

طراحی سامانه اندازه‌گیری آلاینده‌های BTEXs در خروجی گاز آگزوز برخی از خودروهای داخلی و خارجی در شهر تهران

سید حجت الله کاظمی^{۱*}، علیرضا دهاقین^۲، هادی قنبرنژاد^۳، طاهره پورصابری^۱، مریم سادات حسینی^۳، فرنود فرزام^۱، سیما قادرنیا^۱

حسین کاظمی^۱ و مرتضی افشاری^۱

۱- گروه پژوهش تجزیه‌های دستگاهی، مرکز پژوهش تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، مدیریت پژوهش و فناوری، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳۱

چکیده

در این مقاله، غلظت آلاینده‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها در خروجی گاز آگزوز برخی از خودروهای پرتعداد داخلی و خارجی در شهر تهران اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. بدین منظور ۷ گروه خودرو بنزینی داخلی شامل پراید، پژو ۴۰۵، تندر (۹۰ L)، پژو ۲۰۶، سمند بدون کاتالیزور، سمند با کاتالیزور، تیبا و خودرو خارجی مزدا ۳ انتخاب و توسط یک فرآیند مشخص و درحالت درجا، از آنها نمونه‌برداری شد. در فرآیند اندازه‌گیری ابتدا آلودگی‌های مذکور بر روی بستر کربن فعال جذب و پس از استخراج با دی‌سولفید کربن توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی با آشکارسازهای جرمی و یونش شعله‌ای شناسایی و اندازه‌گیری شدند. نتایج به‌دست آمده به‌وضوح نشان‌دهنده این مطلب است که غلظت آلاینده‌های مورد بررسی در آگزوز خودروهای داخلی در مقایسه با خودرو خارجی بسیار بالاتر بوده است (متوسط غلظت BTEX در آگزوز خودروی پراید ۱۳/۳ ppm در مقابل ۰/۱۱ ppm برای مزدا ۳ بود). در بین خودروهای داخلی پس از پراید، خودروی پژو ۴۰۵ بیشترین میزان (۶/۳۱ ppm غلظت BTEX در آگزوز) و خودروی سمند کاتالیزوردار (۱/۴۹ ppm BTEX در آگزوز) کم‌ترین میزان این آلاینده‌ها را نشر می‌کنند. با توجه به تعدد خودروهای داخلی نسبت به خودروهای خارجی در ایران و طبیعتاً در شهر تهران، انتظار می‌رود میزان این ترکیبات در هوای تهران و سایر شهرهای بزرگ از حدود مجاز هوای محیط (متوسط سالیانه $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) بالاتر باشد که نتایج سایر تحقیقات نیز این مطلب را تأیید می‌کنند. نتایج این تحقیق ارزیابی اولیه معناداری، برای اجرای تحقیقات تکمیلی، پیش روی سازمان‌های متولی بهبود کیفیت محیط زیست، تولید کنندگان سوخت و شرکت‌های خودروسازی قرار خواهد داد.

کلمات کلیدی: BTEXs، موتور بنزینی، آگزوز خودرو، تهران، آلاینده‌های هوا

*مسئول مکاتبات

kazemiho@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3502.2618)

مقدمه

رفتار نامتعادل، نقصان حافظه، بی‌خوابی، کم‌اشتهایی و کم شدن دید و شنوایی، افزایش دمای بدن، ترشح بزاق، رعشه، عوارض قلبی، ناراحتی‌های معده، کلیه و کبد هستند.

عمده منابع انتشار ترکیبات BTEXs، فعالیت‌های بشری در محیط زیست و از طریق تردد وسایل نقلیه، هواپیما، نشستی‌های ناشی از استخراج، حمل و فروش نفت و مشتقات نفتی، سوختن ناقص نفت و گاز و زغال سنگ، دفع ضایعات برخی از کارخانه‌جات و زباله‌های صنعتی و... است. از منابع جزئی دیگر که ناشی از فعالیت‌های انسانی است می‌توان به سیگار کشیدن، پخت و پز، سیستم گرمایشی، نظافت و شستشو، تعمیرات در بخشی از ساختمان یا آپارتمان، ضدعفونی یا سمپاشی منازل، استفاده از حلال‌ها، جلادهنده‌ها و رنگ روغن و حتی از طریق مبلمان و مواد پوششی دیوارها و کف اشاره نمود. از منابع طبیعی نشر این مواد می‌توان به گازهای منتشره از آتشفشان‌ها و آتش سوزی جنگل‌ها اشاره کرد. در شهرهای بزرگ، عمده منابع نشر این ترکیبات سوختن نفت، گاز و زغال سنگ در مراکز صنعتی و در ضایعات برخی از کارخانه‌جات، خودروهای بنزینی و جایگاه‌های سوخت است. در این میان سهم خودروها در انتشار این مواد قابل توجه است [۷ و ۹-۱۲]. این موضوع لزوم وضع قوانین سخت‌تر برای انتشار آلاینده‌ها از آگزوز خودروها را تأیید می‌کند. در حال حاضر با انجام اصلاحاتی که بر روی سوخت، موتور و آگزوز صورت گرفته است، به میزان قابل توجهی از انتشار آلاینده‌های ناشی از تردد خودروها کاسته شده است. با این حال فقط برای بخشی از آلاینده‌های خروجی (مانند اکسیدهای نیتروژن، منواکسیدکربن، کل هیدروکربن‌ها و ذرات معلق) قانون وضع شده است.

تقریباً تمامی افراد ساکن در شهرها (به‌خصوص افراد ساکن در شهرهای صنعتی) در سراسر جهان در خطر تماس با آلودگی‌های شیمیایی متنوعی پیرامون خود هستند. مواجهه با این مواد می‌تواند منجر به اثرات بهداشتی متعددی بر افراد شود. در میان آلودگی‌های شیمیایی، ترکیبات آلی فرار^۱ سهم زیادی را به خود اختصاص داده‌اند. این ترکیبات یکی از عوامل اصلی آلوده‌کننده هوا بوده و به‌علت سرعت تبخیر بالا و انتشار سریع در محیط پیرامون، باعث مواجهه بسیاری از افراد و متعاقب آن اثرات جبران‌ناپذیر بر سلامت افراد می‌شود [۱-۳].

ترکیبات آلی فرار شامل تعداد زیادی از ترکیبات آلی هستند که در محیط زیست، محیط‌های کاری و محصولات مصرفی یافت می‌شوند. بنابراین، انسان به‌راحتی از طریق تماس تنفسی، پوستی و خوراکی در معرض این ترکیبات قرار می‌گیرد. به‌دلیل فرار بودن و بالا بودن فشار بخار این ترکیبات، راه تنفسی به‌عنوان مهم‌ترین راه مواجهه با این ترکیبات محسوب می‌شود [۴ و ۵]. BTEXs یک عبارت اختصاری برای چهار ترکیب بنزن^۲، تولوئن^۳، اتیل بنزن^۴ و زایلن‌ها^۵ (شامل ایزومرهای پارا، ارتو و متا) است. این مواد از اصلی‌ترین مواد اولیه و حلال‌های مورد استفاده در صنایع هستند. در بین این مواد بنزن از اهمیت خاصی برخوردار است. بنزن بطور موثری جذب بدن شده و در سراسر بدن پخش می‌شود. استنشاق طولانی مدت بنزن باعث اختلالات خونی در انسان می‌شود. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)^۶ بنزن را در گروه A مواد سرطان‌زا طبقه‌بندی کرده است [۱، ۲ و ۶-۸]. این ترکیب در گذشته به‌عنوان یک حلال متداول در آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شد ولی بعد از پی بردن به خاصیت سرطان‌زایی آن، استفاده از آن به‌عنوان حلال بسیار محدود شد و سعی شد از حلال‌های مشابه استفاده شود. دیگر ترکیبات این گروه دارای مضراتی همچون ایجاد خستگی، سرگیجه، ضعف،

1. Volatile Organic Compounds (VOCs)
2. Benzene
3. Toluene
4. Ethyl Benzene
5. Xylenes
6. United States Environmental Protection Agency

مرحله تخلیه در لوله داغ اگزوز اکسید خواهند شد و می‌سوزند ولی در صورتی که دمای لوله اگزوز و مقدار اکسیژن موجود در آن به اندازه کافی بالا نباشد، مقداری هیدروکربن نسوخته و نیم‌سوخته نیز در گازهای خارج شده از اگزوز یافت می‌شود. براساس استاندارد یورو ۴ و ۵ حداکثر میزان کل ترکیبات آروماتیکی و بنزن در بنزین به ترتیب برابر با ۳۵ و ۱٪ حجمی است. در این میان آروماتیک‌ها بخشی عمده‌ای از ترکیبات آروماتیک بنزین را به خود اختصاص می‌دهند (تقریباً ۱۸٪ حجمی/حجمی) [۸]. به‌علت پایداری بالاتر این ترکیبات نسبت به سایر ترکیبات آلی، چرخش پیوند دوگانه در حلقه بنزن تشکیل دهنده ترکیبات BTEXs باعث ایجاد پایداری حرارتی و مقاومت بیشتر این ترکیبات در برابر سوختن، مقداری از این ترکیبات به‌صورت نسوخته یا نیم‌سوز در گاز خروجی اگزوز مشاهده می‌شود. میزان BTEXs خروجی از اگزوز به عوامل زیادی مانند نحوه عملکرد موتور، کیفیت بنزین مصرفی، ترکیبات مکمل اضافه شده به سوخت و کاتالیزورهای به‌کار گرفته شده در خودروها بستگی دارد [۲۰-۲۳]. با توجه به اهمیت انتشار ترکیبات آروماتیک از اگزوز خودروها و به‌منظور ارزیابی اولیه خودروهای ایرانی، در این تحقیق اندازه‌گیری ترکیبات آروماتیک (BTEXs) در گاز خروجی اگزوز خودروهای بنزینی، برای اولین بار در ایران، اجرا گردید. خودروهای مورد بررسی شامل پراید، پژو ۴۰۵، تندر (۹۰ L)، پژو ۲۰۶، سمند بدون کاتالیزور، سمند با کاتالیزور، تیبا، و مزدا ۳ بود. تمامی نمونه‌برداری‌ها در حالت ایستای^۱ موتور انجام پذیرفت و گازهای اگزوز پس از عبور از رطوبت‌گیر از روی بستر کربن فعال عبور داده شد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه و استخراج با حلال توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی با آشکارسازهای جرمی و یونش شعله‌ای شناسایی و اندازه‌گیری شدند.

از طرف دیگر ترکیبات سرطان‌زا مشخصی مانند بنزن بدون وضع محدودیت رها شده‌اند [۱۳]. آخرین استاندارد اتحادیه اروپا در خصوص گازهای خروجی از اگزوز بر کاهش میزان گازهای گلخانه‌ای ($NxOy$) و ذرات معلق و کل هیدروکربن‌ها تاکید دارد [۱۴]. نتایج بسیاری از فعالیت‌های تحقیقاتی و از جمله این تحقیق نشان می‌دهد که میزان آروماتیک‌های شاخص (BTEX) در اگزوز خودروها قابل ملاحظه است [۱۵-۱۷]. این غلظت‌های قابل توجه در درجه اول ناشی از حذف سرب، که به‌عنوان یک بهبوددهنده اکتان به بنزین اضافه می‌شد و جایگزینی آن با ترکیبات آروماتیک است [۱۷]. هیدروکربن‌های آروماتیک جدای از اثرات مستقیمی که روی سلامتی انسان دارند به شدت از لحاظ شیمیایی فعال بوده و نقش اساسی در شیمی اتمسفر ایفا می‌کنند [۱۸]. این ترکیبات به‌عنوان پیش ماده تولیدکننده ازون تروپوسفری و ذرات معلق شناخته می‌شوند [۱۹]. به‌طور کلی خودروهای بنزینی به چند طریق ترکیبات BTEXs را در محیط منتشر می‌کنند:

- ۱- تبخیر و انتشار از مخزن سوخت خودرو
 - ۲- تبخیر و انتشار این ترکیبات از قسمت‌های مختلف موتور
 - ۳- گاز خروجی از اگزوز خودرو
- احتراق ناقص بنزین در محفظه احتراق موتور خودروها، باعث خروج هیدروکربن‌های نسوخته و یا نیم‌سوخته از اگزوز خودروها می‌شود. به‌علت وجود ترکیبات BTEXs در بنزین، این ترکیبات ممکن است به‌صورت نسوخته یا نیم‌سوخته از اگزوز خودروها وارد محیط شوند. در صورتی که مخلوط سوخت و هوا در داخل سیلندر کامل همگن باشد و اختلاط آن به‌صورت کامل انجام گیرد، احتمال بوجود آمدن هیدروکربن‌های نسوخته و یا نیم‌سوخته خیلی کم است؛ ولی به‌علت ایده‌آل نبودن فرآیند احتراق، بخشی از سوخت به‌صورت نسوخته و یا نیم‌سوخته از موتور خارج می‌شود. مقدار زیادی از این مواد در

1. Idle

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

مواد

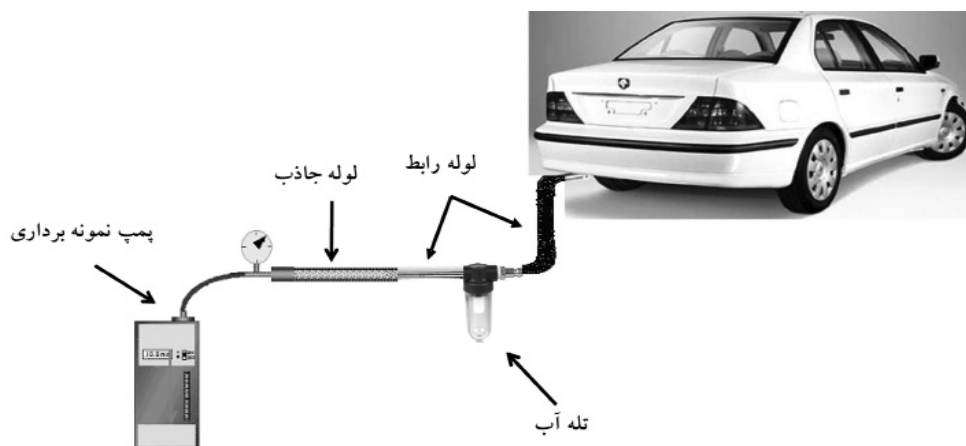
تمامی مواد مورد استفاده خلوص بالایی داشته^۱ و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. کربن دی‌سولفید (CS₂) با درصد خلوص بالای ۹۹/۹٪ و عاری از بنزن از شرکت مرک و لوله‌های جاذب حاوی کربن فعال ساخت شرکت SKC بودند.

نمونه‌برداری:

در این تحقیق از ۷ گروه خودرو داخلی شامل پراید، پژو ۴۰۵، تندر (L ۹۰)، پژو ۲۰۶، سمند بدون کاتالیزور، سمند با کاتالیزور، تیبا و یک گروه خودرو خارجی مزدا ۳ نمونه‌برداری انجام شد. همچنین از هر گروه خودرو ۵ دستگاه و از هر دستگاه ۳ بار، در مجموع ۱۲۰ بار نمونه‌برداری صورت گرفت. تمامی خودروها دارای معاینه فنی بوده و از بنزین یکسان که در یک روز مشخص از یک پمپ بنزین تهیه شده بود استفاده کردند. مراحل نمونه‌برداری از خودروهای مذکور به شرح زیر است:

ابتدا خودرو مورد نظر پس از روشن شدن چراغ بنزین، فراخوانده شد و میزان ۳۰ لیتر بنزین (که از یک پمپ بنزین مشخص در یک روز تهیه و انبار شده) به مخزن سوخت خودرو منتقل و درب آن

پلمب شد. سپس خودرو در اختیار صاحب خودرو قرار داده شد تا زمانی که نصف سوخت تزریق شده مصرف شود. این امر به منظور اطمینان از جایگزینی سوخت تزریق شده با سوخت قبلی در سیستم سوخت رسانی خودرو است. پس از طی این مراحل خودرو به داخل پژوهشگاه صنعت نفت منتقل شده و در این مرحله ابتدا به مدت ۱۵ min در جا روشن نگه داشته شد تا موتور خودرو به یک پایداری نسبی برسد. سپس سامانه نمونه‌برداری بر روی آگزوز ماشین نصب شده و نمونه‌برداری از خودرو مذکور شروع می‌شود. در شکل ۱ شمای کلی سامانه نمونه‌برداری نشان داده شده است. در این سامانه ابتدا آب موجود در گاز خروجی آگزوز توسط تله آب حذف شده و پس از آن گاز آگزوز عاری از رطوبت، توسط پمپ با جریان مشخص از روی جاذب کربن فعال عبور داده می‌شود. پس از پایان نمونه‌برداری دوطرف لوله حاوی جاذب بسته شده و تا زمان آنالیز در دمای ۱۰ °C نگهداری می‌شود. لازم به ذکر است که میزان جریان گاز براساس محدوده پیشنهادی در استانداردهای ASTM D3686 و ASTM 3687 ، 100 cc/min ، BS- 6069 انتخاب و مدت زمان عبور گاز از روی بستر جاذب در زمان‌های مختلف بررسی و زمان بهینه ۶ min تعیین شد.



شکل ۱ شمای کلی سامانه نمونه‌برداری

اطمینان از حضور و آنالیز کیفی ترکیبات BTEXs در گاز خروجی اگزوز از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز جرمی (GC-MS) ^۲ ساخت شرکت شیمادزو ^۴ استفاده شد. ستون این دستگاه DB-5 به طول ۳۰ m و قطر ۲۵۰ μm با ضخامت لایه ۰/۲۵ μm است.

نتایج و بحث

شناسایی کیفی

قبل از هر اندازه‌گیری، ترکیبات BTEXs استخراج شده در حلال کربن دی‌سولفید توسط دستگاه GC-MS شناسایی شدند تا هم از حضور این ترکیبات اطمینان حاصل شود و هم ترتیب و نوع این ترکیبات خارج شده از ستون کروماتوگرافی مشخص شود. کروماتوگرام نشان داده شده در شکل ۲ از دستگاه GC-MS به دست آمده است که نتیجه تزریق نمونه استخراج شده از خودروی پژو ۴۰۵ به عنوان نمونه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های نام‌گذاری شده با ترکیبات BTEXs به وضوح و با شدت زیاد پدیدار می‌شوند که علاوه بر اثبات حضور این ترکیبات و ترتیب خروج این ترکیبات، نشان از مقادیر زیاد این ترکیبات در گاز خروجی اگزوز می‌دهند. این فرآیند برای تمامی خودروها انجام شد و نتایج مشابهی به دست آمد. به منظور تعیین دقیق و کمی این ترکیبات از دستگاه GC-FID استفاده شد که در ادامه توضیح داده خواهد شد.

شناسایی کمی

پس از شناسایی کیفی، غلظت هر یک از ترکیبات BTEXs در نمونه‌های استخراج شده توسط دستگاه GC-FID اندازه‌گیری و نتایج در جدول ۱ آورده شد. قبل از شروع به کار، محلولی حاوی تمام ترکیبات BTEXs به دستگاه تزریق و زمان و ترتیب خروج هر یک از این ترکیبات بر روی کروماتوگرام مشخص شد.

لازم به توضیح است که لوله‌های حاوی کربن فعال از دو بخش مجزا و پشت سرهم (بخش جذب و بخش بازیابی) تشکیل شده است که بخش بازیابی امکان تشخیص اشباع شدگی در بخش اصلی (جذب) را فراهم می‌نماید.

روش اندازه‌گیری

تمامی اندازه‌گیری‌ها و محاسبات مربوطه براساس روش‌های استاندارد NIOSH1501، BS-6069، ASTM 3687، D3686 و استاندارد داخلی ۱۳۹۱-۰۰ سازمان محیط زیست انجام شدند. همچنین به منظور استخراج ترکیبات BTEXs از روی سطح جذب کربن فعال، از روش استخراج توسط حلال کربن دی‌سولفید استفاده شد. تمامی تجهیزات و روش‌های دستگاهی نیز بر طبق استاندارد NIOSH1501 انتخاب شدند. به‌طور خلاصه، طبق این استانداردها دمای آون دستگاه کروماتوگرافی گازی، در ابتدا به مدت ۱۰ min در دمای ۴۰ °C نگه داشته می‌شود و سپس با سرعت ۱۰ °C/min به دمای ۲۳۰ °C می‌رسد. دمای محل تزریق ۲۵۰ °C بوده و نمونه در محل تزریق با نسبت ۱ به ۵ رقیق می‌شود. گاز حامل هلیوم است که با سرعت ۲/۶ cc/min جریان دارد. میزان تزریق برای تمامی اندازه‌گیری‌ها ۱ میکرولیتر از نمونه استخراج شده است. تمامی اندازه‌گیری‌ها براساس محاسبه سطح زیر پیک‌های کروماتوگرام خروجی دستگاه GC-FID و رسم منحنی‌های کالیبراسیون برای هر یک از ترکیبات BTEXs انجام شد. به منظور شناسایی کیفی ترکیبات جذب شده بر روی سطح جذب از دستگاه GC-MS استفاده شد.

تجهیزات و دستگاه‌ها

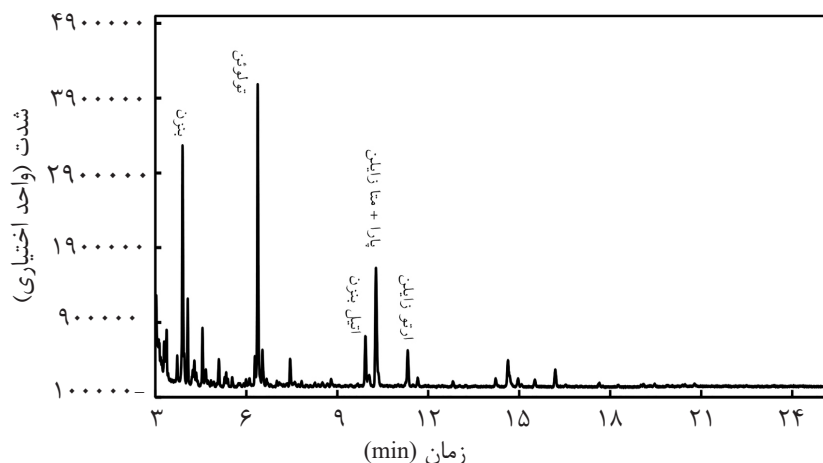
تمامی اندازه‌گیری‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت اجیلنت^۱ انجام شد. این دستگاه مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) ^۲ بوده که ستون استفاده شده در آن از جنس پلی‌اتیلن گلایکول (DB-WAX) به طول ۳۰ m و قطر ۲۵۰ μm و ضخامت لایه ۰/۲۵ μm است. به منظور

1. Agilent

2. Flame Ionization Detector

3. Gas Chromatography-mass Spectrometry

4. Shimadzu



شکل ۲ کروماتوگرام به دست آمده از دستگاه GC-MS جهت شناسایی ترکیبات BTEXs در نمونه استخراجی از خودروی پژو ۴۰۵

جدول ۱ داده‌های حداقل، حداکثر و میانگین آلاینده‌های BTEXs برای هر خودروی مورد بررسی

مدل خودرو غلظت (ppm)		پراید	پژو ۲۰۶	پژو ۴۰۵	تندر	مزد ۳	تیبا	سمند با کاتالیزور	سمند بدون کاتالیزور
		بنزن	حداقل غلظت	۳/۲۸	۰/۲۱	۰/۷۸	۱/۰۳	ND ^۱	۰/۰۶
	حداکثر غلظت	۹/۹۴	۱۰/۸۸	۷/۴۱	۲/۸۹	۰/۱۳	۷/۰۱	۳/۴۱	۷/۷۹
	میانگین غلظت	۶/۲۹	۳/۴۵	۳/۶۸	۳/۵۷	۰/۰۶	۳/۰۱	۰/۷۹	۳/۸۳
تولوئن	حداقل غلظت	۲/۶۳	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۳۱	ND	۰/۰۵	N.D	۰/۵۷
	حداکثر غلظت	۹/۷۸	۵/۶۵	۵/۴۸	۱/۴۸	۰/۰۵	۴/۹۳	۱/۵۸	۶/۱۸
	میانگین غلظت	۵/۲۱	۲/۰۴	۲/۰۰	۰/۷۹	۰/۰۵	۱/۴۷	۰/۴۶	۲/۵۱
اتیل بنزن	حداقل غلظت	۰/۱۲	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۳	ND	ND	N.D	۰/۰۸
	حداکثر غلظت	۱/۰۰	۰/۵۱	۰/۴۲	۰/۰۹	ND	۰/۴۱	۰/۱۵	۰/۵۹
	میانگین غلظت	۱/۴۳	۱/۱۷	۱/۱۷	۱/۰۶	ND	۱/۱۳	۱/۰۵	۱/۲۲
پارا زایلین	حداقل غلظت	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	ND	ND	N.D	۰/۰۴
	حداکثر غلظت	۰/۵۳	۰/۳۹	۰/۲۶	۰/۰۸	ND	۰/۲۳	۰/۱۲	۰/۳۲
	میانگین غلظت	۱/۲۷	۰/۱۳	۰/۱۰	۱/۰۵	ND	۱/۰۹	۱/۰۵	۱/۱۲
متا زایلین	حداقل غلظت	۰/۲۸	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۷	ND	ND	N.D	۰/۱۱
	حداکثر غلظت	۱/۵۲	۱/۰۲	۰/۶۶	۰/۲۶	ND	۰/۵۸	۰/۳۱	۰/۸۷
	میانگین غلظت	۱/۷۵	۱/۳۴	۱/۲۳	۱/۱۴	ND	۱/۱۷	۱/۰۹	۱/۳۳
ارتو زایلین	حداقل غلظت	۰/۱۳	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	ND	ND	N.D	۰/۰۷
	حداکثر غلظت	۰/۷۹	۰/۴۸	۰/۳۱	۰/۱۵	ND	۰/۲۹	۰/۱۶	۰/۴۱
	میانگین غلظت	۰/۳۵	۰/۱۷	۰/۱۳	۰/۰۸	ND	۰/۱۱	۰/۰۵	۰/۱۷

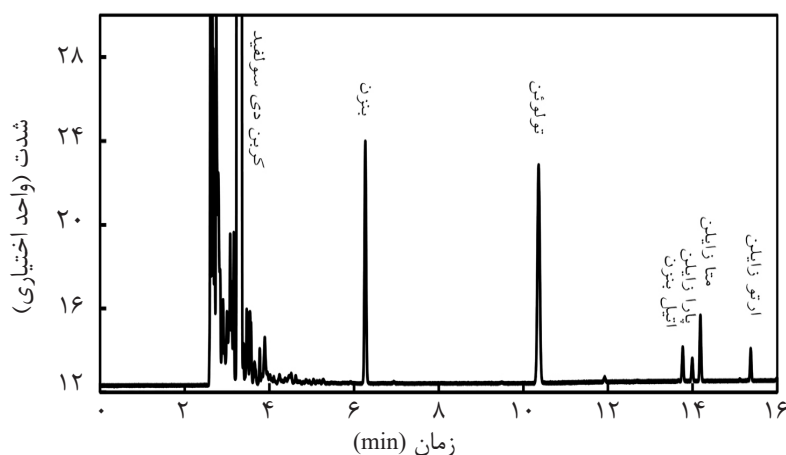
1. Not Detected

با یکدیگر و سایر خودروها، از نمودارهای میله‌ای استفاده شد. به علت تعدد نمودارهای میله‌ای و محدودیت فضا تنها نمودارهای میله‌ای مربوط به گروه خودرو پراید و نمودار میله‌ای مربوط به مقایسه تمامی خودروها با یکدیگر در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد: ۱- آلاینده‌های BTEXs در گاز خروجی آگزوز خودروهای مورد بررسی، به خصوص خودروهای داخلی، وجود دارد و نشان‌دهنده این مطلب است که دمای بالای موتور و مسیر تخلیه تا آگزوز خودرو برای حذف کامل این ترکیبات کافی نبوده و برای به حداقل رساندن انتشار آنها از آگزوز نیازمند نصب تجهیزات اضافی مانند کاتالیزورها خاص خواهیم بود.

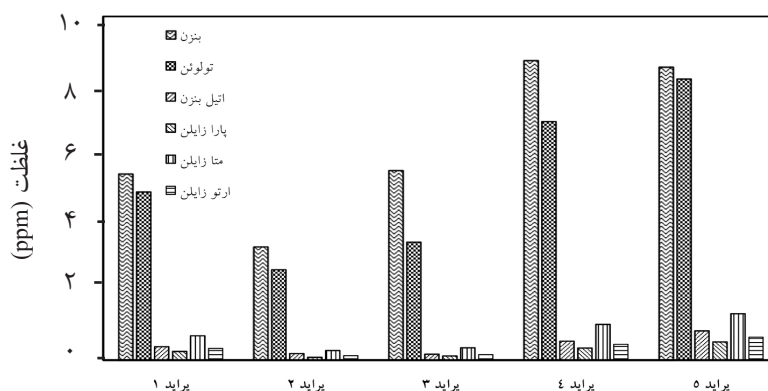
پس از این مرحله، محلول‌های استاندارد (شامل ۱ تا ۲۰ ppm برای بنزن و تولوئن و ۰/۰۵ تا ۳ ppm برای اتیل بنزن و زایلنها) تهیه، به دستگاه تزریق و نمودارهای کالیبراسیون رسم شدند. پس از رسم نمودار کالیبراسیون، ترکیبات جذب شده بر روی لوله‌های جاذب، با استفاده از حلال کربن دی سولفید استخراج شده و به منظور اندازه‌گیری کمی مقادیر ترکیبات BTEXs موجود در آنها به دستگاه GC تزریق شدند. در نهایت تمامی محاسبات مطابق با استانداردهای NIOSH1501، ASTM، BS- 6069، ASTM، D3686، 3687 و استاندارد داخلی ۱۳۹۱-۰۰ انجام و گزارش گردید. نمونه‌ای از کروماتوگرام‌های به دست آمده مربوط به خودرو پراید در شکل ۳ نشان داده شده است.

بحث و نتایج

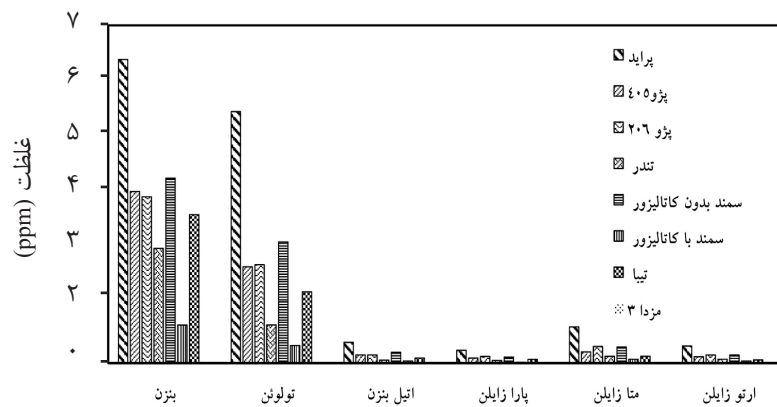
به منظور مقایسه بهتر داده‌های هر گروه خودرو



شکل ۳ نمونه‌ای از کروماتوگرام خروجی از دستگاه GC مربوط به گروه خودرو پراید

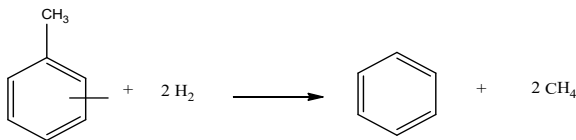


شکل ۴ مقایسه ترکیبات BTEXs در خروجی آگزوز گروه خودرو پراید



شکل ۵ مقایسه ترکیبات BTEXs در خروجی آگزوز تمامی خودروها

در گاز خروجی آگزوز، بنزن یافت می‌شود [۲۴]. مکانیسم این تبدیل، مکانیسم شکستن حرارتی و به اصطلاح آلکیل‌زدایی است. به‌عنوان مثال فرآیند تبدیل زایلن به بنزن به‌صورت زیر است [۲۴].



هر چه این فرآیند کامل‌تر انجام شود درصد تبدیل این مواد به بنزن بیشتر است و هر چه فرآیند ناقص‌تر صورت گیرد نسبت ترکیباتی که شاخه الکیلی آنها کمتر سوخته شده (مانند تولوئن) در گاز خروجی بیشتر می‌شود. این پدیده در مورد خودرو پراید به‌وضوح ملاحظه می‌شود، به‌گونه‌ای که حتی درصد زایلن‌ها که در گروه‌های خودروی دیگر کمتر است در مورد این نوع از خودروها رشد زیادی پیدا کرده و نشان از سهم بیشتر احتراق ناقص و حتی خام‌سوزی در انتشار این ترکیبات در این گروه از خودروها دارد.

۳- نتایج سنجش‌های انجام شده بر روی خودروهای سمند با کاتالیزور و بدون کاتالیزور نشان می‌دهد که میزان این ترکیبات، به‌خصوص بنزن و تولوئن، در گاز آگزوز سمند کاتالیزور دار نسبت به سمند بدون کاتالیزور بین ۳ تا ۸ برابر بیشتر است.

۲- همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در تمامی خودروها میزان بنزن و بعد از آن تولوئن در گاز خروجی آگزوز بیشتر از سایر ترکیبات BTEXs است. علت این پدیده را می‌توان در نحوه سوختن این ترکیبات در فرآیند احتراق سوخت در داخل موتور جستجو کرد. بنزن به‌علت ساختار خود پایداری بالایی که دارد، سرعت سوختن پایین‌تری نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی موجود در بنزین مانند هیدروکربن‌های خطی نرمال دارد. همین امر باعث می‌شود در طی فرآیند سوختن، ترکیبات آروماتیکی که در ساختار خود حلقه بنزنی دارند با کامل شدن فرآیند سوختن تخریب شده و بسوزند. هر چه قدر فرآیند سوختن کامل‌تر باشد قسمت‌های متصل به بنزن و در نهایت خود حلقه بنزنی بیشتر سوخته خواهند شد. در مورد ترکیبات TEXs چون قسمت‌های متصل به بنزن، گروه‌های آلکیله هستند به این فرآیند آلکیل‌زدایی^۱ می‌گویند. تمامی ترکیبات BTEXs (به جز بنزن) در فرآیند سوختن آلکیل‌زدایی می‌شوند و به بنزن یا ترکیبات نزدیک به بنزن (مانند تولوئن) تبدیل می‌شوند. به همین دلیل میزان بنزن خروجی از آگزوز خودروها می‌تواند تا ۱۶ برابر بیشتر از میزان سایر ترکیبات BTEXs موجود در سوخت ورودی و یا گاز خروجی از آگزوز باشد [۲۴]. همچنین مطالعه گازهای خروجی از آگزوز خودرو نشان داد که حتی در صورت استفاده از بنزین فاقد بنزن (بنزین حاوی ترکیبات زایلنی)

1. Dealkylation

می‌دهد که خودروهای داخلی نسبت به خودروهای خارجی، مزدا ۳، میزان بسیار بالاتری از آلاینده‌ها را منتشر می‌کنند. به‌طور مثال غلظت بنزن در آگزوز خودروی مزدا ۳ حداکثر ۰/۱۳ ppm بوده در صورتی که این میزان در خودروی تندر ۱/۰۳ ppm است که تقریباً ۸ برابر آن می‌شود. البته اظهار نظر در رابطه با مقایسه ماشین‌های داخلی و خارجی لازمه بررسی تمامی برندهای تولیدکننده خودروهای خارجی است و این اظهار نظر تنها در رابطه با خودروی مزدا ۳ با تولیدات داخلی صادق است.

در صورتی که در بهترین حالت چرخه رانندگی در تهران را چرخه استاندارد فرض کنیم، حدود ۳۰٪ مواقع خودروها در حالت درجا کار می‌کنند [۲۵] این مطلب اهمیت ارزیابی آلاینده‌های خروجی از آگزوز در حالت ایستا را نشان می‌دهد که در این تحقیق به آن توجه شده است. با توجه به این که سهم اصلی تعداد خودروها در ایران، و طبیعتاً تهران، خودروهای داخلی است، تاثیر قابل توجه انتشار ترکیبات آروماتیک به‌خصوص BTEX بر کیفیت هوای کلان‌شهرها واضح است. پژوهش‌های انجام شده در شهرهای بزرگ ایران موید این موضوع است [۲۶-۲۸].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با طراحی سامانه‌ای، میزان آلاینده‌های BTEXs در خروجی گاز آگزوز برخی از خودروهای پرتعداد داخلی و خارجی در شهر تهران اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. به کمک این سامانه ۷ گروه خودرو داخلی شامل پراید، پژو ۴۰۵، تندر (۹۰ L)، پژو ۲۰۶، سمند بدون کاتالیزور، سمند با کاتالیزور، تیبا و یک گروه خودرو خارجی مزدا ۳ به‌صورت اتفاقی انتخاب شدند و با استفاده از سوخت یکسان و برنامه زمان‌بندی مشخص از آنها نمونه‌برداری شد.

کاتالیزورها با تسهیل فرآیند اکسیداسیون، تمامی ترکیبات نسوخته، نیم‌سوز و یا محصولات احتراق قابل اکسید شدن که از فرآیندهای تکرارناپذیر و یا کارکرد نامطلوب سیستم احتراق موتور ناشی می‌شوند را تبدیل به ترکیبات کم‌ضرتر، مانند دی‌اکسید کربن، می‌نماید. کارایی این کاتالیزورها به عملکرد موتور وابستگی شدید دارد. تحقیقات EPEFE^۱ نشان می‌دهد که عملکرد ناقص موتور که در نتیجه آن درصد ترکیبات هیدروکربنی نسوخته مخصوصاً ترکیبات آروماتیک‌های نسوخته در گاز خروجی را زیاد می‌کند کارایی این کاتالیزورها را به‌شدت کاهش می‌دهد. شاید به همین علت کارایی یکی از خودروهای سمند کاتالیزور دار نسبت به بقیه خودروهای هم خانواده خود بدتر شده و باعث بالا رفتن میزان غلظت حداکثر در این گروه خودرو شده است. این در حالی است که خودروهای سمند کاتالیزور دار همگی نو و دارای کارکرد زیر ۲۰ هزار کیلومتر (عمر متوسط کاتالیزورهای موجود در ایران) بودند. که این مطلب نشان از عملکرد نامطلوب موتور خودرو است.

۴- مقایسه خودروها از لحاظ بیشترین و کم‌ترین میزان آلودگی‌ها به‌علت تغییرات زیاد در گروه‌های خودرو بسیار مشکل است ولی با درصد نسبتاً بالایی می‌توان خودروی تندر را در میان خودروهای تولید داخل، خودرویی با محدوده نسبتاً پایین غلظت ترکیبات آلاینده BTEXs، محدوده تغییرات کم در انتشار این آلاینده‌ها و در نتیجه تکرارپذیرتر از لحاظ کارایی موتور معرفی کرد. به‌علاوه گروه سمند کاتالیزور دار را (به شرط حفظ عملکرد کاتالیزور در طول زمان) به‌عنوان خودرویی با پایین‌ترین میزان انتشار این آلاینده‌ها دانست. همچنین با توجه به تکرار غلظت‌های زیاد انتشار بنزن و تولوئن در دو خودروی پراید و پژو ۴۰۵ در کل می‌توان با درصد بالایی این دو گروه خودرو را بدترین گروه‌های خودرو از لحاظ نشر این آلاینده‌ها دانست.

۵- مقایسه خودروهای داخلی و خارجی نشان

1. European Programs on Emissions, Fuels and Engine Technologies

این آلاینده‌ها توسط یک نوع خودرو خارجی بسیار کم بود به گونه‌ای که بیشترین غلظت سنجیده شده در خودرو خارجی از کمترین غلظت خودروهای داخلی (سمند کاتالیزوردار) کمتر بوده و میزان آلاینده کمتری نشر می‌کند. با توجه به این که سهم اصلی خودروهای فعال در سطح کشور مربوط به خودروهای داخلی است، پتانسیل افزایش قابل توجه غلظت این ترکیبات در هوای شهرهای کشور، به‌خصوص تهران، بالا است. این موضوع چنان که ذکر شد در تحقیقات مستقل مختلف نیز تایید شده است. بنابراین لزوم وضع استانداردهای خاص برای ترکیبات خطرناکی مانند BTEX و همچنین اصلاح خودروهای داخلی به منظور کاهش میان انتشار این ترکیبات اکیداً توصیه می‌شود. همچنین انجام مطالعات تکمیلی در شرایط رانندگی مختلف (غیر از حالت ایستا که در این تحقیق انجام شده است) می‌تواند به تخمین دقیق‌تر میزان انتشار کمک کند.

همچنین از هر گروه خودرو ۵ دستگاه و از هر دستگاه ۳ بار و در مجموع ۱۲۰ بار نمونه‌برداری صورت گرفت. در فرآیند اندازه‌گیری ابتدا، آلاینده‌های مذکور جذب شده بر روی بستر کربن فعال واجذب شده و سپس توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی با آشکارسازهای جرمی و یونش شعله‌ای شناسایی و اندازه‌گیری شدند. همچنین به منظور مقایسه نتایج، در تمامی خودروها از سوخت یکسان و برنامه زمان‌بندی مشخص استفاده شد. نتایج به‌دست آمده ضمن اثبات حضور آلاینده‌های مذکور در خروجی گاز اگزوز تمامی خودروها، به‌وضوح نشان‌دهنده این مطلب است که خودروهای داخلی در مقایسه با خودرو خارجی حجم بیشتری از این آلاینده‌ها منتشر کرده که نشان‌دهنده کارایی نامطلوب این خودروها است. در بین خودروهای داخلی دو خودروی پراید و پژو ۴۰۵ بیشترین میزان و خودروهای تندر و سمند کاتالیزوردار کم‌ترین میزان این آلاینده‌ها را نشر می‌دهند. میزان انتشار

مراجع

- [۱]. غیاث‌الدین م.، "آلودگی هوا"، ویرایش اول، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.
- [2]. Gis G. L. and Burg J. R., "Benzene: a review of the literature from a health effects perspective," Toxicol. Ind. Health., Vol. 13, No. 6, pp. 661-714, 1997.
- [3]. "Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Benzene (Draft)," U.S. Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 2007.
- [4]. Hinwood A. L., Rodriguez C., Runion T., Farrar D., Murray F. and Horton A., "Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities," Chemosphere., Vol. 66, No. 3, pp. 533-541, 2007.
- [5]. Guo H., Lee S. C., Chan L. Y. and Li W. M., "Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments," Environ. Res., Vol. 94, No. 1, pp. 57-66, 2004.
- [6]. Mitra S. and Roy P., "BTEXs: A Serious Ground-water Contaminant," Res. J. Environ. Sci., Vol. 5, No. 5, pp. 394-395, 2011.
- [7]. دوپیل م. ف. ز.، رستمی ر. ا. و زارعی ا.، "تغییرات روزانه غلظت ترکیبات BTEXs در هوای شهر تهران"، مجله دانشگاه علوم پزشکی بابل، دوره ۱۴، شماره ۱، صفحات ۵۰-۵۵، ۱۳۹۰.
- [8]. راستکاری ن.، پناه ف. ا.، یونسیان م. و ایزدپناه ف.، "بررسی میزان مواجهه با بنزن در کارگران پمپ بنزین از طریق ارزیابی محیطی و پایش شاخص زیستی"، مجله سلامت و محیط، دوره ۸، شماره ۲، صفحات ۱۶۳-۱۷۰، ۱۳۹۴.

[۹]. ریسمانچیان م.، گرسیو م.، پورزمانی ح. ر. و مرآئی م. ح.، "بررسی تأثیرتزیینات داخلی و استعمال خوشبوکننده‌های درون خودرو بر غلظت تولوئن و اتیل بنزن در خودروی تندر"، مجله بهداشت حرفه‌ای، دوره ۱، شماره ۱، صفحات ۱-۷، ۱۳۹۳.

[۱۰]. سمرقندی م. و جمال ع.، "بررسی میزان مواجهه فردی با ترکیبات BTEX در سفره خانه های سنتی شهر همدان در سال ۱۳۹۲"، مجله دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان، دوره ۲۱، شماره ۳، صفحات ۲۳۱-۲۳۸، ۱۳۹۳.

[۱۱]. نیازی ص.، حسنونند م. ص.، آرا ش. ن.، نبی‌زاده ر.، مکمل ع. و ندافی ک.، "پایش بیومارکرهای ادراری MTBE، TAME، ETBE و BTEX در افراد با مواجهه غیر شغلی"، مجله سلامت و بهداشت، دوره ۶، شماره ۱، صفحات ۸۵-۹۷، ۱۳۹۴.

[12]. Poorfakhraei A., Tayarani M. and Rowangould G. "Evaluating health outcomes from vehicle emissions exposure in the long range regional transportation planning process," J. Transp. Heal. Vol.6, No. 1, pp. 501-515, 2017.

[13]. Wesphal G. A., Krahl J., Brüning T., Hallier E. and Bünger J., "Ether oxygenate additives in gasoline reduce toxicity of exhausts," Toxicology, Vol. 268, No. 3, pp. 198-203, 2010.

[14]. DieselNet.EU: Cars and Light Trucks – "Emission standards," 2017. <https://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>, Accessed date: 5 February 2018.

[15]. Lan T. T. N., Minh P. A., "BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of HoChiMinh," J. Environ. Sci. (China), Vol. 25, No. 2, pp. 348-356, 2013.

[16]. Macedo V. C., Daemme L. C., Penteado R., da Motta H. N. and Corrêa S.M., "BTEX emissions from flex fuel motorcycles," Atmos. Pollut. Res., Vol. 8, No. 6, pp. 1160-1169, 2017.

[17]. Truc V. T. Q. and Kim Oanh N. T., "Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources," Atmos. Environ., Vol.41, No. 36, pp. 7685-7697, 2007.

[18]. Atkinson R., "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review," Atmos. Environ. Vol. 41, No. 1, pp. 200-240, 2007.

[19]. Zhang Y., Mu Y., Liu J. and Mellouki A., "Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing," China. J. Environ. Sci., Vol. 24, No. 1, pp. 124-130, 2012.

[20]. Dasch J. M. and Williams R. L., "Benzene exhaust emissions from in-use General Motors vehicles," Environ., Sci. Technol., Vol. 25, No. 5, pp. 853-857, 1991.

[21]. Muttamara S., Leong S. T. and Lertvisansak I., "Assessment of benzene and toluene emissions from automobile exhaust in bangkok," Environ. Res., Vol. 81, No. 1, pp. 23-31, 1999.

[22]. Heeb N. V. and Forss A. M., Bach C., "Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C2-benzenes in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment," Atmos. Environ, Vol. 33, No. 2, pp. 205-215, 1999.

[23]. Saxer C. J., Forss A. M., Rüdý C. and Heeb N. V., "Benzene, toluene and C2-benzene emissions of 4-stroke motorbikes: Benefits and risks of the current TWC technology," Atmos. Environ, Vol. 40, No. 31, pp. 6053-6065, 2006.

[۲۴]. نادری م. و مهسا ر.، "بررسی اثرات کیفیت بنزین و دیزل بر انتشار آلاینده‌ها از خودروهای سواری سنگین در تهران،"

سایت خبرگزاری تسنیم، ۱۳۹۲.

[۲۵]. میرشی س.، اهنگر ف. و حسینی و.، "بررسی تاثیر الگوی رانندگی بر میزان آلاینده‌گی تولیدی توسط خودروها در شهر تهران"، دوازدهمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی حمل و نقل و ترافیک، ۱ تا ۲ اسفند ۱۳۹۱، تهران

[26]. Amini H., Hosseini V., Schindler C., Hassankhany H., Yunesian M., Henderson S. B. and Künzli N., Spatio-temporal description of BTEX volatile organic compounds in a Middle Eastern megacity: Tehran study of exposure prediction for environmental health research (Tehran SEPEHR), *Environmental pollution*, Vol. 226, pp. 219-229, 2017.

[27]. Abtahi M., Fakhri Y., Gea Oliveri C., Ferrante M., Taghavi M., Tavakoli J., Heshmati A., Keramati H., Moradi B., Amanidaz N. and Mousavi Khaneghah A., "The concentration of BTEX in the air of Tehran: a systematic review-meta analysis and risk assessment," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, Vol. 15, No. 9, pp. 2-16, 2018.

[28]. Hajizadeh Y., Mokhtari M., Faraji M., Mohammadi A., Nemati S., Ghanbari R., Abdolahnejad A., Fouladi Fard R., Nikoonahad A., Jafari N. and Miri M. "Trends of BTEX in the central urban area of Iran: A preliminary study of photochemical ozone pollution and health risk assessment," *Atmos. Pollut. Res.* Vol. 9, No. 2, pp. 220-229, 2018.

domestic car (Samand Catalyst).

Since the main share of active cars is for domestic cars, concentrations of these compounds are high in the cities of Iran, especially Tehran. Therefore, the need for specific standards for hazardous compounds such as BTEX as well as modification of domestic vehicles is strongly recommended to reduce the emission of these compounds. Finally, complementary studies under different driving conditions (other than the static mode in this study) can help to estimate the emission rate more accurately.

REFERENCES

- [1]. Dasch J. M. and Williams R. L., "Benzene exhaust emissions from in-use General Motors vehicles," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No. 5, pp. 853–857, 1991.
- [2]. Muttamara S., Leong S. T. and Lertvisansak I., "Assessment of benzene and toluene emissions from automobile exhaust in bangkok," *Environ. Res*, Vol. 81, No. 1, pp. 23–31, 1999.
- [3]. Heeb N. V. and Forss A. M., Bach C., "Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C2-benzenes in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment," *Atmos. Environ*, Vol. 33, No. 2, pp. 205–215, 1999.
- [4]. Saxer C. J., Forss A. M., Rüdý C. and Heeb N. V., "Benzene, toluene and C2-benzene emissions of 4- stroke motorbikes: Benefits and risks of the current TWC technology," *Atmos. Environ*, Vol. 40, No. 31, pp. 6053–6065, 2006.