

Comparison between conventional pump and adsorption sampling method with passive solid phase microextraction (SPME) sampling to investigate changes in the concentration of benzene, toluene , and xylene (BTX) in urban ambient air

Mohsen sadani^{1,2}, Mohammad Mehdi Amin¹, Mohammad Amin Karami³, Fahime Teimouri¹, Reza Ghasemi⁴

1. Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran, and Department of Environmental Health Engineering, Student Research Center , School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
2. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran
4. Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Abstract

Background and Aims: Besides toxic effects on human, animals and plants, aromatic hydrocarbons may also be effective in the formation of photochemical smog. The measurement of these hydrocarbons, therefore, play a prominent part in evaluating their health and environmental impacts. The purpose of this study was to compare pump and adsorption sampling method with solid phase microextraction (SPME) to investigate changes in the concentration of benzene, toluene, and xylene (BTX).

Materials and Methods: SPME samplers in sampling protective holders were placed in ambient air at a relatively high traffic routes for 5 days. Sampling was carried out in two seasons. Samples were analyzed at the end of sampling period. In addition, pump and adsorption sampling method was also used to measure the concentrations of benzene, toluene, and xylene. Ethical issues were all considered in conducting the study and citation.

Results: The obtained results in solid phase microextraction sampling method were compared with those obtained using the conventional pump and adsorbent method. Correlation coefficients (R²) between these methods were 0.98, 0.9 and 0.95 for benzene, toluene, and xylene, respectively. The results obtained with pump and adsorption method showed a higher values in general.

Conclusion: The comparison between obtained results with these methods indicates a relatively similar values. It may be concluded that SPME sampling method can also present reliable results for the measurement of benzene, toluene and xylene concentrations in the ambient air.

Keywords: Passive sampling, SPME, Benzene, Toluene, Xylene

Corresponding Author: Department of Environmental Health, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

Email: m_sadani@hlth.mui.ac.ir

Received: 23 Nov 2016

Accepted: 15 Mar 2017

مقایسه روش معمول پمپ و جاذب و نمونه برداری غیر فعال میکرو استخراج فاز جامد (EMPS) جهت تعیین غلظت بنزن، تولوئن و زایلن (XTB) هوای مناطق شهری

محسن سعدانی^{۱*}، محمد مهدی امین^۱، محمد امین کرمی^۱، فهیمه تیموری^۱، رضا قاسمی^۳

۱- دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
۲- دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۳- معاونت دانشجویی فرهنگی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: هیدروکربن‌های آروماتیک علاوه بر تاثیرات سمی بر انسان، حیوان و گیاهان، می‌توانند در تولید مه دود فتوشیمیایی نیز موثر باشند، در نتیجه اندازه‌گیری آنها از نظر ارزیابی سلامت انسانها و همچنین اثرات زیست محیطی حایز اهمیت می‌باشد. هدف از این مطالعه ارزیابی کارایی روش Solid-Phase Microextraction برای اندازه‌گیری گاز بنزن، تولون و زایلن بوده است.

مواد و روش‌ها: نمونه بردارهای SPME در هولدرهای محافظ نمونه‌برداری قرار داده شده و به مدت ۵ روز در هوای آزاد در مسیرهای نسبتاً پرتراфик قرار گرفت. نمونه‌برداری در دو فصل انجام شده و در پایان هر دور نمونه‌برداری، نمونه‌ها جهت آنالیز به آزمایشگاه ارسال می‌گردید. علاوه بر روش فوق از روش پمپ و جاذب هم استفاده شده و غلظت گازهای بنزن، تولون و زایلن اندازه‌گیری شد. در انجام این طرح و استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی انجام شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل از نمونه برداری با SPME با نتایج به دست آمده از روش معمول با استفاده از جاذب و پمپ، آنالیز و مقایسه گردید. R^2 نمودار مقایسه نتایج این دو روش برای بنزن، تولون و زایلن به ترتیب حدود ۰/۹۸، ۰/۹ و ۰/۹۵ به دست آمد. اختلاف اندک مقدار اندازه‌گیری شده به صورتی بود که مقادیر غلظتهای پمپ و جاذب در بیشتر مواقع مقدار بالاتری را نشان می‌داد.

نتیجه‌گیری: مقایسه غلظتهای به دست آمده از دو روش، شباهت نسبی بین نتایج آنها را نشان می‌دهد و می‌توان گفت که استفاده از روش SPME هم می‌تواند، نتایج قابل اطمینانی از اندازه‌گیری گازهای بنزن، تولون و زایلن را ارائه دهد.

کلید واژه‌ها: نمونه برداری غیر فعال، SPME، بنزن، تولون، زایلن

*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اوین، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط.

مقدمه

اتیل بنزن و ۷/۸ میکروگرم در مترمکعب برای زایلن نشان داد. آنها همچنین نتیجه گرفتند که ترافیک شهری مهمترین منبع BTEX بوده است [۵].

در مطالعه ترانسی و همکاران، نمونه برداری از هوای کنار جاده‌ای به صورت غیرفعال از چندین شهر آسیای شرقی از کشورهای ویتنام، مالزی، ژاپن، چین برداشته شد و از نظر غلظتهای روزانه BTEX مورد بررسی قرار گرفت. از نظر غلظتهای روزانه بنزن به غیر از شهرهای ازاکا و کیوتو ژاپن که مقادیر کمتر از استاندارد را نشان دادند، در سایر شهرها غلظت های از ۱۲ تا ۸۷ میکروگرم بر متر مکعب ثبت گردید [۶].

در مطالعه فضل‌زاده و همکاران غلظت ترکیبات BTEX در دو ایستگاه سنجش آلودگی هوا در دو نقطه تهران با شرایط متفاوت از لحاظ منطقه‌ای به مدت ۱ ماه به طور ۲۴ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. میانگین غلظت بنزن ۶۳/۲۴، اتیل بنزن ۳۸/۲۳ و زایلن ۱۴/۱۳ میکروگرم در مترمکعب به دست آمده و یک رابطه همبستگی در اغلب موارد بین غلظت آلاینده‌ها در هر دو ایستگاه مشاهده گردید [۷].

آلاینده‌های آلی مقاوم را می‌توان به صورت فعال و با استفاده از پمپها و مکش ترکیبات آلاینده به داخل و عبور دادن از یک ماتریکس جاذب، یا از طریق نمونه برداری غیرفعال با مکانیسمهای دیفیوژن یا جذب، از فاز گازی جدا نموده و به ماتریکس نمونه برداری منتقل نمود. نمونه برداری فعال به صورت متداول توسط سازمان محیط زیست انجام می‌گردد. این روش نسبتاً گران بوده و بنابراین فقط در موارد خاصی قابل کاربرد است و با توجه به حجم هوای عبوری از نمونه‌بردار، غلظت مطلق ترکیبات از آن به دست می‌آید. این وسایل نمونه برداری، نیازمند به نگهداری توسط اپراتورهای ماهر بوده و نیاز به نیروی برق داشته و واحد نمونه برداری، معمولاً حجم زیادی دارد. در صورتی که هدف از مطالعه، تهیه نقشه فضایی از چگونگی انتشار آلاینده‌های آلی در مدت زمان نسبتاً زیاد باشد، روش فعال گزینه مناسبی نمی‌باشد، در اینگونه مواقع نمونه بردارهای غیر فعال کاربرد زیادی خواهند داشت [۸]. به جای روشهای فعال، می‌توان از روشهای غیر فعال استفاده نمود، روشهای نمونه برداری غیرفعال ارزان و آسانتر بوده و نیازمند به نگهداری خاصی نمی‌باشند [۹].

اخیراً روش میکرو استخراج فاز جامد (SPME یا Solid-Phase Microextraction) به عنوان یک روش ابتکاری نمونه برداری هوا مورد توجه واقع شده است. فرایند انتقال جرم دینامیک برای SPME را می‌توان با مدل انتقال جرم دیفیوژنی توصیف کرد و میزان ماده جذب شده با قانون فیک قابل محاسبه می‌باشد. مهمترین مزیت این روش نسبت به سایر روشهای غیر فعال عدم نیاز به حلال برای استخراج و امکان اندازه گیری ماده مورد نظر به طور مستقیم از

آلودگی هوا، در تعریف حجم وسیعی از آلاینده‌های گازی و ذرات است که برای انسان و محیط زیست مضر می‌باشد. آلاینده‌های هوا در تمام محیط‌های زیست اعم از محیط بیرون، داخل (مانند مسکونی و عمومی) و محیط کار وجود دارد. آلودگی هوا، اثرات مضر بر سلامتی انسانها دارد؛ اما برخی آلاینده‌های هوا اثرات زیانبارتری در مقایسه با سایر آلاینده‌ها بر سلامتی انسان دارند، مانند ذرات معلق (کمتر از ۲/۵ میکرون) و برخی ترکیبات آلی. طی چند دهه اخیر گروهی از ترکیبات خارجی (خارجی نسبت به سیستم بیولوژیکی) به نام زنبیوتیک‌ها (Xenobiotics) وارد محیط شده‌اند. این ترکیبات، عمدتاً در مقابل تجزیه طبیعی توسط میکروارگانیسم‌ها مقاومت زیادی نشان داده و به سختی مورد تجزیه قرار می‌گیرند. بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی که به راحتی قابل تجزیه بیولوژیکی نمی‌باشند مثل، بنزن، اتیل بنزن، تولوئن و زایلن (BTEX)، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، بی‌فنیل‌های پلی‌کلرینه شده (PCBs) و دی‌اکسین‌ها که اثرات بهداشتی و زیست محیطی مخربی دارند را باید جهت شناخت وضعیت تجزیه پذیری آنها مورد مطالعه و بررسی قرار داد [۱]. سازمان بهداشت جهانی در گزارش سال ۲۰۰۰ خود تخمین زده است که مواجهه جمعیت‌های شهری با بنزن با غلظت ۱/۷ میکروگرم در لیتر در طول زندگی مردم، می‌تواند باعث افزایش ۱۰ مورد ابتلا به لوسمی به ازای یک میلیون نفر از ساکنان گردد [۲]. در کشورهای توسعه یافته و صنعتی مطالعات مختلف نشان داده است که ترافیک مهمترین منبع آلودگی بالای شهرهای پر جمعیت بوده و مواجهه انسانی هوای آزاد به ترکیبات آلاینده هوا را در برداشته است [۳]. ترکیبات BTEX هم در هوای شهرها در غلظتهای بالا در نتیجه ترافیک شهری ایجاد می‌گردند.

هیدروکربن‌های آروماتیک در هوای شهرها تنوع زیادی دارند، ولی معمولاً بنزن، تولوئن، زایلن، بیشترین غلظت را دارا هستند. هیدروکربن‌های آروماتیک علاوه بر تاثیرات سمی مخصوص خود بر انسان، حیوان و گیاهان، می‌توانند در تولید مه دود فتوشیمیایی نیز موثر باشند. مواجهه مزمن با ترکیبات تشکیل دهنده BTEX که از طریق تنفس وارد بدن می‌شوند، اثرات سوء بهداشتی بالقوه‌ای را ظاهر نموده است. افزایش ابتلاء به سرطان خون در اثر مواجهه با بنزن، اختلال سیستم اعصاب مرکزی (سر درد، سرگیجه، از دست دادن تعادل و کنترل عضلانی)، امکان تاثیرات سوء در خون، تجمع در کبد و کلیه‌ها در اثر تماس با بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن می‌باشد [۴].

نتایج مطالعه فرناندز و همکاران در شهر کرنا در اسپانیا در اندازه گیری BTEX، مقدار بنزن را ۳/۴، ۲۳/۶ برای تولوئن، ۳/۳ برای

طریق وارد کردن اندازه گیر به داخل GC است [۱۰].

هوک و همکارانش در مطالعه‌ای به بررسی قابلیت کاربرد نمونه برداری مبتنی بر SPME و آنالیز با GC/MS به عنوان روشی جهت اندازه‌گیری و تعیین مقدار سریع ترکیبات آلاینده هوا در محیط پرداختند. در این تحقیق، فیبرهای PDMS و DVB جهت استخراج و تعیین مقدار ترکیبات BTEX و هیدروکربن‌های خطی و آروماتیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که SPME روشی بسیار مناسب و قابل اطمینان و همچنین مقرون به صرفه جهت اندازه‌گیری ترکیبات آلاینده آلی موجود در هوا می‌باشد [۹].

کلان شهر اصفهان با جمعیتی بالغ بر ۱۷۴۵۴۲۸ نفر، دومین شهر پرجمعیت و اولین شهر صنعتی ایران محسوب می‌شود که هوای آن در معرض آلاینده‌های متنوعی قرار دارد [۱۱]. تاکنون مطالعاتی در زمینه غلظت آلاینده‌های آلی مقاوم و مواجهه افراد با آن در هوای آزاد و هوای محیط‌های بسته مخصوصاً بنزن در این شهر انجام نشده است. بنابراین ضروری است تحقیقاتی در زمینه شناسایی، ارزیابی و کنترل این گونه آلاینده‌ها در هوای محیط‌های آزاد و بسته با تراکم زیاد جمعیت به عمل آید. هدف از این مطالعه از یک طرف استفاده از روش SPME برای اندازه‌گیری گاز بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX) در هوای قسمتهای پرتراکم شهر اصفهان بوده و از طرف دیگر نتایج به دست آمده از آن با نتایج روش معمول اندازه‌گیری بر پایه پمپ مکش و جاذب مورد مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه غلظت گاز بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX) در هوای آزاد چند منطقه پرتراکم شهر اصفهان به روش نمونه برداری SPME به عنوان روشی ساده و ارزان، نمونه برداری شد و با دستگاه‌های تجزیه پیشرفته (GC/FID) مورد آنالیز قرار گرفت. نمونه بردارهای SPME در هولدرهای محافظ نمونه برداری قرار داده شده و به مدت ۵ روز در هوای آزاد در مسیرهای نسبتاً پرتراکم قرار گرفت. نمونه برداری در دو فصل انجام شده و در هر سیکل نمونه برداری، نمونه‌ها جهت استخراج و آنالیز به آزمایشگاه ارسال می‌گردید.

پس از پایان نمونه برداری، آلاینده‌های جذب شده در فاز جامد بدون نیاز به روش‌های استخراج، به طور مستقیم از نظر آلاینده آلی شامل BTEX با دستگاه GC طبق روش‌های استاندارد آنالیز شد. پوشش‌های موجود برای SPME را از یک نقطه نظر می‌توان به دو دسته پوشش‌های تجاری و تحقیقاتی تقسیم بندی نمود. امروزه پوشش‌های تجاری SPME مشتمل بر کمتر از ۱۰ نوع پوشش

می‌باشند که در ضخامت‌ها و ساختارهای شیمیایی مختلفی توسط شرکت Supelco تهیه و به فروش می‌رسند. تا کنون پوشش‌های PDMS، بیشترین کاربرد را در بین پوشش‌های تجاری SPME به خود اختصاص داده‌اند. در این مطالعه هم از پوشش PDMS استفاده گردید. PDMS مایعی بسیار ویسکوز بوده که بر اساس پدیده جذب، آنالیت را از ماتریس استخراج می‌کند. این پوشش توسط کمپانی Supelco در سه ضخامت ۷، ۳۰ و ۱۰۰ میکرومتری ساخته می‌شود. از نقطه نظر انتخاب پذیری، به طور کلی این ماهیت آنالیت مورد نظر است که انتخاب کننده نوع فیبر مناسب می‌باشد. به عنوان یک قاعده کلی می‌توان گفت که ماده مشابه، مشابه خود را حل می‌کند. این قانون را می‌توان برای پوشش‌های مایع به کار برد. پوشش‌های پلیمری عمدتاً غیر انتخابی می‌باشند. انتخاب پوشش عمدتاً بر اساس قطبیت و ویژگی‌های فراریت ماده مورد نظر صورت می‌پذیرد. به طور کلی PDMS پوشش بسیار مناسبی جهت غالب مطالعات بوده و در هر جا که ممکن باشد استفاده از آن پیشنهاد می‌گردد. این پوشش بسیار مقاوم بوده و قادر است در محل تزریق دمایی تا حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد را تحمل کند. PDMS دارای ماهیتی غیر قطبی می‌باشد. بنابراین می‌تواند با راندمان بالایی آنالیت‌های غیر قطبی را استخراج نماید. به دلیل خواص ذکر شده از این نوع پوشش برای جذب ترکیبات BTEX استفاده گردید.

کالیبراسیون دستگاه GC و نمونه بردار SPME

جداسازی در دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent 6890N متصل به آشکارساز FID ساخت کشور آمریکا، با استفاده از ستون موئینه VOCOL™ L × 60 m, I.D. × 0.25 mm, df 1.50 μm صورت گرفت. ستون مذکور یکی از کاربردی‌ترین ستون‌ها در تجزیه ترکیبات آلی فرار با قطبیت بالا می‌باشد. برای کالیبراسیون دستگاه GC-FID استانداردهای مورد نیاز در دی سولفیدکربن ساخته شد. جهت رسم نمودار استاندارد برای اندازه‌گیری ترکیبات مورد نظر، از روش تولید اتمسفر استاندارد استاتیک استفاده شد. در این روش برای ساخت غلظتی ثابت از ترکیبات مورد مطالعه در شرایط استاتیک، مقدار ۱/۰ میکرولیتر از ترکیبات مورد مطالعه در لوله‌های آزمایش ۱۰ میلی لیتری ریخته شدند. دهانه لوله‌های مذکور با استفاده از سپتوم پوشیده شد و با استفاده از چسب اپوکسی نشت گیری گردید (درب لوله‌ها قبل از تزریق آنالیت به درون لوله‌ها با سپتوم پوشانده و نشت گیری گردید). ۰/۵ میکرولیتر از محتویات لوله مذکور به لوله دیگری منتقل گردید و همانند شیوه ذکر شده در قبل درب آن محکم گردید. لوله‌های مذکور به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه در این شرایط قرار داده شدند، تا ثبات غلظتی به علت پدیده جذب سطحی در درون لوله ایجاد گردد. پس از اتمام

تغییر دمایی در حدود ۱۰ درجه سانتیگراد تنها به افزایش حدود ۲، ۴ درصد به نرخ نمونه برداری و ضریب انتشار دوگانه فاز گازی می‌انجامد.

در مرحله بعدی از مطالعه، فیبرها در شرایط محیطی مورد نظر در اتوبوسها قرار داده شده و مقادیر غلظت ترکیبات جذب شده روی آنها محاسبه گردید. در شرایط مشابه با استفاده از روش پمپ و جاذب معمول هم استفاده شده و غلظتهای ترکیبات اندازه گیری گردید. در جدول شماره ۱، ۲ و ۳ مقادیر اندازه گیری شده ترکیبات BTEX با روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME) و نتایج مربوط به روشهای معمول اندازه گیری همراه با مقادیر استاندارد آورده شده است.

جدول ۱- نتایج اندازه گیری بنزن به روش SPME و پمپ و جاذب در دو

فصل بهار و تابستان

| فصل سال | شماره نمونه | SPME (میکروگرم در مترمکعب) | پمپ و جاذب (میکروگرم در مترمکعب) |
|---------|-------------|----------------------------|----------------------------------|
| بهار | ۱ | ۱۳/۷ | ۱۲/۳ |
| | ۲ | ۱۰/۸ | ۹ |
| تابستان | ۱ | ۲۵/۳۲ | ۲۷ |
| | ۲ | ۲۳/۴ | ۳۲ |

جدول ۲- نتایج اندازه گیری تولوئن به روش SPME و پمپ و جاذب در دو فصل بهار و تابستان

دو فصل بهار و تابستان

| فصل سال | شماره نمونه | SPME (میکروگرم در مترمکعب) | پمپ و جاذب (میکروگرم در مترمکعب) |
|---------|-------------|----------------------------|----------------------------------|
| بهار | ۱ | ۵۹ | ۷۱ |
| | ۲ | ۸۸ | ۸۲/۸ |
| تابستان | ۱ | ۱۱۲ | ۱۲۳ |
| | ۲ | ۱۰۲ | ۱۱۵/۵ |

جدول ۳- نتایج اندازه گیری زایلن به روش SPME و پمپ و جاذب در دو فصل بهار و تابستان

دو فصل بهار و تابستان

| فصل سال | شماره نمونه | SPME (میکروگرم در مترمکعب) | پمپ و جاذب (میکروگرم در مترمکعب) |
|---------|-------------|----------------------------|----------------------------------|
| بهار | ۱ | ۳۶۰ | ۲۱۸ |
| | ۲ | ۵۹ | ۷۴/۴ |
| تابستان | ۱ | ۴۶۰ | ۳۹۸ |
| | ۲ | ۴۲۰ | ۴۳۱ |

زمان مذکور، لوله آزمایش در بنماری با دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد و مدت ۱ ساعت برای تعادل دمایی درون لوله با آب منظور گردید. پس از تولید اتمسفر استاتیک و اطمینان از ثبات غلظتی در لوله آزمایش مذکور، فیبرهای مورد مطالعه با عبور از سپتوم در درون لوله قرار گرفته و نمونه برداری انجام می‌گرفت. مقدار آنالیت که در مطالعه حاضر ترکیبات BTEX بودند بر روی یک نمونه بردار غیر فعال با رابطه زیر تعیین مقدار گردید [۹].

$$n = (D_g \cdot A/L) \cdot C \cdot t \quad \text{معادله (۱)}$$

که:

n : مقدار آنالیت تزریق شده به درون دستگاه تجزیه (قابل محاسبه

با استفاده از منحنی کالیبراسیون)

D_g : ضریب انتشار فاز گازی آنالیت

A : سطح مقطع انتشار (سانتیمتر، قابل محاسبه برای هر نوع نیدل)

L : طول مسیر انتشار (سانتی متر)

C : غلظت آلاینده در محیط (میکروگرم بر مترمکعب)

T : مدت زمان نمونه برداری (دقیقه)

جهت نمونه برداری فعال از لوله‌های کربن فعال شیشه‌ای با قطر خارجی ۶ میلیمتر و قطر داخلی ۴ میلیمتر و طول ۷ سانتیمتر استفاده گردید. جهت جمع آوری نمونه‌ها از پمپ نمونه برداری SKC مدل 224-44XR استفاده گردید. قبل از نمونه برداری، ابتدا پمپها کالیبره شده و در دبی مورد نیاز تنظیم گردید. مدت زمان نمونه برداری ۴ ساعت انتخاب گردید. در انجام این طرح و استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

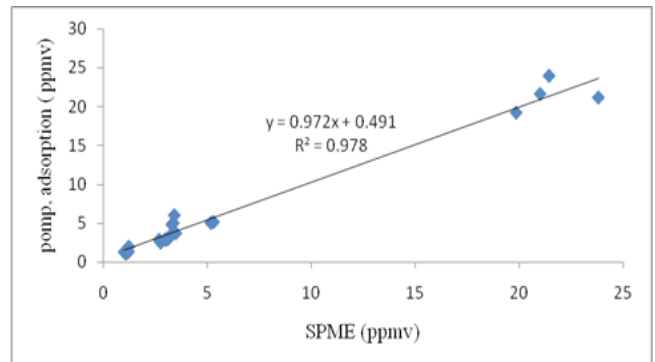
بر اساس نتایج به دست آمده از کالیبراسیون فیبرها، حد تشخیص در این مطالعه بر اساس نسبت سیگنال به نویز ۳ تعیین گردید. برای این منظور نمونه برداری در غلظتهای مختلف انجام پذیرفت. در هر مرحله غلظت مورد استفاده در نمونه برداری کاهش یافت تا جایی که پس از نمونه برداری با SPME نسبت مشاهده شده سیگنال به نویز برابر ۳ گردد (میانگین ۳ اندازه گیری). در این قسمت از تحقیق حد تشخیص قابل قبول ۱ میکروگرم در متر مکعب هوا به دست آمد. جهت بررسی تاثیر فاکتور دمایی بر میزان غلظتهای اندازه گیری شده، فیبرها در سه دمای مختلف در آزمایشگاه در مواجهه با آنالیتها قرار گرفته و غلظتهای آن به دست آمد. نتایج نشان داد که

نمونه برداری نیز افزایش می‌یابد و نتایج نهایی اندازه گیری غلظت یک آلاینده در شرایط یکسان و دمای بالاتر از یک غلظت، مقادیر بالاتری را نشان خواهد داد. طبق محاسبات انجام شده در آزمایشگاه و استفاده از غلظت‌های مشخص بنزن، تولون و زایلن، نتایج نشان داد که تغییر دمایی در حدود ۱۰ درجه سانتیگراد تنها به افزایش حدود ۲، ۴ و ۶ درصد به نرخ نمونه برداری و ضریب انتشار دوگانه فاز گازی می‌انجامد. در نتیجه می‌توان استدلال نمود که فاکتور دما در اندازه گیری‌های این مطالعه تاثیر شگرفی نداشته و قابل اغماض می‌باشد. در نتیجه نتایج به دست آمده در خصوص غلظت آلاینده‌ها با روش غیر فعال با تغییر دمایی در حد فصول آزمایش تغییر چندانی نکرده و قابل مقایسه با روش معمول می‌باشد. اما نتایج بعضی از مطالعات برای ترکیبات آلی دیگر نشان داده که دما پارامتر مهمی در نتایج نمونه برداری با نمونه بردارهای غیر فعال می‌باشد [۱۲]. این اختلاف را می‌توان به اختلاف در ماهیت آلاینده‌های مورد نظر نسبت داد. مقایسه نتایج غلظت‌های حاصل از نمونه برداری با SPME با نتایج به دست آمده از روش معمول با استفاده از ذغال فعال و پمپ در شکل شماره ۱ نشان داده شده و R^2 برای بنزن، تولون و زایلن به ترتیب حدود ۰/۹۸، ۰/۹ و ۰/۹۵ به دست آمده است. این مقدار R^2 می‌تواند شباهت نسبی نتایج حاصل از دو روش را نشان دهد. مطالعات متعددی به طور موردی به بررسی و مقایسه روش SPME با روش‌های متداول بر پایه جاذب و حلال پرداخته‌اند. از آن جمله می‌توان به مطالعات تسای و آیوگوستو اشاره کرد [۱۳، ۱۴]. در این مطالعات کارآیی روش‌های پیشنهاد شده با روش‌های موجود سازمان NIOSH یا OSHA مقایسه گردیده است. در تمام این مطالعات SPME به عنوان جایگزین مناسبی جهت روش‌های مبتنی بر حلال کنونی پیشنهاد شده است. چن و همکارانش از شیوه SPME و روش معمول جاذب استفاده کردند و تولون را در مناطق مختلف غیرشغلی نمونه برداری کردند. برای تعداد ۲۰ نمونه اخذ شده، آنها ضریب همبستگی ۰/۹۶ را با روش استاندارد NIOSH 1501 مشاهده نمودند [۱۵].

نتیجه گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که اختلاف معنی داری در استفاده از دو روش SPME و روش بر پایه پمپ و جاذب وجود نداشته است و با توجه به مزایای روش غیر فعال و راحتی استفاده، می‌توان از روش SPME به عنوان جایگزین یا مکمل روش معمول بر پایه پمپ و جاذب استفاده نمود.

برای نمونه، در شکل شماره ۱، دو روش SPME و پمپ و جاذب برای تعیین مقدار بنزن بر اساس نرخ نمونه برداری واقعی محاسبه شده، مورد مقایسه قرار گرفته است. مقدار R^2 به دست آمده برای بنزن، تولون و زایلن به ترتیب حدود ۰/۹۸، ۰/۹ و ۰/۹۵ می‌باشد. در این نمودار غلظت‌های به دست آمده در دو روش در یک نمودار آورده شده و مقدار R^2 به دست آمده از نمودار نشان دهنده نزدیکی نتایج به دست آمده می‌باشد.



شکل ۱- مقایسه دو روش SPME و پمپ و جاذب برای تعیین مقدار بنزن بر اساس نرخ نمونه برداری واقعی محاسبه شده

نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که در بیشتر موارد غلظت‌های اندازه گیری شده با روش پمپ و جاذب بالاتر از روش SPME بوده است. هر چند که این مقدار اختلاف قابل توجه نبوده؛ اما می‌توان دلیل آن را زمان طولانی (۱۵ روز) نصب کردن نمونه بردارهای غیر فعال در مقایسه با زمان ۲ ساعت نمونه برداری فعال دانست. در روش غیرفعال متوسط غلظت اندازه گیری در طول مدت به دست می‌آید که شامل ساعات شب و ترافیک محدود هم می‌شود؛ اما در روش فعال نمونه برداریها در ساعت ۹ صبح و شرایط پر ترافیک خودروها انجام گردید. لازم به ذکر است که بیشتر آلودگی هوای شهر اصفهان در فصل زمستان اتفاق افتاده و بیشترین رخداد بالاتر شدن پارامترها از استاندارد در این فصل اتفاق می‌افتد که به نظر می‌رسد، انجام این طرح به صورت گسترده‌تر و در تمام فصول می‌تواند نتایج بسیار ارزشمندی را در بر داشته باشد.

بحث

با بررسی نتایج به دست آمده با دماهای محیطی متفاوت و همچنین با توجه به اینکه نمونه برداری با SPME در فصول مختلف انجام شده؛ تغییرات دمایی در آزمایشگاه از نظر تاثیر بر میزان غلظت‌های اندازه گیری شده مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس قوانین مربوط به انتشار به طور کلی ضریب انتشار با افزایش دما افزایش می‌یابد. بنابراین در برداشت اولیه می‌توان تصور نمود که با افزایش دما، نرخ

تشکر و قدردانی

نصب نمونه بردارها و انجام همکاریهای های لازم صمیمانه تشکر می نمایم.

از همکاری سازمان اتوبوسرانی شهری اصفهان به دلیل هماهنگی در

References

- 1- Cocheo V, Sacco P, Boaretto C, De Saeger E, Ballesta PP, Skov H, et al. Urban benzene and population exposure. *Nature* 2000; 404(6774):141-42.
- 2- WHO. Air Quality Guidelines for Europe, In: WHO Regional Publications, European Series. 2nd rd. Copenhagen: WHO 2000.
- 3- Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO x. *Atmospheric Environment* 2000; 34(12):2063-101.
- 4- Hinwood AL, Rodriguez C, Runnion T, Farrar D, Murray F, Horton A, Glass D, Sheppard V, Edwards JW, Denison L, Whitworth T. Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities. *Chemosphere*. 2007; 66(3):533-41.
- 5- Fernandez-Villarrenaga V, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D, Fernandez-Fernandez E, Tomas X. C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. *Science of the Total Environment* 2004; 334:167-76.
- 6- Lan TTN, Binh NTT. Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. *Science of the Total Environment* 2012; 441:248-57.
- 7- Fazlzadeh Davil M, Rostami R, Zarei A, Feizizadeh M, Mahdavi M, Mohammadi A, et al. A survey of 24 hour variations of BTEX concentration in the ambient air of Tehran. *Journal of Babol University of Medical Sciences* 2012; 14(11): 50-55.
- 8- Pennequin-Cardinal A, Plaisance H, Locoge N, Ramalho O, Kirchner S, Galloo J-C. Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment* 2005; 39(14):2535-44.
- 9- Sarrafzadegan N, Sadeghi M, Oveisgharan S, Iranipour R. Incidence of cardiovascular diseases in an Iranian population: the Isfahan Cohort Study. *Archives of Iranian medicine*. 2013;16(3):138-140.
- 10- Hook GL, Kimm GL, Hall T, Smith PA. Solid-phase microextraction (SPME) for rapid field sampling and analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2002; 21(8):534-43.
- 11- Namieśnik J, Jastrzebska A, Zygmunt B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A* 2003; 1016(1):1-9.
- 12- Van Lancker F, Adams A, Delmulle B, De Saeger S, Moretti A, Van Peteghem C, et al. Use of headspace SPME-GC-MS for the analysis of the volatiles produced by indoor molds grown on different substrates. *Journal of*

Environmental Monitoring 2008; 10(10):1127-33.

13- Augusto F, Koziel J, Pawliszyn J. Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion-based calibration. Analytical Chemistry 2001; 73(3):481-86.

14- Tsai S-W, Tsai S-T, Wang V-S, Lai J-S. Laboratory and field validations of a solid-phase microextraction device for the determination of ethylene oxide. Journal of Chromatography A 2004; 1026(1):25-30.

15- Chen Y, Pawliszyn J. Time-weighted average passive sampling with a solid-phase microextraction device. Analytical Chemistry 2003; 75(9):2004-10.