Vol. 8, No. 1, Spring and Summer 2022, pp. 118-143 ISSN (Print): 2538-449X

Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage https://gnf.khu.ac.ir

Concentration, heavy metal content, mineralogy and morphology of $PM_{2.5}$ collected in central district of Tehran (case study on Haﻃfte-Tir Square)

Mahsa Saadat Gohari[1], Afshin Qishlaqi[2*]

1. Master of Science, Faculty of Earth sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Assistant Professor, Faculty of Earth sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Article info

Article history
Received: 20 December 2021
Accepted: 22 June 2022

Keywords:
$PM_{2.5}$, heavy metals,
mineralogy,
particle morphology,
Hafte-Tire,
Tehran.

Abstract

The aim of this study is to determine the ambient concentration, content of heavy metals and morphology and mineralogy of $PM_{2.5}$ samples collected from air pollution monitoring station in Haft-Tir square (central Tehran). For this purpose, $PM_{2.5}$ samples were collected by means of low-volume sampling device during five months (April-August 2019). Based on the obtained results, there is more loading of $PM_{2.5}$ on June higher that 10 μgm^{-3} and showed high to very high pollution level. Variations in metal concentration in the sampling months were relatively similar, showing order of Zn>Ni>Pb>Cr>Cu>Cd. Comparing the mean concentration of metals with international permissible limits the concentration of Pb and Cr in $PM_{2.5}$ samples was lower than that of recommended by the WHO while the average concentration of Cd and Ni was higher than those of USEPA recommended limit. Calculations of enrichment factor and results of principal component analysis revealed that Cr is of geogenic origin, Cd and Zn are derived from anthropic sources and Pb, Cu and Ni are probably of mixed sources. Based on scanning electron microscopy images, $PM_{2.5}$ are observed as a shapeless or irregular, rod-shaped, irregular spherical, completely spherical, sheeted, as well as long chain aggregates or single crystals. According to the results of X-ray diffraction analysis, clay minerals, quartz and calcite were found as major minerals, gypsum and dolomite minerals were identified as minor minerals and wüstite and halite minerals were identified as rare mineral phases.

***Corresponding author:** Afshin Qishlaqi; E-mail**:** qishlaqi@shahroodut.ac.ir

How to cite this article: Gohari, M. S., Qishlaqi, A., 2022. Concentration, heavy metal content, mineralogy and morphology of $PM_{2.5}$ collected in central district of Tehran (case study on Hafte-Tir Square). Kharazmi Journal of Earth Sciences 8(1), 118-143

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Nowadays, air pollution is a critical environmental issue in many large and densely populated cities all over the world. Particulate matters or PM are of major air pollutants effecting detrimentally on the human health in the urbanized areas. Particulate matters with six less than 2.5 microns are able to penetrate deeply into the lungs and thereby causes respiratory diseases such as bronchitis, asthma, allergies, and cardiovascular diseases. These suspended particles can enter the atmosphere from both natural and anthropogenic sources. Soil dusts, volcanic activities, sea sprays and even plant spores are major natural sources. The anthropogenic sources of these particles, especially in urban environments, may be diverse and mainly include traffic emissions, urban constructions, house heating systems, fossil fuel combustion, and street dusts.

Tehran metropolitan area faces the most sever air pollution issue in recent years. The average volume of airborne particles in Tehran ambient air is estimated to be 50 micrograms per cubic meter, five times more than the permissible amount recommended (10 μgm^{-3}) by the World Health Organization. The Hafte-Tir square is one of the central squares of Tehran. The high volume of daily traffic as well as numerous commercial and residential centers around this square has made it one of the most crowded and therefore the most polluted areas of Tehran. The aim of the present study is: i- to quantify the heavy metal pollution level in $PM_{2.5}$ collected in the Haft-e-Tir square ii- to investigate the mineralogy and morphology of the particles and iii- to appoint the possible source of toxic metals in $PM_{2.5}$ particles.

Material and methods

By locating a site on the roof of the building of the Environmental Protection Organization in the vicinity of Hafe-Tir square, samples of $PM_{2.5}$ particles were collected by a low volume PQ200 Sampler Waltham during five subsequent months from April to August 2019. Suspended particles were collected on 0.45-micron Teflon filters over 24 operating hours. In the laboratory, the concentration of heavy metals (along with some other trace elements) was measured by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) after digestion of the samples in a mixture of HF and HNO3 solution. The chemical composition was then expressed in terms of micrograms per cubic meter (μgm^{-3}) by using relevant equation. In order to determine the size, abundance and morphology of PM particles, scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) was used. Crystalline phases in the PM samples were also identified by XRD analysis.

Results and discussion

The concentration of $PM_{2.5}$ particles is varied monthly with the highest level (62.1 μgm^{-3}) on June and the lowest level (8.3 μgm^{-3}) on July. It can be observed that the average concentration of $PM_{2.5}$ particles is considerably higher than the permissible limit recommended by WHO (2005) (i.e., 10 μgm^{-3}). Based on the measured average concentration of $PM_{2.5}$, it can be inferred that the local ambient air quality in Hafe-Tir square is severely to very severely polluted.

The monthly variations of the concentration of six potentially toxic metals (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni) in the $PM_{2.5}$ particles showed that zinc has the highest concentration, followed by nickel, lead, chromium, copper, and cadmium. Enrichment factor calculation also confirms this finding so that chromium with EF of 0.32 has low enrichment, copper, lead and nickel with EF of 2.20, 4.42 and 1.48, respectively, are moderately enriched. Cadmium and zinc are also characterized by strong enrichment with EF>20.

The origin of toxic metals in $PM_{2.5}$ was further determined by principal component analysis method. The three principal components were extracted with Eigen value >1. In the first component, with 54% of the total variance, chromium, titanium, strontium, scandium, manganese and silicon showed the highest loading factors. In the second component, with 13% of the total variance, lead, cadmium and zinc are of the highest loading. The third component, with about 10% of the total variance, is characterized by a high loading of only two metals, nickel and copper. Chromium, titanium, strontium, scandium, manganese, and silicon elements in the first component indicate that these elements are mostly of the geogenic origin. The second component comprising of zinc, lead and cadmium, hints to the possible anthropogenic of these metals in $PM_{2.5}$ particles.

The results of SEM studies equipped with X-ray energy dispersive detector provide useful information on the elemental and morphological characteristics of the particles. Based on the SEM micrograph images, the particles are amorphous or irregular, rod-shaped irregularly spherical, completely spherical, sheet-like and as long chain aggregates or single crystals. Based on the EDS spectrum, it was found that oxygen, carbon, silicon, aluminum, calcium, and iron with percentage of 26.5%, 14.1%, 14.5%, 13.2%, 10.3%, and 5.3%, respectively, constitute the main elemental composition of $PM_{2.5}$ particles. The high percentage of elements such as Si, Al, Fe and Ca in $PM_{2.5}$ can be attributed to the natural or crustal origin of these particles. The results of XRD analysis also indicate quartz, calcite, illite, condite are the main minerals. Gypsum and dolomite minerals are considered as accessory minerals and wustite and halite minerals are as rare mineral phases in the studied samples. These results are in agreement with the results of SEM analysis.

Conclusion

The findings of this preliminary study showed that the concentration of $PM_{2.5}$ particles in Hafte- Tir square is elevated and significantly higher than their corresponding permissible limits, so that the local ambient air quality is severely to very severely polluted in terms of $PM_{2.5}$ level. In terms of the concentration of heavy metals, it was also revealed that the average concentration of Pb and Cr in the particles is lower than the permissible limits recommended by WHO and USEPA while the average content of Cd and Ni in the studied samples are higher than their corresponding values set by USEPA. According to the calculation of the enrichment factor and the appointment of the origin of the metals using the principal component analysis method, it can be inferred that chromium is probably of natural origin, cadmium and zinc are mainly of anthropogenic origin, and lead, copper and nickel were probably derived from a mixed source.

Morphological studies using SEM revealed that the studied particles are amorphous or irregular, rod-shaped, irregularly spherical, perfectly spherical, lamellar, and also in the form of long-chain aggregates or single crystals. The results obtained from XRD analysis also revealed that quartz, calcite and illite are the main minerals, gypsum and dolomite minerals are accessory minerals, while wustite and halite minerals are rare mineral phases. This study generally concludes that a meaningful insight on the composition, mineralogy and concentration of $PM_{2.5}$ in ambient air is necessary to manage or control their pollution at a local scale.

جلد ۸، شماره ۱، بهار و تابستان ۱۴۰۱، صفحه ۱۱۸ تا ۱۴۳ شاپای چاپی: 2538-449X

مقاله پژوهشی
دسترسی آزاد
مجله علوم زمین خوارزمی
Journal homepage https://gnf.khu.ac.ir

تمرکز، غلظت فلزات سنگین، کانی‌شناسی و ریخت‌شناسی ذرات معلق ۲/۵ میکرون ($PM_{2.5}$) در نواحی مرکزی شهر تهران (مطالعه موردی میدان هفت‌تیر)

مهساسادات گوهری[1]، افشین قشلاقی[2*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود ، شاهرود، ایران

۲. استادیار، بخش علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود ، شاهرود، ایران

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۹

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۰۱

واژه های کلیدی

$PM_{2.5}$،
فلزات سنگین،
کانی‌شناسی،
ریخت‌شناسی ذرات،
میدان هفت‌تیر،
تهران.

چکیده

هدف از این پژوهش تعیین تمرکز، غلظت فلزات سنگین و بررسی کانی‌شناسی-ریخت شناسی ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده از ایستگاه سنجش آلودگی هوا در میدان هفت‌تیر (مرکز تهران) است. برای این منظور ذرات $PM_{2.5}$ به کمک دستگاه نمونه‌گیر کم‌حجم و در طی مدت ۵ ماه (اردیبهشت – شهریور ۱۳۹۸) بر روی فیلترهای تفلونی جمع‌آوری گردید. غلظت فلزات در نمونه‌ها پس از هضم آن‌ها در اسید توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردیده و سپس از طریق روابط استاندارد به غلظت بر حسب میکروگرم بر مترمکعب تبدیل شدند. بر اساس نتایج به دست آمده تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ در خردادماه بیشتر از سایر ماه‌ها بوده و بالاتر از مقدار مجاز ۱۰ μgm^{-3} قرار می‌گیرد و سطح آلودگی نیز در همه ماه‌ها در رده آلودگی شدید تا شدیداً بالا است. از نظر غلظت فلزات سنگین تغییرات در همه ماه‌های نمونه‌برداری تقریباً مشابه بوده و از روند Zn>Ni>Pb>Cr>Cu>Cd تبعیت می‌کند. غلظت دو فلز Pb و Cr در ذرات کمتر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی و میانگین غلظت دو فلز Cd و Ni در نمونه‌ها بالاتر از استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا قرار می‌گیرد. محاسبه ضریب غنی‌شدگی و روش تحلیل مؤلفه اصلی نشان داد که کروم احتمالاً منشأ زمین زاد، کادمیم و روی دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد و سه فلز دیگر سرب، مس و نیکل دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات $PM_{2.5}$ به صورت بی‌شکل یا نامنظم، میله‌ای شکل، نامنظم کروی، کاملاً کروی، ورقه‌ای و همچنین به صورت اگرگات‌های بلند زنجیره یا بلورهای منفرد مشاهده می‌شوند. بر اساس مطالعات پراش پرتوایکس کانی‌های رسی (کاندیت و ایلیت)، کوارتز و کلسیت به عنوان کانی‌های اصلی، کانی‌های ژیپس و دولومیت به عنوان کانی‌های فرعی و کانی‌های وزتیت و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب شناسایی گردیدند.

*نویسنده مسئول: افشین قشلاقی qishlaqi@shahroodut.ac.ir

استناد به این مقاله: گوهری، م. س.، قشلاقی، ا. (۱۴۰۱) تمرکز، غلظت فلزات سنگین، کانی‌شناسی و ریخت‌شناسی ذرات معلق ۲/۵ میکرون (PM2.5) در نواحی مرکزی شهر تهران (مطالعه موردی میدان هفت‌تیر) ، ایران. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۸، شماره ۱، صفحه ۱۱۸ تا ۱۴۳

مقدمه

امروزه آلودگی هوا یک معضل مهم و اساسی در شهرهای بزرگ و پرجمعیت است. از میان این آلاینده‌ها، ذرات معلق (Particulate matter) یا PM از نظر زیست‌محیطی و تأثیری که بر سلامتی انسان می‌گذارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. این ذرات می‌توانند از هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد وارد محیط جو شوند. از جمله منابع طبیعی ذرات معلق می‌توان به غبار خاک، فعالیت‌های آتش‌فشانی و ذرات ریز یا افشانه‌های دریایی و حتی اسپورهای گیاهی اشاره نمود (Alvi et al., 2019). منابع انسان‌زاد این ذرات به‌ویژه در محیط‌های شهری تنوع و پیچیدگی بسیار زیادی داشته و عمدتاً شامل ترافیک، ساخت‌وسازهای شهری، سیستم‌های گرمایشی خانه‌ها، احتراق سوخت‌های فسیلی و گردوغبارهای خیابانی است (Zereini and Wiseman, 2010). از نظر اندازه آئرودینامیکی مواد معلق را معمولاً به ذراتی با اندازه کمتر از ۲/۵ میکرومتر ($PM_{2.5}$) و ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر (PM_{10}) تقسیم می‌کنند. ذرات معلق با قطر کمتر از ۱۰ میکرون قابلیت نفوذ به بخش‌های فوقانی سیستم تنفسی را دارند، اما ذرات کوچک‌تر از ۲/۵ میکرون به اعماق شش‌ها نفوذِ کرده و باعث اختلالات تنفسی از جمله برونشیت، آسم، آلرژی و همچنین بیمارهای قلبی-عروقی می‌شوند (Zoran et al., 2020). به همین علت امروزه اندازه‌گیری $PM_{2.5}$ و PM_{10} به عنوان یک شاخص مهم در ارزیابی یا سنجش کیفیت هوا به‌ویژه در مناطق شهری در نظر گرفته می‌شود (Mbengue et al., 2015). از طرف دیگر ذرات معلق در هوا به دلیل اندازه کوچک و سطح واکنشی بالا حامل‌های مناسبی برای آلاینده‌های دیگر از جمله فلزات سنگین هستند که این نیز خود می‌تواند اثرات زیان‌بار سلامتی این ذرات را تشدید کند (Wang et al., 2020; Tagliani et al., 2017).

شهر تهران به عنوان کلان‌شهر اصلی ایران به دلیل تراکم بالای جمعیت، حجم بسیار زیاد تردد و حمل‌ونقل شهری، وجود کارخانه‌ها و کارگاه‌های متعدد در داخل و اطراف شهر به یکی از آلوده‌ترین شهرهای کشور و جهان تبدیل شده است (Hassanvand et al., 2014). بر اساس مطالعات انجام شده حجم ذرات معلق هوا در شهر تهران به طور میانگین ۵۰ میکروگرم بر مترمکعب است که حدود ۵ برابر بیشتر از مقدار مجاز توصیه شده ($۱۰ \mu gm^{-3}$) توسط سازمان بهداشت جهانی است (ارفعی‌نیا، ۱۳۹۵). طبق گزارش‌های شرکت کنترل کیفیت هوای شهر تهران در بیشتر روزهای سال آلاینده اصلی هوای شهر تهران، ذرات معلق است.

میدان هفت‌تیر یکی از میدان‌های بزرگ و مرکزی شهر تهران است. وجود چندین خط اتوبوس‌رانی و تاکسیرانی و همچنین مراکز تجاری و مسکونی متعدد در اطراف این میدان آن را به یکی از پر رفت و آمدترین و در نتیجه آلوده‌ترین مناطق تهران تبدیل کرده است. با توجه به اثرات زیان‌بار ذرات معلق بر سلامتی انسان و حجم بالای این ذرات در هوای این منطقه و اینکه این ذرات می‌توانند حامل‌های بالقوه‌ای برای فلزات سنگین باشند، انجام یک پژوهش بر روی تمرکز، غلظت فلزات سنگین و کانی‌شناسی ذرات $PM_{2.5}$ از نظر ژئوشیمی شهری، تعیین منشأ و سلامتی ساکنین شهری ضروری به نظر می‌رسد. تاکنون مطالعات متعددی در زمینه غلظت فلزات سنگین، تمرکز و کانی‌شناسی ذرات $PM_{2.5}$ در شهرهای مختلف کشور صورت گرفته است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود: بررسی ریخت‌شناسی و کانی‌شناختی ذرات $PM_{2.5}$ در هوای منطقه دوازده شهر تهران توسط ارفعی نیا (۱۳۹۵)؛ بررسی خصوصیات فیزیکی شیمیایی و کانی‌شناختی ذرات گردوغبار و هواویز غرب ایران (مطالعه‌ی موردی: شهرهای آبادان و ارومیه) توسط احمدی بیرگانی و همکاران (۱۳۹۶)؛ مطالعه کانی‌شناسی و ژئوشیمی گردوغبارهای وارده

به استان خوزستان توسط درویشی و همکاران (۱۳۹۶)؛ مشخصات، منابع احتمالی و ارزیابی ریسک سلامتی فلزات سنگین در ذرات $PM_{2.5}$ شهرهای صنعتی ایران توسط کرمانی و همکاران (Kermani et al., 2021)؛ بررسی غلظت فلزات سنگین و منشأ آن‌ها در ذرات $PM_{2.5}$ شهر اصفهان توسط سلیمانی و همکاران (Soleimani et al., 2018)؛ ارزیابی ریسک سلامتی فلزات سنگین در ذرات $PM_{2.5}$ هوای شهر تهران توسط محسنی بندپی و همکاران (Mohseni Bandpi et al., 2018)؛ بررسی غلظت و سطوح آلودگی فلزات سنگین در ذرات معلق در سه شهر سنندج، خرم‌آباد و اندیمشک توسط رجبی و بیرانوند (۱۳۹۴) و ارزیابی حضور فلزات و شبه فلزات در گردوغبار خیابانی غرب و شرق تهران توسط مظلومی و اسماعیلی ساری (۱۳۹۶).

هدف از پژوهش حاضر عبارت است از: ۱- تعیین شدت و درجه آلودگی فلزات سنگین در ذرات گردوغبار شهری ($PM_{2.5}$) جمع‌آوری شده در ایستگاه سنجش هوای میدان هفت‌تیر و بررسی روند زمانی تغییرات آن‌ها ۲- بررسی کانی‌شناسی و ریخت‌شناسی ذرات و ۳- تعیین منشأ احتمالی فلزات آلاینده در ذرات معلق.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

شهر تهران با وسعتی بیش از ۷۰۰ کیلومترمربع، بین ۳۴ تا ۳۶/۵ درجه عرض شمالی و ۵۰ تا ۵۳ درجه طول شرقی واقع شده است. بر اساس آخرین سرشماری کشوری در سال ۱۳۹۵ جمعیت شهر تهران حدود ۸۶۹۳۷۰۶ نفر است که از این نظر پرجمعیت‌ترین شهر ایران و دومین کلان‌شهر پرجمعیت خاورمیانه به حساب می‌آید. عوامل طبیعی، شکل ساختار و بافت شهری، وجود بیش از ۴ میلیون خودروی فعال و ۳ میلیون موتورسیکلت، ۵ هزار واحد صنعتی (با مصرف حدود ۲۰ درصد کل انرژی کشور) و تمرکز ۷۰ درصد بخش خدمات شهر تهران را به یکی از متراکم‌ترین و در عین حال آلوده‌ترین کلان‌شهرهای ایران و جهان تبدیل کرده است. میدان هفت‌تیر یکی از میدان‌های مهم شهر تهران است که در محدوده مرکز شهر و در منطقه ۷ قرار دارد. این میدان از سمت جنوب با خیابان‌های شهید مفتح و کریم‌خان زند و از سمت شمال با خیابان شهید مفتح، بهار شیراز و بزرگراه مدرس در پیوند است. یکی از ایستگاه‌های خط یک متروی تهران به نام ایستگاه هفت‌تیر در جنوب این میدان قرارگرفته است. در حال حاضر ۱۰ خط اتوبوس‌رانی و تعداد زیادی تاکسی و اتوبوس از میدان هفت‌تیر به مقاصد پایانه شهید افشار، بلوار نیکنام، پایانه شهید محلاتی، میدان صنعت، پایانه آزادی، میدان راه‌آهن، فلکه دوم صادقیه برقرار است. به دلیل راه‌های دسترسی مناسب، نواحی اطراف این میدان در سالیان اخیر رشد جمعیتی زیادی یافته است که شاهد آن تمرکز واحدهای تجاری، مسکونی، اداری و ورزشی متعدد در اطراف این میدان است.

نمونه‌برداری، آماده‌سازی و هضم ذرات PM

برای نمونه‌برداری یک مکان مناسب در پشت‌بام دفتر معاونت پایش آلودگی هوای سازمان حفاظت محیط‌زیست (مستقر در میدان هفت‌تیر) و در ارتفاع ۱۴ متری از سطح زمین انتخاب گردید. این ارتفاع اثر ساختمان‌های اطراف بر الگوی بادها و همچنین اثر رفت‌وآمد خودروها را به حداقل می‌رساند. نمونه‌های ذرات $PM_{2.5}$ در طول پنج ماه، در فصل بهار (اردیبهشت و خرداد) و در فصل تابستان (تیر، مرداد و شهریور) توسط دستگاه مکش هوا کم‌حجم (Low volume) مدل Waltham PQ200 Sampler جمع‌آوری گردید. عملیات نمونه‌برداری از ذرات معلق

مطابق با روش استاندارد USEPA (1997) انجام گرفت. بدین صورت که ذرات معلق توسط دستگاه مورد اشاره مکیده شده و بر روی فیلترهای ۰/۴۵ میکرون از جنس تفلون (PTFE: Polytetrafluoroethylene) در طول ۲۴ ساعت (۸ صبح تا ۸ صبح فردا) و با دبی ۱۶/۷ لیتر در دقیقه جمع‌آوری گردید. قبل از انجام فرآیند نمونه‌برداری، ابتدا فیلتر PTFE در دسیکاتور خشک‌شده و توسط ترازوی دیجیتال توزین گردید و در نهایت در داخل نگه‌دارنده دستگاه قرار گرفت. برای هضم هر فیلتر تفلونی در مرحله اول فیلتر در داخل بشر پلی‌اتیلن به همراه ۲ میلی‌لیتر اسید هیدرو فلوئوریک و ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد برای مدت ۱ ساعت قرار گرفت. بعد از ۱ساعت قرارگیری فیلتر در اسید، برای هضم کامل فلزات و آلاینده‌های ته‌نشین شده بر روی فیلتر نمونه برای مدت‌زمان ۲۰ دقیقه در داخل ماکرویو با توان ۱۸۰ وات و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از خنک شدن نمونه به آن ۰/۸ گرم اسید بوریک اضافه شده و توسط آب دوبار تقطیرشده به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و در نهایت به ظرف پلی‌اتیلن استریل شده منتقل شد. محلول آماده شده جهت آنالیز و تعیین غلظت فلزات سنگین به آزمایشگاه معتمد منتقل گردید. در آزمایشگاه غلظت فلزات سنگین اصلی (به همراه برخی عناصر کمیاب دیگر) توسط دستگاه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفتیده القایی (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) با حدود آشکارسازی بین ۰/۰۱ تا ۰/۵ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری گردید. ضمناً به منظور صحت سنجی بیشتر و مقایسه غلظت‌های به دست آمده، یک نمونه فیلتر خام (پس از هضم به روش فوق) به کمک همین دستگاه آنالیز گردید. برای اندازه‌گیری دقت نیز هر آنالیز سه بار تکرار گردید.

تبدیل غلظت فلزات

در این مطالعه بعد از تعیین غلظت فلزات در محلول حاصل از هضم نمونه‌های فیلتر و لندازه‌گیری غلظت فلزات در آن‌ها بوسیله دستگاه جذب اتمی غلظت‌های اندازه‌گیری شده از طریق رابطه (۱) استاندارد شده و به میکروگرم بر مترمکعب (μgm^{-3}) تبدیل گردیدند:

$$C = \frac{(G_S \times V)}{(t \times D)} \qquad (۱)$$

که در این رابطه C غلظت فلز در نمونه هوا (برحسب μgm^{-3})، G_s: غلظت فلز در محلول حاصل از هضم (برحسب μgl^{-1})، v: حجم محلول (بر حسب ml)، t: مدت‌زمان در معرض قرارگیری فیلتر برای یک شبانه‌روز و D: دبی ورودی هوا به دستگاه است که میزان آن $litmin^{-1}$ ۱۷/۶ می‌باشد.

تعیین غلظت ذرات معلق ($PM_{2.5}$) در هوا

برای تعیین غلظت یا تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ می‌باید فیلترها توسط ترازوی دیجیتال وزن شده و بعد از پایان نمونه‌برداری نیز فیلترها توزین شوند. هم‌چنین حجم هوای عبوری را نیز یادداشت کرده و غلظت ذرات را از طریق رابطه (۲) محاسبه گردید:

$$PM_{2.5} = \frac{(w_f - w_i) \times 10^6}{V} \qquad (۲)$$

در این رابطه $PM_{2.5}$ نشانگر غلظت ذرات معلق با قطر آئرودینامیکی کوچک‌تر و مساوی ۲/۵ میکرون (μgm^{-3})، W_f وزن فیلتر در پایان نمونه‌برداری(gr)، W_i وزن فیلتر قبل از نمونه‌برداری(gr)، Vحجم هوای عبوری(m^3) که خود از رابطه زیر (۳) به دست می‌آید:

$$V = Q \times t \qquad (۳)$$

که در آن Q میانگین دبی هوا (برحسب m^3min^{-1}) در آغاز و پایان نمونه‌برداری در شرایط استاندارد است.

همان‌طور که در معادلات بالا مشــاهده می‌شــود حجم هوای مورد اســتفاده در محاسـبات حجم تبدیل شده به شرایط اسـتاندارد است. این الزام به علت مقایسه کردن غلظت ذرات معلق لندازه‌گیری شـــده در نقاط مختلف جغرافیایی و در شـرایط جوی و زمانی با اسـتانداردهای تدوین شده بوسیله سازمان‌های حفاظت محیط‌زیست در کلیه نقاط دنیا است.

مطالعه کانی‌شناسی و ریخت‌شناسی ذرات

در این پژوهش به منظور تعیین اندازه، فراوانی و ریخت‌شناسی ذرات PM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopes) مدل Sigma 300-HV شرکت زایس مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس (Energy dispersive X-ray spectroscopy) استفاده گردید. شایان‌ذکر آنکه در حین آماده‌سازی نمونه‌ها برای مطالعه توسط میکروسکوپ الکترونی از پوشش یا ورقه طلا (به عنوان ماده هادی) برای افزایش ضریب پراکنش الکترون از سطح نمونه و همچنین به دست آوردن تصاویری با کیفیت مطلوب‌تر استفاده گردید. شناسایی فازهای بلورین موجود در ذرات معلق، نیز توسط دستگاه پراش پرتوایکس (X-ray diffraction analysis) مدل Philips-Xpert Pro) و در آزمایشگاه مرکز تحقیقات مواد معدنی ایران صورت گرفت. برای این منظور فیلترها ابتدا به قطعات کوچک با ابعاد یک سانتیمتر مکعب بریده شده و سپس بر روی هولدرهای آلومینیومی در داخل دستگاه قرار داده شدند. پس از حذف پس‌زمینه فیلتر، امکان شناسایی فازهای بلورین با تاباندن اشعه ایکس به نمونه‌ها فراهم گردید.

نتایج و بحث

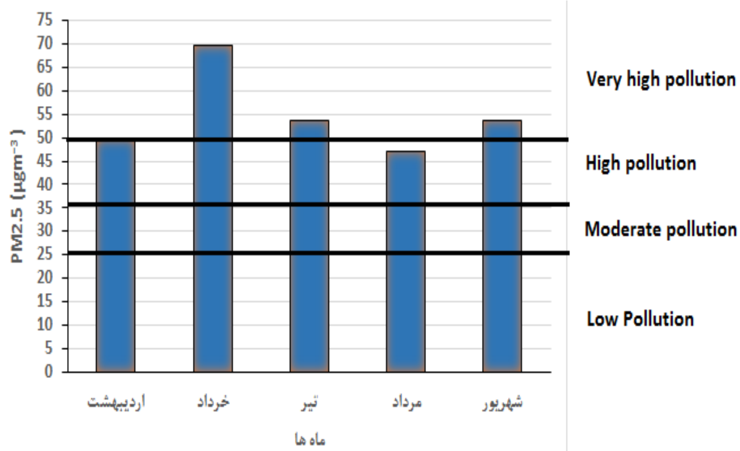
در جدول (۱) نتایج آماری غلظت $PM_{2.5}$ اندازه‌گیری شده در ماه‌های مورد مطالعه آورده شده است. میانگین کل غلظت ذرات $PM_{2.5}$ اندازه‌گیری شده برابر با ۲۲/۹۳ میکروگرم بر مترمکعب است که بیشترین آن ۶۲/۲۹ میکروگرم بر مترمکعب در۱۹ خرداد و کمترین میزان غلظت نیز ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۱۱ و ۳۰ تیر، ۹ و ۲۳ مردادماه ثبت گردید. بررسی تغییرات ماهانه نیز میانگین کل غلظت ذرات را برای اردیبهشت‌ماه ۳۲/۴، با حداقل ۸/۳ و حداکثر ۴۱/۵ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۲۰ و ۲۸ اردیبهشت نشان داد. برای خردادماه بیشترین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در روز ۲۴ خرداد برابر با ۴۱/۵۲ میکروگرم بر مترمکعب و حداقل آن در ۲۰ خرداد، ۲۰/۷ میکروگرم بر مترمکعب ثبت گردید. در تیرماه نیز میانگین غلظت برابر با ۱۶ /۹۵ میکروگرم بر مترمکعب و حداکثر و حداقل تغییرات میانگین روزانه آن نیز به ترتیب ۳۳/۲۲ و ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب در روزهای ۲۵ تیر(حداکثر) و ۱۱و ۳۰ (حداقل) تیرماه اندازه‌گیری شد. میانگین کل غلظت ذرات $PM_{2.5}$ برای مردادماه ۱۶/۱ میکروگرم بر مترمکعب بود که حداقل و حداکثر آن به ترتیب ۲۰/۷۶ و ۸/۳ میکروگرم بر مترمکعب برآورد گردید. نتایج به دست آمده برای شهریورماه هم میانگین کل غلظت ذرات را ۱۶/۹ میکروگرم بر مترمکعب نشان داد که حداکثر غلظت آن در ۳ شهریور به میزان ۲۴/۹ میکروگرم بر مترمکعب و حداقل آن ۹/۵ میکروگرم بر مترمکعب در روز سوم این ماه ثبت شد.

جدول ۱. مشخصات آماری غلظت ذرات $PM_{2.5}$ (بر حسب μgm^{-3}) در ایستگاه مورد مطالعه
Table 1. Descriptive statistics of $PM_{2.5}$ concentration (μgm^{-3}) measured in the sampling station

ماه	میانگین	حداکثر	حداقل	میانه	انحراف معیار
اردیبهشت	۳۲/۴	۴۱/۵	۸/۳	۳۹/۹	۱۶/۰۹
خرداد	۳۲/۵	۶۲/۲۹	۲۰/۷۶	۲۴/۹۱	۱۶/۴۹
تیر	۱۶/۹۵	۳۳/۲۲	۸/۳	۱۶/۶۱	۶/۷۳
مرداد	۱۶/۰۱	۲۰/۷۶	۸/۳	۱۶/۶۱	۴/۵۷
شهریور	۱۶/۷۹	۲۴/۹	۹/۵	۱۵/۰۳	۵/۸
کل دوره	۲۲/۹۳	۶۲/۲۹	۸/۳	۱۶/۶۱	۵/۸۵

در مقایسه با مقادیر مجاز و توصیه شده بین‌المللی، مشاهده می‌شود که میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر ۵ ماه به‌ویژه در ماه خرداد از میزان مجاز توصیه شده توسط WHO (2005) (۱۰ μgm^{-3}) و USEPA (2014) (۳۵ μgm^{-3}) بالاتر است. با این حال مقادیر به دست آمده در این مطالعه در بازه غلظت‌های به دست آمده برای $PM_{2.5}$ در سایر شهرهای جهان (بین ۱۰۰ تا ۹ میکروگرم بر مترمکعب) قرار می‌گیرد و تفاوت‌های که بین شهرهای مختلف از نظر غلظت ذرات معلق مشاهده می‌شود بیشتر به علت تفاوت در آب‌وهوا، توپوگرافی، منابع انتشار و موقعیت جغرافیایی است.

بر اساس دستورالعمل سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2005) می‌توان کیفیت هوا را بر اساس میانگین تراکم یا غلظت ذرات $PM_{2.5}$ به چهار سطح تقسیم کرد: آلودگی کم (۲۵> μgm^{-3})، آلودگی متوسط (μgm^{-3} ۳۵-۲۵/۵)، آلودگی شدید (۳۵/۵۰-۵ μgm^{-3}) و آلودگی خیلی شدید (۵۰ < μgm^{-3}). بر اساس شکل (۱) می‌توان مشاهده کرد که کیفیت هوای میدان هفت‌تیر بر اساس میانگین غلظت ذرات $PM_{2.5}$ در هر ۵ ماه نمونه‌برداری در سطح آلودگی شدید تا خیلی شدید قرار می‌گیرد.

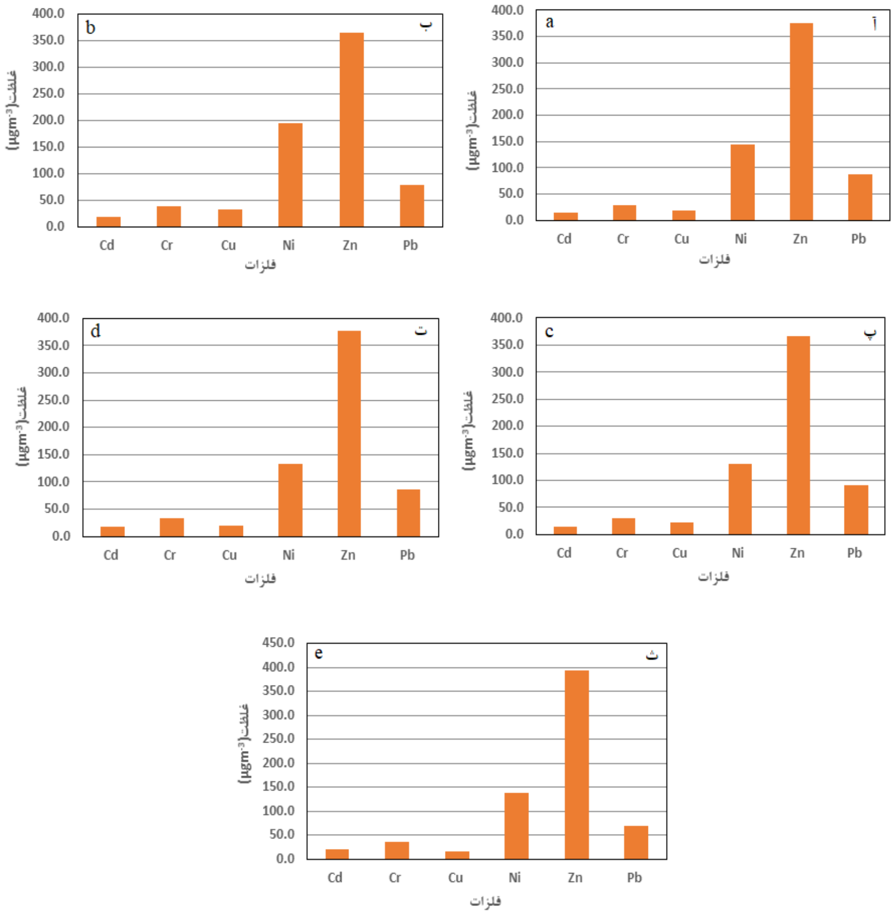


شکل ۱. تقسیم‌بندی سطح آلودگی بر اساس غلظت $PM_{2.5}$ در ماه‌های مختلف نمونه‌برداری

Fig. 1. Classification of pollution level based on $PM_{2.5}$ concentration during the sampling period

همان‌طور که قبلاً گفته شد ذرات معلق به علت داشتن سطح ویژه بالا مکان مناسبی برای جذب فلزات سنگین یا عناصر بالقوه سمی هستند. از جمله این فلزات می‌توان به سرب، روی، کادمیم، کروم ، نیکل و مس اشاره کرد. گرچه آئروسل‌های فلزدار بخش کوچکی از جرم $PM_{2.5}$ را تشکیل می‌دهند، اما غلظت‌های بیش‌ازحد و یا مواجه طولانی‌مدت با آن‌ها می‌تواند باعث اثرات سمی شدیدی بر روی انسان گردد.

روند تغییرات ماهانه غلظت شش فلز بالقوه سمی (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni) نشان می‌دهد که تقریباً در همه نمونه‌های مورد مطالعه غلظت فلزات بالاتر از حدود آشکارسازی دستگاه است. روند تغییرات فلزات در همه ماه‌ها کم‌وبیش شبیه به یکدیگر است (شکل‌های ۲ آ، ب، پ، ت، ث). از بین فلزات مورد مطالعه و در همه ماه‌های نمونه‌برداری فلز روی بالاترین غلظت را نشان داده و پس از آن به ترتیب نیکل، سرب، کروم، مس و کادمیم قرار می‌گیرند. همچنین با توجه به شکل (۱) ماه خرداد دارای بیشترین بارگذاری ذرات $PM_{2.5}$ و در نتیجه بیشترین غلظت فلزات سنگین در بین ماه‌های نمونه‌برداری است. علت این مسئله احتمالاً به وقوع طوفان‌های محلی در اواخر خرداد و اویل تیرماه برمی‌گردد. کاهش نسبی غلظت ذرات $PM_{2.5}$ و فلزات سنگین در اردیبهشت‌ماه نیز احتمالاً به بارندگی‌های مکرر و وزش بادهای بهاری در این ماه مربوط می‌شود.



شکل ۲. تغییرات زمانی غلظت فلزات سنگین در ذرات $PM_{2.5}$ برای آ (ماه اردیبهشت)، ب (ماه خرداد)، پ (ماه تیر)، ت (ماه مرداد) و ث (ماه شهریور)

Fig. 2. Temporal variation of heavy metals in $PM_{2.5}$: a (April), b (May), c (June), d (July) and e (August)

در جدول (۲) نیز مقایسه غلظت‌های به دست آمده برای فلزات در این پژوهش با غلظت‌های مجاز آن‌ها (WHO, 2016; USEPA, 2016) و همچنین با مقادیر متناظر آن‌ها در هوای برخی شهرهای بزرگ ایران و دنیا آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت سرب در ذرات $PM_{2.5}$ در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در ذرات $PM_{2.5}$ شهر اهواز و کمتر از شهر اصفهان است. در مقابل غلظت Zn در این مطالعه بیشتر از غلظت آن در دو شهر مذکور است. غلظت سایر فلزات در این مطالعه کمتر و یا در حد غلظت آن‌ها دو شهر اهواز و اصفهان است. در مقایسه با شهرهای دیگر دنیا غلظت Pb در این مطالعه کمتر از غلظت آن در شهرهایی چون پکن (چین) ، اسلام‌آباد (پاکستان)، هوچی (ویتنام) و تیچانگ (تایوان) است. این نشان می‌دهد که حذف سرب از بنزین (از سال ۱۳۸۱) و نصب کاتالیست بر روی خودروها در ایران باعث کاهش محسوس غلظت این فلز در ذرات معلق هوابرد در شهر تهران شده است. میانگین غلظت فلز روی هم در این مطالعه از غلظت آن در ذرات $PM_{2.5}$ شهر هوچی بیشتر ولی از مقادیر آن در شهرهای پکن و اسلام‌آباد کمتر است. غلظت سه فلز دیگر یعنی مس، کروم و نیکل در این

مطالعه با تغییرات جزئی در حد مقادیر آن در سایر شهرهای مورد اشاره است.

جدول ۲. مقایسه میانگین غلظت‌های به دست آمده در این مطالعه با غلظت‌های مجاز و غلظت فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ (μgm^{-3}) سایر شهرهای ایران و جهان

Table 2. Comparison of heavy metals concentration in $PM_{2.5}$ (μgm^{-3}) with permissible limits and their corresponding level of other Iranian cities and abroad

	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr	Ni	References
اهواز (ایران)	۲۹/۴	۲۷۱	۲/۸	۶۶/۳	۱۹/۴	۲۲/۳	Shahsavani et al., 2012
اصفهان (ایران)	۲۱۷	۳۴۸	۱۴/۴	NA	۱۲/۳	۱۳	Talebi et al., 2008
پکن (چین)	۴۳۰	۷۷۰	۱۷/۷	۳۲	۱۹	NA	Okuda et al., 2004
هوچی (ویتنام)	۱۲۵	۲۹۹	NA	۱۲/۳	۶	۱۵/۴	Hien et al., 2001
تیچانگ (تایوان)	۵۷۴	۳۹۵	۹	NA	۲۹	NA	Fang et al., 2003
اسلام‌آباد (پاکستان)	۱۶۳	۵۶۷	۳	NA	۳۶	۱۱/۵	Shah et al., 2006
تهران (ایران)	۸۲/۹	۳۷۴/۷	۱۶/۹	۲۲/۲	۳۳/۱	۱۴۴/۷	این مطالعه
WHO (2016)	۵۰۰	NA	۵	NA	۱۱۰	NA	-
USEPA (2016)	۱۵۰۰	NA	۶	NA	۱۰۰	۲۴	-

NA: Not Available

مقایسه میانگین غلظت فلزات در این مطالعه با استانداردهای جهانی نشان می‌دهد که غلظت دو فلز Pb وCr در ذرات $PM_{2.5}$ کمتر از حدود مجاز توصیه شده آن‌ها توسط WHO و USEPA است ولیکن میانگین غلظت دو فلز Cd و Ni در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا قرار می‌گیرد. در مورد سایر فلزات غلظت مجازی توسط این دو سازمان برای ذرات معلق ارائه نشده است.

تعیین منشأ فلزات در ذرات معلق

در پژوهش‌های مختلف زیست‌محیطی از فاکتور یا ضریب غنی‌شدگی (Enrichment factor) برای ارزیابی کمی شدت آلودگی فلزی و یا تعیین منشأ فلزات در بخش‌های مختلف محیط (از جمله خاک‌ها، رسوبات ، ذرات گردوغبار جوی و...) استفاده می‌شود. در محاسبه این فاکتور معمولاً از غلظت یک عنصر مرجع برای نرمال‌سازی یا بهنجار سازی استفاده می‌گردد. عنصر مرجع باید تغییرات اندکی در محیط داشته و تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد نیز قرار نگرفته باشد. معمولاً از Fe و Al به عنوان عناصر مرجع استفاده می‌شود ولی قانون پذیرفته شده‌ایی در این مورد وجود ندارد. ازآنجاکه آلومینیوم فاقد منشأ انسان‌زاد بوده و دارای منشأ عمدتاً پوسته‌ای است و همچنین تغییرپذیری اندکی بین عناصر نیز نشان می‌دهد (Wang et al., 2006) ، لذا در این پژوهش از این فلز به عنوان عنصر مرجع استفاده شد.

ضریب غنی‌شدگی برای ذرات معلق از رابطه (۴) محاسبه می‌گردد (Eby, 2004):

$$EF = \frac{\left(\frac{C_X}{C_{Al}}\right)_{Particualte\ matter}}{\left(\frac{C_X}{C_{Al}}\right)_{Crust}} \quad (۴)$$

در این رابطه EF ضریب غنی‌شدگی فلز موردنظر، C_X و C_{Al} به ترتیب غلظت فلز مورد مطالعه و فلز آلومینیوم (عنصر مرجع) در ذره معلق و پوسته است. با محاسبه فاکتور غنی‌شدگی می‌توان ارزیابی کرد که عناصر موجود در نمونه موردنظر منشأ طبیعی دارند یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی به وجود آمده‌اند (Atiemo et al., 2011). اگر EF عنصر موردنظر کمتر از یک باشد آن عنصر منشأ طبیعی و در صورتی که بین یک تا ده باشد عنصر هم منشأ طبیعی و هم منشأ انسان‌زاد خواهد داشت و در چنانچه این نسبت بیشتر از ۱۰ به دست آید منشأ آلودگی عنصر موردنظر عمدتاً عوامل انسانی خواهد بود (Chen et al., 2016). مقادیر EF ۱ تا ۵ نشان‌دهنده این است که منابع انسان‌زاد سهم معنی‌داری در میزان آن عنصر ندارند (Rashki et al., 2013).

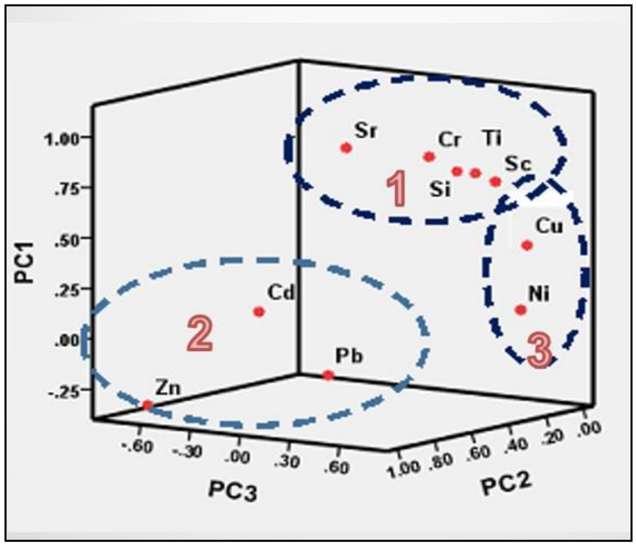
جدول ۳. آمار توصیفی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (EF) برای فلزات مورد مطالعه
Table 3. Descriptive statistics of enrichment factor (EF) values for studied metals

	شاخص	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
EF	حداقل	۰/۹۱	۴/۱۲	۰/۸۷	۰/۳۷	۱/۱۱	۴/۳۷
	حداکثر	۱/۱۰	۴۴/۸	۳/۱۷	۱/۵۳	۵/۷۹	۳۷/۶۸
	میانگین	۰/۳۳	۲۵/۲۰	۲/۲۰	۱/۶۸	۴/۴۲	۲۳/۵۶

طبق جدول (۳) سه فلز کروم با میانگین ضریب غنی‌شدگی ۰/۳۲ دارای شدت غنی‌شدگی کم و سه فلز مس، سرب و نیکل به ترتیب با میانگین EF ۲/۲۰، ۴/۴۲ و ۱/۴۸ دارای غنی‌شدگی متوسط هستند. دو فلز کادمیم و روی نیز با میانگین EF >۲۰ غنی‌شدگی شدید نشان می‌دهند. بنابراین بر اساس مقادیر به دست آمده، کروم احتمالاً منشأ طبیعی (زمین زاد)، کادمیم و روی دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد و سه فلز دیگر یعنی سرب، مس و نیکل دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند ولیکن سهم منابع انسان‌زاد احتمالاً برای این سه فلز بیشتر از سهم منابع طبیعی است.

در این مطالعه به منظور تعیین دقیق‌تر منشأ فلزات در ذرات معلق از روش تحلیل مؤلفه اصلی نیز استفاده شد. هدف از به‌کارگیری این روش، کاهش ابعاد متغیرها و پیچیدگی روابط بین آن‌ها است. در این روش در حقیقت عناصر یا متغیرهایی که دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترکی هستند در یک مؤلفه اصلی قرار می‌گیرند (Zhai et al., 2018). هر مؤلفه استخراج شده درصدی از واریانس کل را تشکیل می‌دهد، که هر چه درصد این واریانس بیشتر باشد، ارزش یا نمره مؤلفه بیشتر خواهد بود. در هر مؤلفه متغیرهای که دارای بارگذاری بیشتر از ۰/۵ هستند به عنوان متغیرهای با اهمیت در آن مؤلفه در نظر گرفته می‌شوند (Wu et al., 2019). شایان‌ذکر است در روش PCA در این مطالعه علاوه بر شش فلز اصلی (Pb, Zn, Cd, Cu, Cr و Ni) غلظت برخی عناصر دیگر مانند Sr، Ti، Mn، Si و Sc نیز به عنوان داده‌های ورودی

در نظر گرفته شدند. نتایج نهایی حاصل از به‌کارگیری تحلیل مؤلفه اصلی در شکل (۳) آورده شده است. از ساختار اصلی داده‌های اولیه، ۳ مؤلفه که دارای نمره بیش از یک می‌باشند، به عنوان مؤلفه‌های اصلی در نظر گرفته شده‌اند. بعد از چرخش مؤلفه‌های اولیه به روش Varimax حول محورهای مختصات، اختلاف واریانس این مؤلفه‌ها نسبت به یکدیگر به حداکثر می‌رسد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مؤلفه اول با ۵۴ ٪ از واریانس کل کروم، تیتانیوم، استرانسیم، اسکاندیم، منگنز و سیلیسیوم بیشترین بارگذاری را نشان می‌دهند. در مؤلفه دوم با ۱۳ ٪ از واریانس کل فلزات سرب، کادمیم و روی بالاترین بارگذاری را دارا هستند. مؤلفه سوم با حدود ۱۰ ٪ واریانس کل دارای بارگذاری بالایی از دو فلز نیکل و مس است. قرارگیری عناصری کروم، تیتانیوم، استرانسیم، اسکاندیم، منگنز و سیلیسیوم در مؤلفه اول نشان‌دهنده منشأ عمدتاً یکسان (زمین زاد) این عناصر است. در غبارهای جوی و ذرات هوابرد عناصری مانند Cr، Sc، Ti، Sr و Mn غالباً دارای منشأ پوسته‌ای هستند و یا از فرسایش بادی خاک ناشی می‌شوند (Talib et al., 2018; Wu et al., 2019). مؤلفه دوم که شامل فلزات روی، سرب و کادمیم است گویای منشأ احتمالاً انسان‌زاد یا غیرطبیعی این فلزات در ذرات $PM_{2.5}$ است. بر اساس مطالعات انجام گرفته در محیط‌های شهری فلزات Zn و Cd در ذرات معلق در ارتباط با منبع غیر اگزوزی (non-exhaust) ترافیک خیابانی بوده و عمدتاً از فرسایش لاستیک خودروها و یا از ترمزگیری مکرر آن‌ها در سطح خیابان‌ها ناشی می‌شوند. مثلاً از فلز روی به صورت ZnO در ساخت تایر خودروها و طی فرایندی به نام ولکانش (Vulcanization) استفاده می‌شود (Apeagyei et al., 2011). با توجه به ترافیک بالای میدان هفت‌تیر و حجم بالای آمدوشد خودروها به‌ویژه اتوبوس‌ها و تاکسی‌ها غلظت بالای این دو فلز در ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده قابل توجیه به نظر می‌رسد. سرب در محیط‌های شهری معمولاً از احتراق بنزین و گازوئیل در موتور خودروها ناشی می‌شود. اگرچه استفاده از بنزین سرب‌دار از سال ۲۰۰۲ در ایران ممنوع اعلام شده است اما منابع دیگر سرب چون نشت روغن خودروها و یا احتراق ناقص گازوئیل (و نه بنزین) در موتورهای دیزلی (چون اتوبوس‌ها) می‌تواند سرب را وارد ذرات معلق جوی نماید. ضمن آنکه تعلیق مجدد خاک‌های آلوده به سرب به‌وسیله باد از جمله منابع دیگر Pb در محیط‌های شهری به حساب می‌آیند (Liu et al., 2019). در مؤلفه سوم دو فلز مس و نیکل حضور دارند. برای این دو فلز می‌توان منشأ توأم انسان‌زاد و طبیعی را در نظر گرفت. نیکل نیز از جمله فلزاتی است که در روغن موتور و یا در ترکیب هیدروکربن‌های نفتی و سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین منشأ انسان‌زاد این فلز به احتمال زیاد در ارتباط با ترافیک و احتراق بنزین و یا گازوئیل (exhaust emissions) در محیط شهری است. از فلز مس هم در پوشش خارجی و یا قطعات خودرو چون پوشش لنت‌های ترمز و یا تایر به‌وفور استفاده می‌شود. سایش مکانیکی این قطعات به‌ویژه در خیابان‌های پرترافیک می‌تواند به طور محلی فلز مس را وارد ذرات اتمسفری و غبارهای خیابانی نماید (Hjortenkrans et al., 2007). با این حال این فلزات می‌توانند از غبارهای هوابرد جوی و در ارتباط با منشأ پوسته‌ای باشند به‌ویژه فلز نیکل که غالباً به عنوان یک فلز زمینه با منشأ طبیعی در خاک‌ها در نظر گرفته می‌شود.



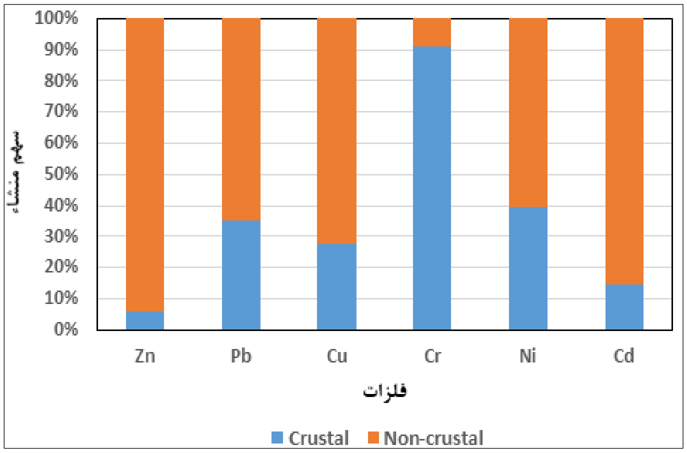
شکل ۳ . سه مؤلفه اصلی استخراج شده بر روی نمودار سه‌بعدی

Fig. 3. Three extracted principle components on a 3D plot

برای تعیین سهم فعالیت‌های انسان‌زاد (غیر پوسته‌ای) در میزان آلودگی ذرات معلق به فلزات سنگین می‌توان از رابطه (۵) استفاده کرد (Eby, 2004):

$$\text{سهم فعالیت انسان زاد} = \frac{(C_{\text{کل}}) - [(Al_{\text{نمونه}})(\frac{C}{Al})_{\text{مرجع}}]}{C_{\text{کل}}} \qquad (۵)$$

در این رابطه C غلطت کل فلز موردنظر و Al غلظت آلومینیوم در ذرات $PM_{2.5}$ و همچنین ماده مرجع (در اینجا پوسته زمین) است. در شکل (۴) درصد سهم منابع انسان‌زاد (غیرپوسته‌ای) و طبیعی (پوسته‌ای) برای فلزات مختلف آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه فلزات مورد مطالعه درصدی از منابع انسان‌زاد وجود دارد اما درصد این سهم برای دو فلز روی و کادمیم بیشتر است. در مقابل برای فلز کروم درصد سهم منابع طبیعی (پوسته‌ای) بالا است. برای فلزات دیگر چون مس، سرب و نیکل نیز درصد سهم منابع انسان‌زاد بالا است اما درصدی از منابع طبیعی هم وجود دارد که این بیانگر منشأ دوگانه (Mixed sources) این فلزات است.



شکل ۴. سهم منشأ انسان‌زاد (غیرپوسته‌ای) و طبیعی (پوسته‌ای) برای هر یک از فلزات مورد مطالعه

Fig. 4. Source contribution (crustal vs non-crustal) of each metal studied

ریخت‌شناسی و کانی‌شناسی ذرات

برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی ذرات معلق، داشتن آگاهی از شیمی و ساختار بلورین آن‌ها اهمیت زیادی دارد. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM مجهز به آشکارساز پراکنده‌کننده انرژی اشعه ایکس با EDS اطلاعات مفیدی را درباره مقدار و ترکیب عنصری ذرات به دست می‌دهد. همچنین این روش کمک شایانی به تعیین اندازه واقعی ذرات، شکل ذرات و اگرگات‌های مختلف موجود در ذرات می‌کند. در بررسی‌های SEM-EDS ریخت‌شناسی ذرات تا حدود بسیار زیادی نشان‌دهنده نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده ذرات است. حتی بر اساس این مشخصات ریخت‌شناسی می‌توان منشأ ذرات را تا حدی تعیین نمود.

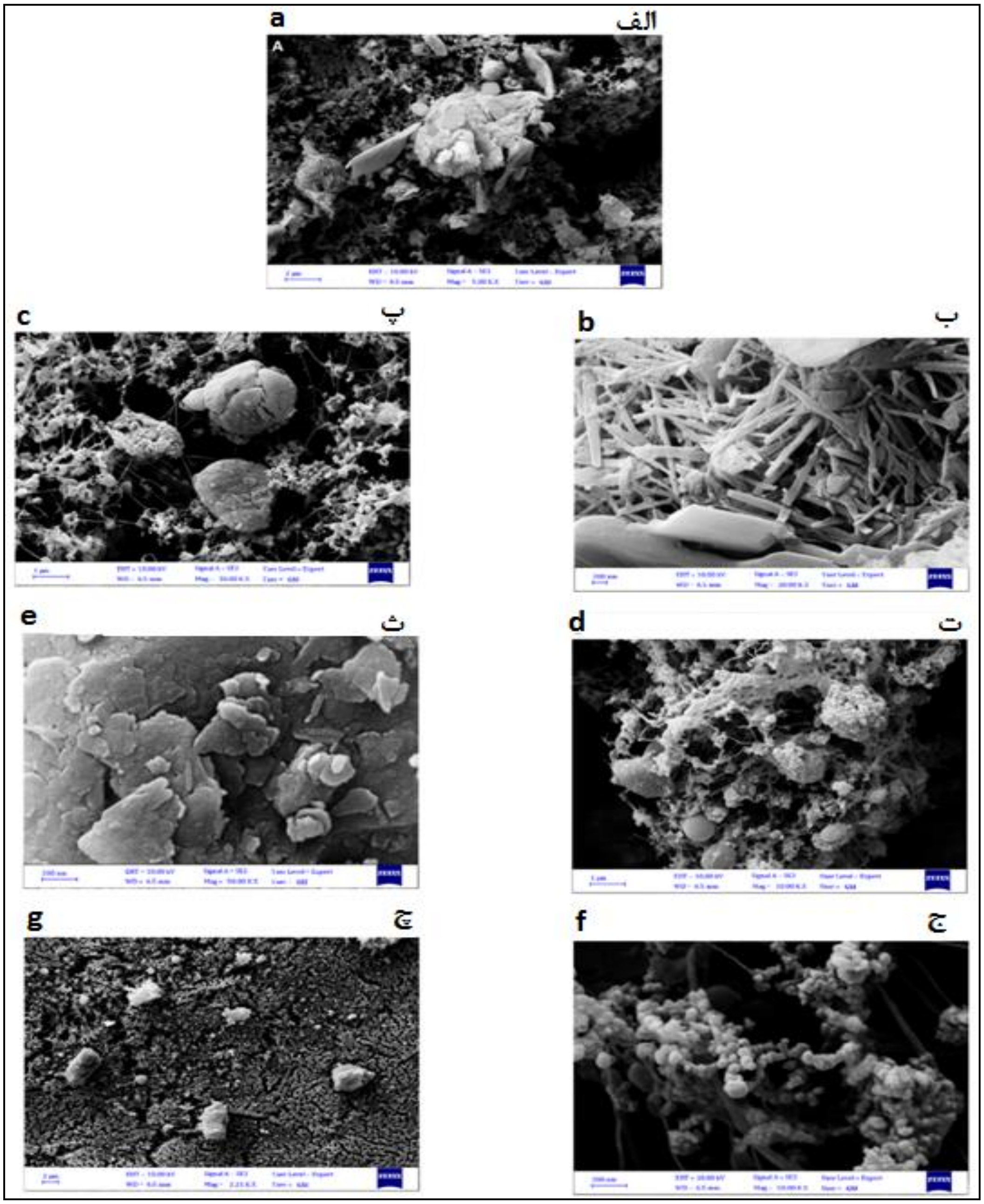
در شکل‌های (۵ آ، ب، پ، ت، ث، ج و چ) تصویر پس پراکنش SEM برخی ذرات جمع‌آوری شده در این مطالعه آورده شده است. به‌طورکلی، اندازه ذرات از ۲ میکرومتر تا ۲۰۰ نانومتر تغییر می‌کنند. بنابراین اندازه همگی ذرات با بخش ریز مواد معلق جوی منطبق است.

بر اساس ریخت‌شناسی ذرات $PM_{2.5}$ می‌توان آن‌ها را به دو گروه اصلی تقسیم کرد (Talbi et al., 2017):

۱- ذراتی که در تصاویر SEM با شکل نامنظم و با سطح ناهموار دیده شده و یا به صورت اگرگات‌های بی‌شکل خودنمایی می‌کنند. برای این ذرات معمولاً منشأ طبیعی (غبار خاک) در نظر گرفته می‌شود. شکل این ذرات به نوع هابیت بلوری، ترکیب شیمیایی و مدت‌زمان حمل آن‌ها در هوا بستگی دارد.

۲- ذراتی با شکل منظم کروی یا گرده شده با سطوح صاف که این ذرات غالباً از منابع انسان‌زاد (چون احتراق سوخت‌های فسیلی) و یا سوزاندن زیست‌توده ناشی می‌شوند (Usman et al., 2022).

در نمونه‌های مورد مطالعه هر دو شکل یاد شده از نظر ریخت‌شناسی مشاهده می‌شود. به‌طورکلی بر اساس تصاویر میکروگراف SEM به دست آمده ذرات به صورت بی‌شکل یا نامنظم (شکل ۵ آ)، میله‌ای شکل (شکل ۵ ب)، نامنظم کروی (۵ پ)، کاملاً کروی (شکل ۵ ت)، ورقه‌ای (شکل۵ ث) و همچنین به صورت اگرگات‌های بلند زنجیره (شکل۵ ج) یا بلورهای منفرد (شکل ۵ چ) مشاهده می‌شوند.

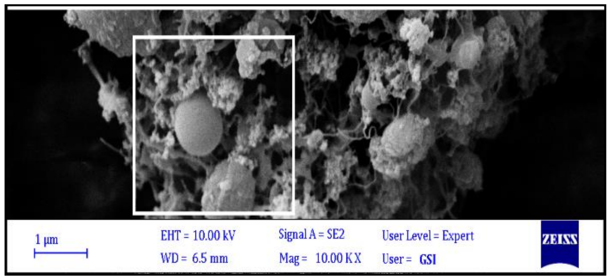


شکل ۵. تصاویر پس پراکنش SEM و مورفولوژی مختلف ذرات در نمونه‌های مورد مطالعه

Fig. 5. SEM backscattered electron images and morphology of $PM_{2.5}$ on the studied samples

بنابراین بر اساس مشخصات ریخت‌شناسی، ذرات $PM_{2.5}$ در ایستگاه مورد مطالعه دارای هر دو منشأ زمین زاد و انسان‌زاد هستند. مثلاً ذرات گرده شد و مدور که به صورت منفرد یا زنجیره‌ای در نمونه‌ها مشاهده می‌شوند به احتمال خیلی زیاد ذرات کربن خالص یا اصطلاحاً Soot هستند (شکل۶) که مستقیماً از احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی در موتور خودروها ایجاد شده و سپس از اگزوز آن‌ها خارج می‌شوند. در مقابل ذراتی که شکل نامنظم

داشته و ظاهر خرده شده با سطح ناصاف و خشن دارند احتمالاً از فرسایش بادی خاک ایجاد شده‌اند و در نتیجه دارای منشأ طبیعی می‌باشند.

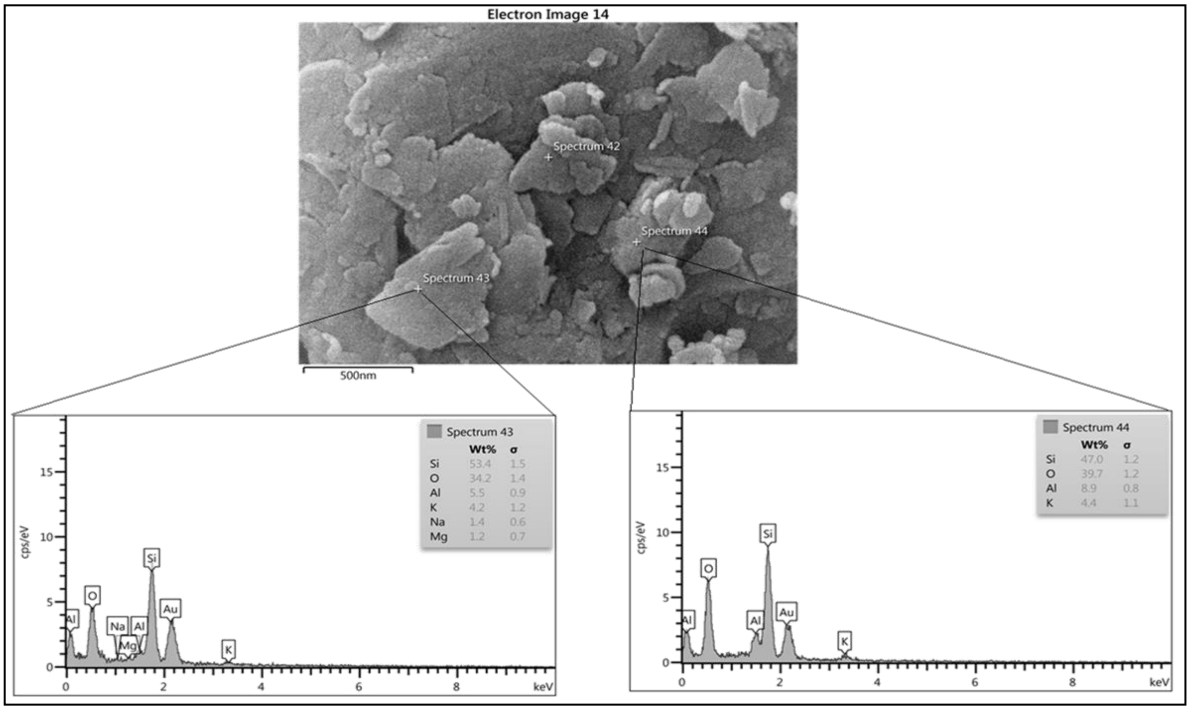


شکل ۶. ریخت مدور و کاملاً کروی کربن خالص (Soot)

Fig. 6. Spherical morph of soot on $PM_{2.5}$ particles

بر اساس ترکیب شیمیایی ذرات که از طیف EDS آن‌ها به دست آمده است عناصر C, O, Si, Al, Fe, Ca, S, F ,K Mg, Na و Cl با درصد وزنی‌های مختلف در ذات $PM_{2.5}$ مورد مطالعه حضور دارند. اکسیژن با میانگین درصد وزنی ۲۶/۵ ٪ ، کربن، ۱۴/۱ ٪، سیلیسیوم ۱۴/۵ ٪، آلومینیوم ۱۳/۲ ٪، کلسیم ۱۰/۳ ٪، و آهن ۵/۳ درصد وزنی بالاترین درصد عناصر را تشکیل می‌دهند. درصد بالای عناصری چون Si, Al, Fe و Ca در بین عناصر تشکیل‌دهنده بیانگر منشأ غبار پوسته‌ایی (خاک) این ذرات است. وجود عناصری چونS ,Cl, F و همچنین C در برخی نمونه‌ها بیانگر منشأ غیرطبیعی یا انسان‌زاد این عناصر در ذرات است. نکته جالب‌توجه وجود فلز Zn با میانگین درصد وزنی حدود ۱/۱ درصد در ترکیب شیمیایی برخی ذرات معلق جمع‌آوری شده است. مشابه این نتایج توسط ارفعی نیا و همکاران (۱۳۹۵) در ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده در ایستگاه پایش آلودگی هوا واقع در بیمارستان سینا (تهران) به دست آمده است.

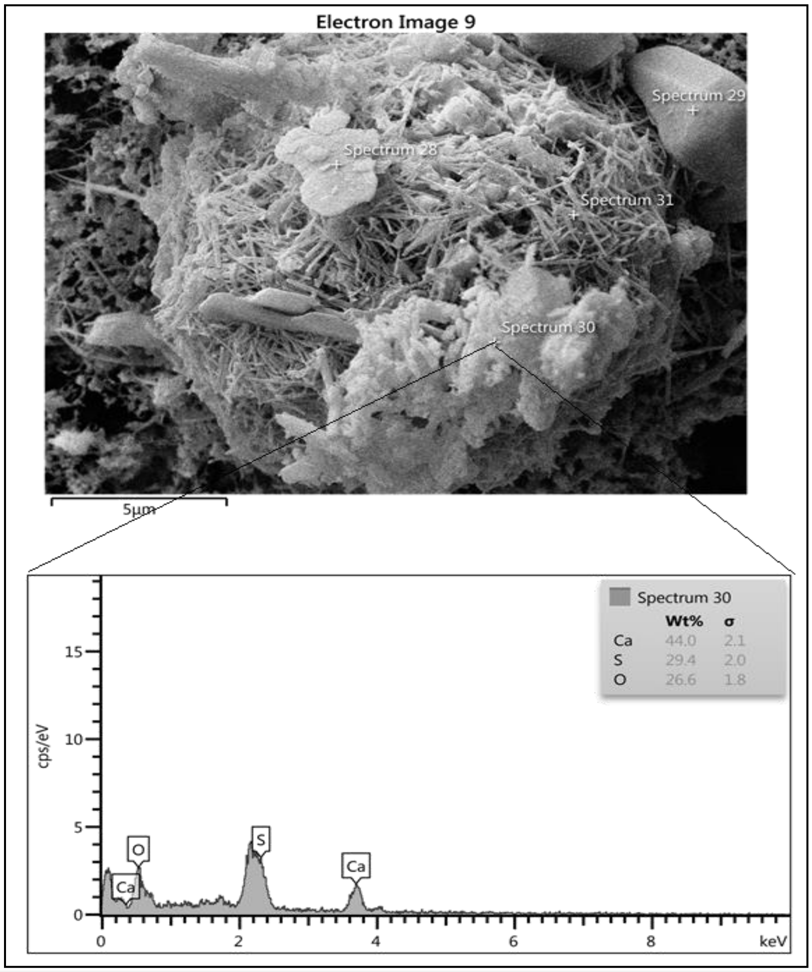
بر اساس ترکیب شیمیایی به دست آمده از آنالیز EDS می‌توان تا حدی کانی‌ها یا فازهای جامد تشکیل‌دهنده ذرات $PM_{2.5}$ جمع‌آوری شده را پیش‌بینی نمود. مثلاً در نمونه‌هایی که اکسیژن و سیلیس درصد وزنی بالایی را در ترکیب شیمیایی به خود اختصاص می‌دهند و در کنار آن‌ها عناصری چون Na, K, Al و Mg نیز با درصد وزنی‌های مختلف وجود دارد می‌توان انتظار داشت که کانی موردنظر به احتمال زیاد یک کانی رسی است (شکل ۷). وجود کانی‌های رسی نشان‌دهنده منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش بادی خاک است. ریخت‌شناسی بلوری این کانی‌ها در تصاویرSEM به صورت صفحه‌ای است که هابیت بلوری کانی‌های رسی است.



شکل ۷. طیف EDS مربوط به کانی‌های رسی در ذرات $PM_{2.5}$

Fig. 7. An energy-dispersive spectrum (EDS) of clay minerals in $PM_{2.5}$

کانی ژیپس هم یکی دیگر از کانی‌های تشکیل‌دهنده ذرات است. در طیف EDS این کانی عناصر کلسیم، اکسیژن و گوگرد حضور دارند. در تصاویر میکروگراف، ژیپس به صورت یکی از هابیت‌های بلوری خود یعنی میله‌ای یا منشوری شکل (پریسماتیک) با حالت دوقلویی دیده می‌شود (شکل ۸). وجود ژیپس در ذرات $PM_{2.5}$ در نوع خود جالب است. سولفور (سولفات) این کانی به احتمال زیاد از احتراق سوخت‌های فسیلی وارد هوا شده و سپس بر روی سطح کانی‌هایی چون کلسیت یا دولومیت جذب شده که نتیجه آن تشکیل کانی ژیپس به صورت ثانویه است. شایان‌ذکر آنکه وجود عنصر طلا در همه نمونه‌ها مربوط به پوشش یا ورقه طلا است که برای افزایش ضریب پراکنش الکترون از سطح نمونه بکار می‌رود و هدف از به‌کارگیری آن به دست آوردن تصاویری با کیفیت مطلوب‌تر است.



شکل ۸. طیف EDS مربوط به کانی ژیپس در ذرات $PM_{2.5}$

Fig. 8. An energy-dispersive spectrum (EDS) of gypsum mineral in $PM_{2.5}$

برای شناسایی بهتر و تعیین کیفی کانی‌های یا فازهای بلورین موجود در ذرات $PM_{2.5}$ از روش پراش پرتوایکس نیز استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده از ۳ نمونه مورد مطالعه (جدول ۴) کانی‌های کوارتز، کلسیت، ایلیت، کاندیت (نوعی کانی رسی) جز کانی‌های اصلی هستند. کانی‌های ژیپس و دولومیت در گروه کانی‌های فرعی و کانی‌های وزتیت (Wustite-FeO) و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب در نمونه‌های مورد مطالعه تشخیص داده شدند. این نتایج تا حد زیادی با نتایج حاصل از آنالیزSEM همخوانی دارد. وجود کانی‌های سیلیکاته آواری چون کانی‌های رسی و کوارتز می‌تواند دلیلی بر منشأ طبیعی آن‌ها در ذرات معلق جمع‌آوری شده باشند. همچنین کانی‌های کربناته چون کلسیت و دولومیت می‌توانند از هر دو منشأ طبیعی (فرسایش خاک) و یا در اثر فعالیت‌های ساختمان‌سازی وارد ذرات معلق موجود در هوا شده باشند. کانی کمیاب ووزیت که نوعی اکسید آهن به حساب می‌آید در اثر اکسیده شدن کانی‌های چون مگنتیت در حضور کربن بوجود می‌آیند. در طیف EDS اکسید آهن به همراه کربن به صورت فازهای کروی و نیمه گرده شده دیده می‌شوند که با منابع گسیل ترافیکی (به‌ویژه نشت روغن موتور بر سطح

خیابان‌ها) همراه هستند. وجود کانی هالیت هرچند به صورت فاز کمیاب جالب‌توجه است. این کانی در ذرات جوی معمولاً از دریا منشأ می‌گیرد اما با توجه به دوری تهران از دریا وجود این کانی را در ذرات می‌توان به فرایند تبخیر باران و بلورش کانی هالیت بر سطح فیلترها نسبت داد.

جدول ۴. فازهای بلورین اصلی، فرعی و کمیاب در سه نمونه از ذرات مورد مطالعه
Table 4. Major, minor and rare crystal phases in the three collected samples of $PM_{2.5}$

نمونه	فازهای اصلی	فازهای فرعی	فازهای کمیاب
۱	کلسیت، کوارتز، ایلیت	-	-
۲	کوارتز، کاندیت، کلسیت	دولومیت	
۳	کوارتز، کلسیت	ژیپس	وزتیت، هالیت

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج بدست آمده از این پژوهش مشخص شد که تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ در محدوده زمانی مورد مطالعه بسیار بالا و بیشتر از مقادیر مجاز و توصیه شده بین‌المللی است به طوری که کیفیت هوای میدان هفت‌تیر در هر ۵ ماه مورد مطالعه از نظر تمرکز ذرات $PM_{2.5}$ در سطح آلودگی شدید تا خیلی شدید قرار می‌گیرد. از نظر غلظت فلزات سنگین نیز آشکار شد که در مقایسه با استاندارهای جهانی میانگین غلظت دو فلز Pb و Cr در ذرات کمتر از حدود مجاز توصیه شده آن‌ها توسط WHO و USEPA است ولی میانگین غلظت دو فلز Cd و Ni در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از مقادیر سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا است. با توجه به محاسبه ضریب غنی‌شدگی و تعیین منشأ فلزات با استفاده از روش تحلیل مؤلفه اصلی مشخص شد که کروم احتمالاً منشأ طبیعی (زمین زاد)، کادمیم و روی دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد و سه فلز دیگر یعنی سرب، مس و نیکل دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند ولیکن سهم منابع انسان‌زاد برای این سه فلز نیز بیشتر از سهم منابع طبیعی آن‌ها است.

مطالعات ریخت‌شناسی با استفاده از تصاویر میکروگراف SEM مشخص ساخت که ذرات مورد مطالعه به صورت بی‌شکل یا نامنظم، میله‌ای شکل، نامنظم کروی، کاملاً کروی، ورقه‌ای و همچنین به صورت اگرگات‌های بلند زنجیره یا بلورهای منفرد پدید آمده‌اند. ترکیب شیمیایی ذرات که از طیف EDS آن‌ها بدست آمد نیز نشان داد که اکسیژن با میانگین درصد وزنی ۲۶/۵ ٪ ، کربن، ۱۴/۱ ٪، سیلیسیوم ۱۴/۵ ٪، آلومینیوم ۱۳/۲ ٪، کلسیم ۱۰/۳ ٪، و آهن ۰/۵ ٪ درصد وزنی بالاترین درصد عناصر را تشکیل می‌دهند. درصد بالای این عناصر بیانگر منشأ غبار پوسته‌ای (خاک) این ذرات و عناصر همراه آن است. در مقابل وجود درصد بالایی از عناصری چون Cl, F,S و C در برخی نمونه‌ها نشان‌دهنده منشأ غیرطبیعی یا انسان‌زاد این عناصر در ذرات است. بر اساس طیف EDS در نمونه‌هایی که اکسیژن و سیلیس به همراه عناصری چون Al، K، Na و Mg درصد وزنی‌های بالایی دارا هستند می‌توان انتظار داشت که کانی رسی کانی غالب تشکیل‌دهنده ذرات PM است. وجود کانی‌های رسی نشان‌دهنده منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش بادی خاک

است. در نمونه‌هایی نیز که عناصری چون کلسیم، کربن و اکسیژن درصدهای غالب عناصر را تشکیل می‌دهند می‌توان وجود کانی کلسیت را انتظار داشت. وجود کانی کلسیت هم بیانگر منشأ طبیعی و ناشی از فرسایش خاک است. در طیف به دست آمده برخی نمونه‌ها، کربن درصد وزنی بالایی را به خود اختصاص می‌دهد که می‌تواند دلیلی بر منشأ انسان‌زاد این ذرات است. نتایج بدست آمده از روش پراش پرتوایکس نیز مشخص ساخت که کانی‌های کوارتز، کلسیت، ایلیت، کاندیت (نوعی کانی رسی) به عنوان کانی‌های اصلی،کانی‌های ژیپس و دولومیت به عنوان کانی‌های فرعی و کانی‌های وزتیت و هالیت به عنوان فازهای کانیایی کمیاب در نمونه‌های مورد مطالعه حضور دارند.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای مهندس محمد رستگاری معاون نظارت و پایش محیط‌زیست تهران که امکان استفاده از تجهیزات و سایت نمونه‌برداری را فراهم آوردند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

احمدی بیرگانی، ح.، فیض نیا، س.، میرنژاد، ح.، احمدی، ح.، مک کویین، ک.، قربان پور، م.، "خصوصیات فیزیکی شیمیایی و کانی شناختی ذرات گرد و غبار و هواویز غرب ایران (مطالعه ی موردی: شهرهای آبادان و ارومیه)"، مجله منابع طبیعی ایران، جلد ۷۰، شماره ۳ (۱۳۹۶)۵۵۱-۵۶۷.

ارفعی نیا، ح.، حسـینی، م.، رنجبر وکیل‌آبادی، د.، اعلم الهدی، ع.، بنفشـه افشـان، س.، کرمانی، م.، " بررسـی ریخت‌شـناسـی و کانی‌شـناختی ذرات $PM_{2.5}$ در هوای منطقه دوازده شـهر تهران با تکیه بر تصـاویر آنالیزی SEM – EDX و آنالیزهای XRD ." مجله سلامت، جلد ۷، شماره ۲ (۱۳۹۵) ۱۳۴-۱۴۵.

درویشی خاتونی، ج.، عباساقی، ف.، محمدی، ع.، "کانی‌شناسی و ژئوشیمی رسوبی گردوغبارهای وارده به استان خوزستان". مجله مخاطرات طبیعی، جلد ۶، شماره ۱۴ (۱۳۹۶) ۱۶-۱.

رجبی، م.، بیرانوند، م.، " بررسـی غلظت و سـطوح آلودگی فلزات سـنگین در ذرات معلق در سـه شـهر سـنندج، خرم‌آباد و اندیمشـک"، فصلنامه علوم محیطی، جلد ۱۳، شماره ۴ (۱۳۹۴) ۹-۱۶.

مظلومی، س.، اسـماعیلی سـاری، ع.، بهرامی، فر ن.، معین‌الدینی، م.، "ارزیابی حضـور میزان حضـور فلزات و شـبه فلزات در گردوغبار خیابانی غرب و شرق تهران"، مجله سلامت و محیط‌زیست، جلد۱۰، شماره ۲ (۱۳۹۶) ۲۸۱-۲۹۲.

Alvi, M.U., Kistler, M., Mahmud, T., Shahid, I., Alam, K., Chishtie, F., Hussain, R., "The composition and sources of water-soluble ions in PM10 at an urban site in the Indo-Gangetic Plain", Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 196 (2019) 105-142.

Apeagyei, E., Bank, M.S., Spengler, J. D., "Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts", Atmospheric Environment, 45 (2011) 2310-2323.

Atiemo, M.S., Ofosu, G.F., Kuranchie-Mensah, H., Tutu, A.O., Palm, N.D., Blankson, S.A., "Contamination assessment of heavy metals in road dust from selected roads in Accra, Ghana", Research Journal of Environmental and Earth Sciences, 3 (2011) 473–480.

Chen, Y., Schleicher, N., Cen, K., Liu, X., Yu, Y., Zibat, V., Dietze, V., Fricker, M., Kaminski, U., "Evaluation of impact factors on PM2.5 based on long-term chemical components analyses in the megacity Beijing, China", Chemosphere, 155 (2016) 234–242.

Eby, G.N., "Principles of environmental geochemistry", Waveland press, Massachusetts, (2004).

Fang, G.C., Chang, C.N., Chu, C.C., Wu, Y.S., Fu, P., Yang, I.L., Chen, M.H., "Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM2.5 and PM2.5-10 aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung", Science of the Total Environment, 308 (2003) 1-16.

Hassanvand, M.S., Naddafi, K., Faridi, S., Arhami, M., Nabizadeh, R., Sowlat, M.H. "Indoor/outdoor relationships of PM_{10}, $PM_{2.5}$, and PM_1 mass concentrations and their water-soluble ions in a retirement home and a school dormitory", Atmospheric Environment, 82 (2014) 375-382.

Hien, P.D, Binh, N.T., Truong, Y., Ngo, N.T., Sieu, L.N., "Comparative receptor modelling study of TSP, PM2.5 and PM2−10 in Ho Chi Minh City", Atmospheric Environment, 35 (2001) 2669-2678.

Hjortenkrans, D.S.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A.V., "Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005", Environmental Science and Technology, 41 (2007) 5224–5230.

Kermani, M., Jafari, A.J., Gholami, M., Arfaeinia, H., Shahsavani, A., Fanaei, F., "Characterization, possible sources and health risk assessment of PM2.5-bound heavy metals in the most industrial city of Iran", Journal of Environmental Health Science and Engineering, 19 (2021) 151–163.

Liu, J., Chen, Y., Chao, S., Cao, H., Zhang, A., "Levels and health risks of $PM_{2.5}$-bound toxic metals from firework/firecracker burning during festival periods in response to management strategies", Ecotoxicology and Environmental Safety, 171 (2019) 406–413.

Liu, P.P., Lei, Y.L., Ren, H.R., Gao, J.J., Xu, H.M., Shen, Z.X., Zhang, Q., Zheng, C.L., Liu, H.X., Zhang, R.J., Pan, H., "Seasonal variation and health risk assessment of heavy metals inPM2.5 during winter and summer over Xi'an, China", Atmosphere, 8 (2017) 91-99.

Mbengue, S., Alleman, L.Y., Flament, P., "Bioaccessibility of trace elements in fine and ultrafine atmospheric particles in an industrial environment", Environmental Geochemistry and Health, 37 (2015) 875-889.

Mohseni Bandpi, A., Eslami, A., Shahsavani, A., Khodagholi, F., Aliaghaei, A., Alinejad, A., "Water-soluble and organic extracts of ambient PM2.5 in Tehran air: Assessment of genotoxic effects on human lung epithelial cells (A549) by the Comet assay", Toxin Review, 36 (2017) 116–124.

Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He K., Ma, Y., Yang, F., Yu X., Duan, F., Lei Y., "Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols", Science of the Total Environment, 330 (2004) 145-158.

Rashki, A., Eriksson, P.G., Rautenbach, C.J.W., Kaskaoutis, D.G., Grote, W., Dykstra, J., "Assessment of chemical and mineralogical characteristics of airborne dust in the Sistan region, Iran", Chemosphere, 90 (2013) 227–236.

Shah, M.H., Shaheen, N., Jaffar, M., Khalique, A., Tariq, S.R., Manzoor, S., "Spatial variations in selected metal contents and particle size distribution in an urban and rural atmosphere of Islamabad, Pakistan", Journal of Environmental Management, 78 (2006) 128-137.

Shahsavani, A., Naddafi, K., Jaafarzadeh, N., Mesdaghinia, A., Yunesian, M., Abizadeh, R., Arhami, M., Yarahmadi, M., Sowlat, M., Ghani, M., Jonidi Jafari, A., Alimohamadi, M., Otevalian, S., Soleimani, Z., "Characterization of ionic composition of TSP and PM10 during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran", Environmental Monitoring and Assessment, 184 (2012) 6683-6692.

Soleimani, M., Amini N., Sadeghian, B., Wang, D., Fang, L., "Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM2.5) in Isfahan City, Iran", Journal of Environmental Sciences, 72 (2018) 166-175.

Tagliani, S.M., Carnevale, M., Armiento, G., Monterealib, M.R., "Content, mineral allocation and leaching behavior of heavy metals in urban $PM_{2.5}$", Atmospheric Environment, 153 (2017) 47-60.

Talbi, A., Kerchich, Y., Kerbachi, R., Boughedaoui, M., "Assessment of annual air pollution levels with PM1, PM2.5, PM10 and associated heavy metals in Algiers, Algeria", Environmental Pollution, 232 (2018) 252–263.

Talebi, S.M., Tavakoli, T.,"Level of PM10 and its chemical composition in the atmosphere of the city of Isfahan", Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 5(2008) 62-67.

USEPA, "National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)", Washington DC, (2014).

USEPA, "Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables". https://www.epa.gov/ risk. (2016)

USEPA, "Reference method for the determination of fine particle matter as PM2.5 in the atmosphere. US Environmental Protection Agency; 40 CFR 58, Appendix L, as amended July 18, (1997).

Usman, F., Zeb, B., Alam, K., Huang, Z., Shah, A., Ahmad, I., Ullah, S., "In-Depth Analysis of Physicochemical Properties of Particulate Matter (PM10, PM2.5 and PM1) and Its Characterization through FTIR, XRD and SEM–EDX Techniques in the Foothills of the Hindu Kush Region of Northern Pakistan", Atmosphere, 124 (2022) 1-21.

Wang, K., Wang, W., Li, L., Li, J., Wei, L., Chi, W., Hong, L., Zhao, Q., Jiang, J., "Seasonal concentration distribution of PM1.0 and PM2.5 and a risk assessment of bound trace metals in Harbin, China: Effect of the species distribution of heavy metals and heat supply", Scientific Reports, 10 (2020) 60-81.

Wang, X.H., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M., "Chemical composition and sources of PM10 and PM2.5 aerosols in Guangzhou, China", Environmental Monitoring and Assessment, 119 (2006) 425–439

WHO, "Guidelines for Air Quality," Geneva, (2016).

WHO, "Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Summary of risk assessment", Global update (2005).

Wu, Y., Lu, B., Zhu, X.L, "Seasonal Variations, Source Apportionment, and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM2.5 in Ningbo, China", Aerosol and Air Quality Research, 19 (2019) 2083–2092.

Zereini, F., Wiseman, L.S., "Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts", Springer-Verlag, Heidelberg, (2010).

Zhai, Y.B., Liu, X.T., Chen H.M., Xu B.B., Zhu L., Li, C.T., Zeng G.M., "Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM2.5 from Changsha", Science of the Total Environment, 493 (2014) 109–115.