآوری و جهت کنترل توزین نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱. نقشه محل نمونه برداری

شکل شناسی و کانی شناسی ذرات

از نمونه های جمع آوری شده بر روی فیلترهای PTFE جهت تعیین شکل شناسی (اندازه هر ذره)

و آنالیز عنصری از SEM-EDX^۱ استفاده گردید. SEM به منظور تعیین اندازه، فراوانی و در نهایت

^۱ Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-Ray Analyzer

ریخت شناسی ذرات نمونه برداری شده استفاده شد. در این روش، در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک پرتو الکترونی به نمونه تابیده می‌شود، برخورد الکترون با ماده شامل ساز و کارهای مختلفی می‌باشد که از مهمترین آنها می‌توان به برخورد و تولید الکترون ثانویه، پس‌پراکندگی و پیش‌پراکندگی، تولید اشعه ایکس اشاره کرد. باتوجه به ساز و کارهای موجود تحلیل نتایج هر یک از آنها، داده‌هایی در مورد شکل و اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی (آنالیز عنصری) ماده بدست می‌آید. معمولاً الکترون‌ها بین ۳۰-۱ کیلو الکترون ولت شتاب داده می‌شوند، سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده پرتوی الکترونی را کوچک می‌کند تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدود ۱۰-۲ نانومتر گردد. با این روش می‌توان تصاویری با بزرگنمایی 10^5 - 10^6 برابر و همچنین شناسایی مشخصات شیمیایی و اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه را بدست آورد. هرگاه الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کند، موجب تولید اشعه ایکس موجود در نمونه می‌شوند. به همین علت میکروسکوپ‌های الکترونی بطور فزاینده‌ای برای میکروآنالیز استفاده می‌شوند. از آنجا که با روش‌های معمولی شیمیایی و طیف‌نگاری نمی‌توان آنالیزی بر روی قسمت بسیار کوچکی از ماده انجام داد، میکروآنالیز توسط میکروسکوپ الکترونی بصورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع مواد جامد در آمده است. اندازه‌گیری طول موج (انرژی) هر پرتوی X مشخصه منتشرشده، امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را فراهم می‌سازد. اندازه‌گیری هر نمونه پرتو X منتشرشده در هر ثانیه، تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه یا انجام آنالیز کمی را فراهم می‌سازد (۲۲،۲۱).

الکترونی برقرار گردد. نمونه‌های ریز نظیر پودرها (گرد و غبار) باید بر روی فیلم هادی پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقیمانده باشد (بیشتر مواد از بلورهایی با ساختمان متقارن تشکیل شده‌اند و ترتیب قرار گرفتن اتم‌ها و مولکول‌ها نقش بزرگی را در بوجود آوردن مواد ایفا می‌کند. با تاباندن پرتو ایکس به یک نمونه از طریق دستگاه XRD^2 (تفریق پرتو X) می‌توان دیاگرام تفرق یک بلور را که از انعکاس پرتو ایکس در برخورد با ساختمان بلوری نمونه بدست می‌آید، بر روی یک فیلم عکاسی، کاغذ و یا مانیتور بصورت نمودار ثبت کرد. از آنجایی که نمودار تفرق نور یک بلور عامل مشخص‌کننده هر ماده می‌باشد. می‌تواند اطلاعات جامعی را در مورد ساختمان بلوری جسم و تشخیص آن بدست بدهد. الکترون‌ها و نوترون‌ها نیز خواص موجی دارند که طول موج آنها به انرژی آنها بستگی دارد. علاوه بر این هر یک از این روش‌ها خصوصیات متفاوتی دارند، مثلاً عمق نفوذ این سه روش در ماده به ترتیب زیر می‌باشد. نوترون بیشتر از اشعه ایکس و اشعه ایکس بیشتر از الکترون می‌باشد. این روش‌ها شامل موارد XRD و XRF^3 می‌باشد (۲۳،۲۱). روش XRD به منظور تعیین ترکیب کانی شناسی ذرات در نمونه‌های جمع‌آوری شده در دو فاز اصلی و کمیاب مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

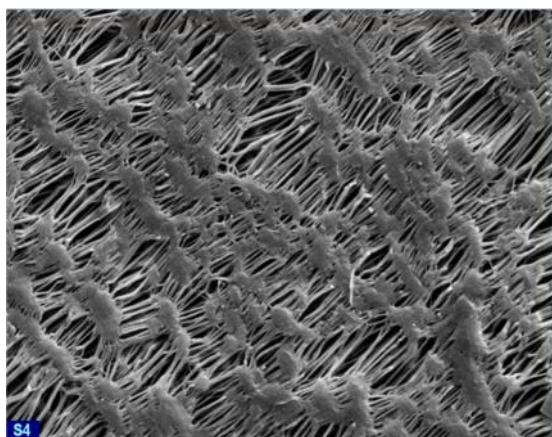
تعیین شکل و اجزاء شیمیایی ذرات با SEM-EDX
بررسی میکروسکوپ الکترونی ذرات کمک شایانی به تعیین اندازه واقعی ذرات، شکل ذرات، انبوه‌های مختلف موجود در ذرات و در نهایت ترکیب شیمیایی و خاستگاه ذرات می‌کند. در بررسی‌های SEM

آماده سازی نمونه‌ها جهت میکروسکوپ الکترونی
مواد غیرهادی با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. باید بین نمونه و پایه اتصال

² X-Ray Diffraction

³ X-Ray Fluorescence

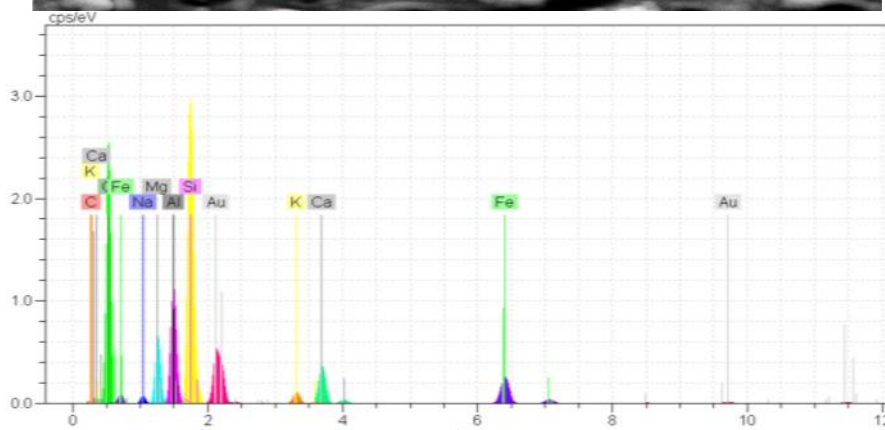
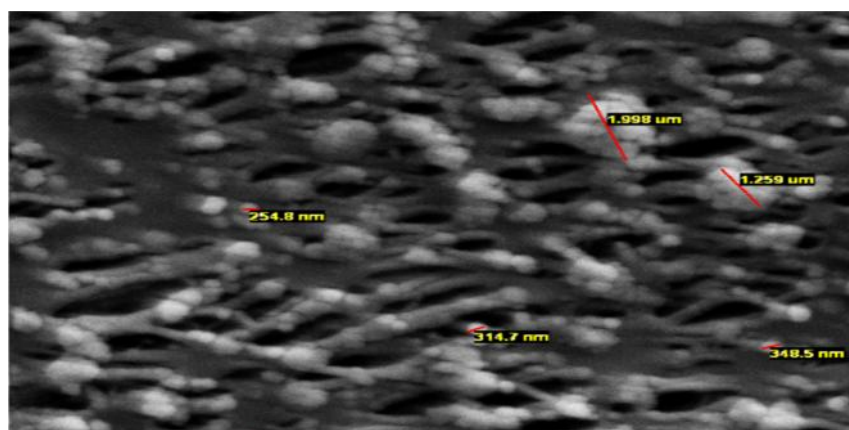
تاریخ‌های ۱۳۹۲/۲/۲۴ و ۱۳۹۲/۳/۲۹ به همراه نتایج آنالیزهای انجام شده، نمایش داده شده است.



شکل ۲. تصویر SEM مربوط به فیلتر PTFE شاهد (قبل از نمونه برداری)

ریخت شناسی ذرات تا حدود بسیار زیادی نشان‌دهنده نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده ذرات است (۲۴). البته اگر روش SEM همراه با میکروآنالیزر (EDX) باشد، بخوبی ترکیب شیمیایی هر ذره علاوه بر شکل و انبوه‌های آن قابل اندازه‌گیری می‌باشد که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۲ تصویر SEM از فیلتر PTFE خالی (قبل از نمونه برداری) مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه در نمونه شاهد هیچگونه ذره‌ای وجود ندارد، لذا آنالیزی بر روی آن انجام نشده و صرفاً تصویربرداری شده است.

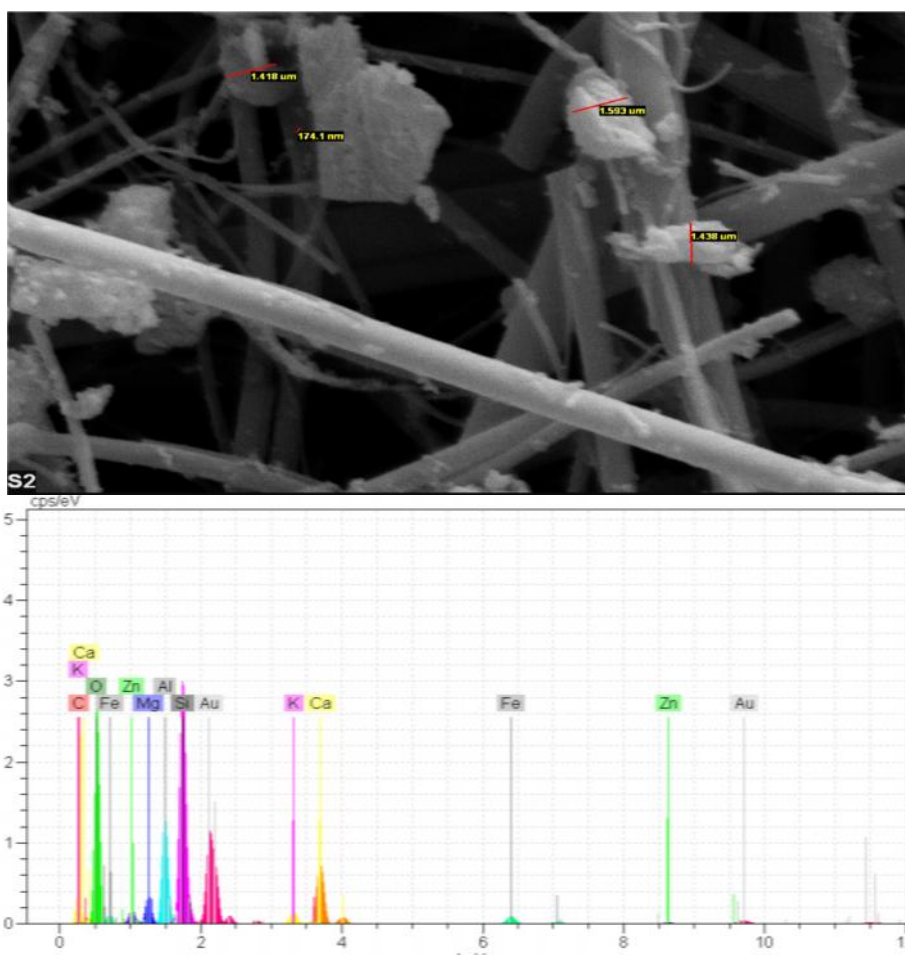
در اشکال ۳ و ۴ تصویر SEM-EDX نمونه‌های ذرات جمع‌آوری شده بر روی فیلترهای PTFE حاوی ذرات $PM_{2.5}$ از نمونه جمع‌آوری شده در



شکل ۳. تصویر SEM-EDX مربوط به فیلتر PTFE حاوی ذرات $PM_{2.5}$ به همراه نتایج آنالیزهای انجام شده از نمونه جمع‌آوری شده در تاریخ ۱۳۹۲/۲/۲۴

جدول ۱. نتایج مربوط به آنالیز SEM-EDX مربوط به فیلتر PTFE حاوی ذرات PM_{2.5} از نمونه جمع آوری شده در تاریخ ۱۳۹۲/۲/۲۴

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	K series	1.99	1.21	1.71
Oxygen	K series	43.07	35.00	57.43
Fluorine	K series	0.61	0.54	0.67
Sodium	K series	0.66	0.69	0.73
Magnesium	K series	1.19	1.80	1.97
Aluminum	K series	5.32	4.74	5.34
Silicon	K series	11.23	13.30	12.52
Sulfur	K series	4.61	3.01	6.61
Potassium	K series	1.57	1.51	1.03
Calcium	K series	5.48	7.00	8.87
Titanium	K series	0.53	0.51	0.43
Iron	K series	3.41	3.23	2.50
Zinc	K series	1.48	1.29	1.61
Gold	M series	13.83	12.71	1.94
Total: 93.29 %				



شکل ۲. تصویر SEM-EDX مربوط به فیلتر PTFE حاوی ذرات PM_{2.5} به همراه نتایج آنالیزهای انجام شده از نمونه جمع آوری شده در تاریخ

جدول ۲. نتایج مربوط به آنالیز SEM-EDX مربوط به فیلتر PTFE حاوی ذرات $PM_{2.5}$ از نمونه جمع آوری شده در تاریخ ۱۳۹۲/۱/۳۱

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	K series	1.51	1.43	1.47
Oxygen	K series	39.32	39.29	58.02
Sodium	K series	0.51	0.69	0.63
Magnesium	K series	1.79	1.54	3.97
Aluminum	K series	5.72	6.74	6.66
Silicon	K series	14.23	15.30	17.52
Potassium	K series	1.50	1.51	1.03
Calcium	K series	7.49	8.52	4.67
Iron	K series	3.21	5.23	2.50
Zinc	K series	1.28	2.29	0.53
Gold	M series	12.21	10.41	2.98
Total: 97.43 %				

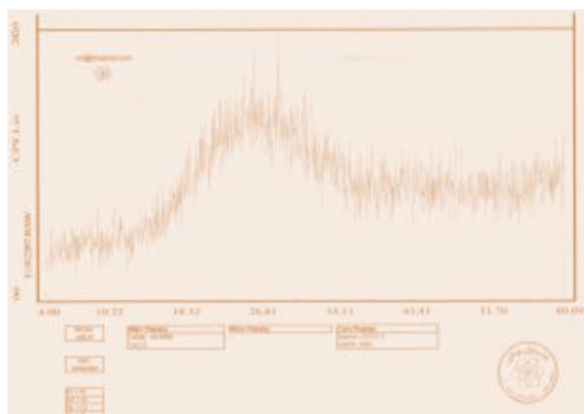
است. شکل‌های ۳ و ۴ همچنین اندازه ذرات جمع آوری شده را با اعداد زرد رنگ نشان می‌دهد و همچنان که مشاهده می‌شود تمامی ذرات جمع آوری شده زیر ۲/۵ میکرون می‌باشند.

بررسی‌های پراش پرتو ایکس (XRD)

نتایج حاصل از بررسی‌های XRD در جدول ۱ و شکل ۵ آورده شده است.

همانگونه که در شکل‌های ۳ و ۴ و جداول ۱ و ۲ مشاهده می‌شود عمده‌ترین عناصر موجود در ذرات $PM_{2.5}$ به ترتیب اکسیژن (۴۳/۰۷-۳۹/۳۲٪)، کلسیم (۷/۴۹-۵/۴۸٪)، آلومینیوم (۵/۷۲-۵/۳۲٪)، آهن (۳/۴۲-۳/۲۱٪)، منیزیم (۱/۷۹-۱/۱۹٪)، پتاسیم (۱/۵۷-۱/۵٪)، روی (۱/۴۸-۱/۲۸٪) بوده و در برخی ذرات سولفور (۴/۶۱٪)، سدیم (۰/۶۶-۰/۵۱٪)، فلئور (۰/۶۱٪) و تیتانیوم (۰/۵۳٪) نیز یافت شده





شکل ۵. نتایج حاصل از بررسی‌های XRD نمونه‌های ذرات

جدول ۳. کانی‌های تشکیل دهنده نمونه‌های ذرات PM_{2.5} حاصل از آنالیز XRD

ردیف نمونه	فازهای اصلی	فازهای فرعی	فازهای کمیاب
۱	کلسیت، کواتز	موسکویت، ایلیت	-
۲	کلسیت، اسکمیت	-	-
۳	رسی، کاندیت	کلسیت	-
۴	اسکمیت، رسی	کواتز، کائولینیت، پولی گورسکیت	ژیپس
۵	پولی گورسکیت	کلسیت	-

عناصر دیگری همچون سولفات، روی، تیتانیوم و فلئوئور نیز در برخی از نمونه‌ها باغلظت کمتری نسبت به عناصر عمده در ذرات PM_{2.5} مشاهده شد که این عناصر بیشتر منشأ انتشار انسان‌ساخت دارند. در اکثر ذرات معلق، عنصر کربن نیز شناسایی شده و در برخی از ذرات کربن قابل شناسایی نبود. درصد بالای کربن در برخی ذرات معلق نشان‌دهنده منشأ احتراق سوخت‌های فسیلی این عنصر می‌باشد.

نکته قابل توجه در آنالیز ذرات بوسیله SEM-EDX این است که این آنالیز فقط در مورد تعداد محدودی از ذرات انجام می‌گیرد و امکان اینکه ذرات با یکدیگر تفاوت داشته باشند، زیاد است. بنابراین باید تعداد زیادی از ذرات در هر نمونه آنالیز گردد تا بتوان به یک آنالیز واقعی دست یافت. از طرفی جهت نتیجه‌گیری دقیق نیاز به آنالیز عنصری ذرات و توزیع اندازه ذرات می‌باشد، ولی با توجه به اشکال آنالیزهای انجام یافته مشاهده می‌شود که شکل ذرات در نمونه‌های مختلف، مشابه می‌باشد. لازم به توضیح است بدلیل اینکه فیلتر PTFE و ذرات

همانطور که در شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده می‌شود کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه‌های بررسی شده بیشتر در ۴ فاز کانیایی اصلی شامل کربنات (بیشتر کلسیت)، رسی (اسکمیت و کاندیت)، سیلیکات (بیشتر کواتز) و فیلسیلیکات (بیشتر کائولینیت) قرار می‌گیرند. فازهای فرعی نیز شامل کانی‌هایی همچون موسکویت، ایلیت، کلسیت و پولی گورسکیت می‌باشد. کانی ژیپس نیز در برخی از نمونه‌های آنالیز شده مشاهده شده است، البته این کانی در فاز کمیاب قرار دارد.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج آنالیزهای SEM-EDX نشان داد که عناصری مثل سیلیس، کلسیم، آلومینیم، آهن، منیزیم و پتاسیم بخش عمده‌ای از ذرات PM_{2.5} را در هوای شهر تهران به خود اختصاص داده‌اند که این عناصر بعنوان عناصری با منشأ پوخته زمینی مشخص و شناسایی می‌شوند و فعالیت‌های انسانی نقش زیادی در تولید و انتشار این عناصر ندارند. علاوه بر این عناصر،

حاضر را می‌توان به نبود دریا و سواحل در اطراف شهر تهران نسبت داد. علاوه بر عناصر ذکر شده سایر عناصر ناشی از فعالیت‌های انسانی از قبیل تیتانیوم، روی و سولفات نشانگر منشأ غیربومی زمینی این ذرات می‌باشد. این عناصر را نیز می‌توان به صنایع اطراف تهران و مصرف زغال‌های فسیلی در این صنایع نسبت داد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که ذرات معلق جمع شده عمدتاً دارای اشکال نامنظم، بیضوی، چند گوش و در برخی موارد بصورت تجمع یافته می‌باشند. نتایج XRD نیز نشان دادند که کانی‌های تشکیل دهنده نمونه‌های بررسی شده بیشتر در ۴ فاز کانیایی اصلی شامل کربنات (بیشتر کلسیت)، رسی (اسکمیت و کاندیت)، سیلیکات (بیشتر کوارتز) و فیلسیلیکات (بیشتر کائولینیت) قرار می‌گیرند. فازهای فرعی نیز شامل کانی‌هایی همچون موسکوویت، ایلیت، کلسیت و پولی گورسیکت می‌باشد. کانی ژیپس نیز در برخی از نمونه‌های آنالیز شده مشاهده شده است، البته این کانی در فاز کمیاب قرار دارد. مشاهده می‌شود که این نتایج با نتایج حاصل از آنالیزهای SEM-EDX همخوانی و مطابقت دارد و مشاهده می‌شود که در ترکیب این کانی‌ها نیز عناصری مثل سیلیس، کلسیم، آلومینیم به وفور یافت می‌شود که این نتایج توسط آنالیزهای SEM-EDX نیز گزارش شده است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان «بررسی غلظت ذرات معلق با قطر آئرو دینامیکی کوچکتر از ۲/۵ میکرون ($PM_{2.5}$) و ترکیب شیمیایی آن در هوای یکی از نقاط مرکزی شهر تهران»، مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۹۲، به کد ۲۱۰۴۶ می‌باشد که با حمایت پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا شده است. همچنین از انستیتو آب و انرژی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر همکاری و

جمع شده بر روی آن نارسا می‌باشند، بمنظور آماده سازی فیلترها برای آنالیز، روکشی از جنس عنصر طلا بر روی فیلترها کشیده شده و سپس با استفاده از دستگاه SEM-EDX آنالیز مربوطه انجام می‌شود، لذا دلیل شناسایی عنصر طلا در تمام نمونه‌ها این موضوع می‌باشد. تصاویر SEM نشان دادند که ذرات معلق جمع شده بر روی فیلتر عمدتاً دارای اشکال نامنظم، بیضوی، چند گوش و در برخی موارد بصورت تجمع یافته می‌باشند.

فرومی و همکاران در آلمان مطالعه‌ای بر روی ذرات PM_{10} انجام دادند و با استفاده از SEM-EDX نوع و میزان ترکیبات موجود در این ذرات را مشخص نمودند. آنها دریافتند که عمده ترین عناصر موجود در ذرات PM_{10} سیلیس، کلسیم و آلومینیوم بودند. نتایج این تحقیق مطابق با مطالعه حاضر بوده و نتایج آنالیز ذرات $PM_{2.5}$ را در هوای شهر تهران تایید می‌کند (۱۶). مطالعه دیگری توسط کروگر و همکاران انجام شد و با استفاده از SEM-EDX ذرات خاک عربستان را مورد مطالعه قرار داده و دریافتند که این خاک‌ها حاوی سیلیس (۵۳٪)، آلومینیوم (۲۲٪) و منیزیم و کلسیم (۳٪) بوده و این عناصر عمده ترین عناصر تشکیل دهنده خاک عربستان بوده است (۲۵). نتایج همچنین نشان دادند که در برخی از نمونه‌ها سدیم یافت می‌شود و در برخی یافت نمی‌شود که این می‌تواند بیانگر این باشد که منبع این عنصر بیشتر صنایع اطراف تهران می‌باشد که در برخی مواقع توسط بادهای محلی به اتمسفر تهران راه پیدا می‌کنند. پرونی و همکاران بر روی ذرات معلق سواحل ایتالیا مطالعه نموده و با استفاده از SEM-EDX عناصر موجود در ذرات معلق را مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که بخش قابل توجهی از ذرات را عناصر کلراید و سدیم تشکیل می‌دهند که دلیل آن وجود دریا و واکنش آئروسول‌ها با نمک‌های دریایی بود (۲۶). لذا عدم وجود عنصر کلر در نمونه‌های آنالیز شده در مطالعه

نمونه‌برداری این مطالعه در محدوده هوای این بیمارستان تشکر و قدردانی می‌گردد.

در اختیار گذاشتن دستگاه‌های نمونه‌برداری تشکر و قدردانی می‌گردد. از مدیریت محترم بیمارستان سینای تهران نیز بدلیل همکاری در انجام مراحل

References

- 1- Brook R, Rajagopalan S, Pope C, Brook J, Bhatnagar A, Diez-Roux A, et al. American Heart Association Council on Epidemiology and Prevention, Council on the Kidney in Cardiovascular Disease, and Council on Nutrition, Physical Activity and Metabolism. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*. 2010;121(21):2331-78.
- 2- Peters A, Dockery DW, Muller JE, Mittleman MA. Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction. *Circulation*. 2001;103(23):2810-5.
- 3- Kan H, London SJ, Chen G, Zhang Y, Song G, Zhao N, et al. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China. *Environment international*. 2007;33(3):376.
- 4- Tiwary A, Colls J. Air pollution: measurement, modelling and mitigations 3rd ed. CRC Press, 2009:390-8.
- 5- Houthuijs D, Breugelmans O, Hoek G, Vaskövi É, Miháliková E, Pastuszka JS, et al. PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment*. 2001;35(15):2757-71.
- 6- Kaushik C, Ravindra K, Yadav K, Mehta S, Haritash A. Assessment of ambient air quality in urban centres of Haryana (India) in relation to different anthropogenic activities and health risks. *Environmental monitoring and assessment*. 2006;122(1-3):27-40.
- 7- Pope III CA, Dockery DW. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2006;56(6):709-42.
- 8- Ravindra K, Mittal AK, Van Grieken R. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health*. 2001;16(3):169-89.
- 9- Pope III CA, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA: the journal of the American Medical Association*. 2002;287(9):1132-41.
- 10- Vineis P, Husgafvel-Pursiainen K. Air pollution and cancer: biomarker studies in human populations. *Carcinogenesis*. 2005;26(11):1846-55.
- 11- Dockery DW, Pope CA, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, et al. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England journal of medicine*. 1993;329(24):1753-9.
- 12- Özkaynak H, Thurston GD. Associations between 1980 US mortality rates and alternative measures of airborne particle concentration. *Risk analysis*. 1987;7(4):449-61.
- 13- Thurston GD, Ito K, Hayes CG, Bates DV, Lippmann M. Respiratory hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: consideration of the role of acid aerosols. *Environmental research*. 1994;65(2):271-90.
- 14- Schwartz J, Dockery DW, Neas LM. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association*. 1996;46(10):927-39.
- 15- López J, Callén M, Murillo R, Garcia T, Navarro M, De la Cruz M, et al. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*. 2005;99(1):67-58.
- 16- Fromme H, Diemer J, Dietrich S, Cyrys J, Heinrich J, Lang W, et al. Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air. *Atmospheric Environment*. 2008;42(27):6.605-597.
- 17- Gualtieri M, Mantecca P, Corvaja V, Longhin E, Perrone MG, Bolzacchini E, et al. Winter fine particulate matter from Milan induces morphological and functional alterations in human pulmonary epithelial cells (A549). *Toxicology letters*. 2009; 88 (1):52-62.

- 18- Hassanvand MS, Naddafi K, Faridi S, Arhami M, Nabizadeh R, Sowlat MH, et al. Indoor/outdoor relationships of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ mass concentrations and their water-soluble ions in a retirement home and a school dormitory. *Atmospheric Environment*. 2014;82:375-82.
- 19- Torkian A, Bayat R, Najafi MA, Arhami M, Askariyeh MH, editors. Source apportionment of Tehran's air pollution by emissions inventory. *Emission inventories-meeting the challenges posed by emerging global, national, regional and local air quality issues*, Tampa, Florida; 2012: 123-34.
- 20- EPA. Alternate 1 in 3 sampling and return shipping schedule. Environmental Protection Agency. 2006(cited 2008):213-7.
- 21- EPA, U., *Exposure Factors Handbook*. Office of research and Development, Washington, DC 20460 National Center For Environmental Assessment. 2011:2-6.
- 22- Panda R, Hsieh M, Chung R, Chin T. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(2):193-9.
- 23- Williamson B, Mikhailova I, Purvis O, Udachin V. SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on Hypogymnia physodes lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia. *Science of the total environment*. 2004;322(1):139-54.
- 24- Rodríguez I, Galí S, Marcos C. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental geology*. 2009;56(8):1551-61.
- 25- Krueger BJ, Grassian VH, Cowin JP, Laskin A. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*. 61-6253: (36)38;2004.
- 26- Perrone MR, Turnone A, Buccolieri G. Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy. *Journal of Environmental Monitoring*. 2006;8(1):183-90.