اثر حلال، پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم بر تجزیه روغن های پلی کلرینه بی فنیل با بهره گیری از امواج میکروویو به منظور کاهش مواجهه شغلی

رضا تاجیک[۱]، حسن اصیلیان مهابادی[۲*]، علی خوانین[۲]، احمد جنیدی جعفری[۳]، بابک عشرتی[٤]

۱) گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک

۲) گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

۴)گروه آمار و اپیدمیولوژی،دانشکده بهداشت،دانشگاه علوم پزشکی اراک

تاریخ دریافت: ۹۱/٤/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱/۲۰

چکیده

مقدمه: ترکیبات پلی کلرینه بی فنیل از جمله آلاینده های خطرناک محیط زیستی و شغلی بوده و از پایداری شیمیایی بسیار بالایی برخوردار است و توانسته چالش های شغلی و زیست محیطی عمده ای را ایجاد کند. این ترکیبات اثرات بهداشتی مختلفی را با توجه به راه ورود، جنس، سن، غلظت و سطح مواجهه ایجاد می‌کنند. هدف از این مطالعه تجزیه روغن های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویو و تلفیق H_2O_2/TiO_2 می باشد.

مواد و روش ها: راکتور مورد استفاده یک بالن ژوژه پیرکس ته پهن ۲۵۰ cc بود که به وسیله یک لوله رابط از طریق منفذی که در بالای دستگاه میکروویو قرار داشت به یک کندانسور ارتباط پیدا می‌کرد. توان پرتو در محدوده ۵۴۰، ۷۲۰ و ۹۰۰ وات مورد استفاده قرار گرفت pH نمونه‌ها و دما به طور مداوم پایش می شد. آزمایش‌ها سه بار تکرار شد و روغن های آسکارل با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت. از نرم افزار SPSS vol.16 برای تجزیه و تحلیل آماری استفاده گردید.

یافته‌های پژوهش: میانگین تجزیه برای مجموع PCBsبرحسب توان پرتو میکروویو با ۵۴۰، ۷۲۰ و ۹۰۰ وات به ترتیب ۸۳/۸۵، ۸۹/ ۸۸ و ۹۶/۳۳ درصد بود. میانگین تجزیه برای مجموع PCBs برحسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ به ترتیب ۵۴/۱۹، ۷۹/۱۶ و ۹۵/۰۷ درصد بود. میانگین تجزیه برحسب عدم استفاده و بکارگیری هم زمان H_2O_2 به میزان ۰/۱۰و TiO_2 با نسبت ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم به ترتیب ۷۰/۷۲، ۸۹/۴۳، ۹۰/۴۰، ۹۱/۵۹ و ۹۳/۲۱ درصد بود. هم چنین میانگین تجزیه برحسب عدم استفاده و بکارگیری هم زمان H_2O_2 به میزان ۰/۲۰ و TiO_2 با نسبت های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم به ترتیب ۷۰/۷۲، ۹۴، ۹۵/۰۷، ۹۶/۳۳ و ۹۷/۱۷ درصد بود.

بحث و نتیجه گیری: تابش پرتو میکروویو روی بی فنیل های چند کلره در حضور حلال اتانول و اکسید کننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم منجر به کاهش میزان این ترکیبات در روغن ترانسفورمر شد. در واقع با افزایش مقادیر اتانول، H_2O_2 و TiO_2 میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش و موجب کلرزدایی بیشتر مولکول PCB گردید.

واژه های کلیدی: حلال اتانول، پرتو میکروویو، تجزیه

* **نویسنده مسئول**: گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

Email: : asilia_h@modares.ac.ir

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

مقدمه

ترکیبات پلی کلرینه بی فنیل(Polychlorinated Biphenyl) از جمله آلاینده های خطرناک شغلی و محیط زیستی هستند که چالش های زیست محیطی و شغلی عمده ای را ایجاد نموده اند،(۱،۲). این ترکیبات جزء یکی از دوازده ترکیب گروه آلاینده های آلی پایدار(Persistent organic pollutant) بوده و از کلرینه نمودن بی فنیل ها تولید می شوند که مخلوط ایزومرهای چندگانه با درجه متفاوت از کلر هستند. PCB از دهه ۱۹۳۰ تا دهه ۱۹۹۰ در حجم بسیار زیادی تولید شده‌اند و به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی عالی به طور وسیع در صنعت به کار گرفته شدند. در کشور ایران، روغن های آسکارل به عنوان بیشترین ترکیبات PCB در بخش صنعت می باشند. لذا مواجهه شغلی و ریخت و پاش های زیست محیطی دور از انتظار نیست و می تواند با توجه به مخاطرات مربوطه به عنوان ترکیبات گروه POPs، چالش ها و نگرانی های زیست محیطی و شغلی در این بخش مطرح باشند. استفاده از پرتوهای میکروویو و تلفیق هم زمان H_2O_2/TiO_2 در تجزیه روغن های آسکارل می تواند روش مؤثر و کارا برای تجزیه کلر در ترکیبات PCB باشد به شرط آن که پارامترهای عملیاتی واکنش های تجزیه به خوبی طراحی گردند. در این مطا لعه، پارامترهای اساسی از جمله اثر حلال در نسبت های مختلف، توان پرتو میکروویو، مدت زمان پرتودهی و اثر اکسیدکننده قوی H_2O_2 و کاتالیزور TiO_2 روی نمونه های روغن آسکارل بررسی می شود تا بتوان بهینه ترین نقطه تجزیه را با توجه به پارامترهای عملیاتی تعریف کرد. از آن جایی که ترکیبات PCB مقاومت بالایی نسبت به تجزیه دارند لذا در آب و خاک برای سال های زیادی باقی می مانند و چون لیپوفیلیک یا چربی دوست هستند در سلول های بدن تجمع می یابند و وارد زنجیره غذایی می شوند،(۲). به واسطه نگرانی های ناشی از اثرات ناخوشایند PCBs روی محیط زیست و پایدای آن ها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شده است. در آمریکا تولید، پردازش و توزیع PCB تحت قوانین کنترل مواد سمی ممنوع شده است و کاربردهای الکتریکی به مرور قطع شده است. هم چنین الزامات سختی برای بکارگیری، ذخیره و دفع آن مشخص گردیده است. اخیراً معاهده شیمیایی آلاینده‌های آلی پایدار، PCBs را به عنوان ماده شیمیایی اولویت دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ لیست کرده است،(۴-۱). مطالعات تجزیه زیستی PCB نشان می دهد که در صورت تجزیه، این ترکیب می

تواند به مواد سمی کم خطرناک تر یا معدنی تبدیل شود. خواص هر یک از ترکیبات PCB وابسته به میزان کلر است.

PCBs به طور ضعیف در آب حل می شوند اما به طور قوی در روغن و چربی حل می شوند. قابلیت حلالیت آن ها در آب با افزایش درجه کلراسیون کاهش می یابد. به طور کلی خواصی هم چون پایداری حرارتی بالا، عدم اشتعال پذیری، ثبات دی الکتریک بالا، سمیت حاد پائین و بی اثر بودن شیمیایی، روغن های PCB را جزو ترکیبات مورد نیاز و اساسی صنعت مطرح کرده است،(۶-۲). برای چندین دهه از این ترکیبات به عنوان روغن ترانسفورمر، دی الکتریک در خازن ها، مواد پوشش دهنده سطح، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، موم ها، جوهرها، آفت کش ها، چسب ها، کاغذهای کپی بدون کربن و رنگ ها در صنعت استفاده می شود،(۶-۱،۳). ترکیبات PCB از ۲۰۹ شکل بی فنیل کلردار شده تشکیل یافته که تمام اشکال آن در طبیعت شناخته نشده است. سابقاً PCB تحت نام روغن های آسکارل به فروش می رسید،(۷). دلایلی که ما را مجبور می کند تا نسبت به دفع ایمن و جلوگیری از بکارگیری این مواد اقدامات شایسته‌ای انجام گیرد عبارتند از: ۱-در این مواد به راحتی تجزیه زیستی رخ نمی دهد و این یکی از دلایل عمده آلایندگی PCB در محیط است که آن را در گروه ترکیبات آلی پایدار قرار داده است،(۸). ۲-این ترکیبات خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند لذا در سلول ها تجمع زیستی می یابند و وارد زنجیره غذایی می شوند،(۲). ۳-پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه پذیری پایین و حلالیت کم در آب دارند و بالاخره این که این ترکیبات مشکوک به سرطان هستند.(۱۱-۵،۹-۱)

ترکیبات PCB از طریق، استنشاقی، پوستی و گوارشی جذب انسان و حیوان می شوند. وقتی که وارد بدن شدند از طریق جریان خون به کبد، بافت چربی و ماهیچه های مختلف انتقال و تجمع می یابند. تحقیقات نشان می دهد که PCB سبب انواع مختلفی از اثرات بهداشتی بسته به راه ورود، سن، جنس، مواجهه و سطحی از بدن که PCB در آن جا متمرکز شده است، می شود. مطالعات حیوانی نشان می دهد شواهد مستدل و قطعی وجود دارد که PCB

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

سرطان زا است. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، PCB را به عنوان ماده احتمالی سرطان زای انسانی طبقه بندی کرده است،(۱،۶). هم اکنون امحای PCBs به عنوان یکی از چالش های محیط زیستی کشور است. لذا با توجه به خطرات ترکیبات PCB برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده، توسعه روش های مطمئن برای حذف یا تجزیه روغن آسکارل در زمره مهم ترین زمینه های تحقیقاتی روز دنیا قرار دارد. محققانی نظیر وانگ و همکاران با استفاده از روش فیزیکی توانسته اند به تجزیه ترکیبات PCB به میزان ۹۲ درصد دست پیدا کنند،(۱). آقای چنگ و همکاران به تجزیه بیش از ۸۸ درصد ترکیبات PCB در روغن دست پیدا کنند،(۱۰). در زمینه کاربرد امواج الکترومغناطیسی در طول موج های امواج میکروویو در تجزیه‌این ترکیبات در سطح جهانی تحقیقاتی صورت گرفته است ولی توسعه روش تجزیه ترکیبات PCB با استفاده از پرتوهای میکروویو در حضور اکسیدکننده قوی H_2O_2 و کاتالیست TiO_2 به طور هم زمان برای اولین بار در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام گرفته است. هدف از این مطالعه تجزیه روغن های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویوو استفاده هم زمان از H_2O_2 و TiO_2 به منظور کاهش مخاطرات شغلی و زیست محیطی است.

مواد و روش ها

بررسی حاضر مطالعه تجربی آزمایشگاهی می باشد که از پرتوهای میکروویو، اکسیدکننده قوی H_2O_2 و کاتالیزور TiO_2 برای تجزیه روغن آسکارل استفاده گردید. روغن ترانسفورمر از شرکت برق منطقه ای تهران تهیه شد. مواد مورد استفاده برای تجزیه عبارتند از روغن آسکارل کارکرده داخل ترانس، اتانول(C_2H_5OH)، هیدروکسیدسدیم($NaOH$)، پراکسید هیدروژن(H_2O_2) و دی اکسید تیتانیوم(TiO_2) که اتانول، پراکسیدهیدروژن و هیدروکسیدسدیم با کیفیت شرکت Merck و بدون افزایش خلوص بیشتر مورد استفاده قرارگرفتند و دی اکسیدتیتانیوم از نوع GT01 ساخت شرکت HSD چین با قطر ذرات ۲۵۰-۱۸۰ میکرومتر و با سطح ویژه ۱۹۴/۴ مترمربع بر گرم و دانسیته ۹۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی نمونه و راکتور: راکتور مورد استفاده یک بالن ژوژه پیرکس ته پهن ۲۵۰cc بود که به وسیله یک لوله رابط از طریق منفذی که در بالای کوره میکروویو قرار داشت به یک کندانسور ارتباط پیدا می کرد و دستگاه میکروویو دارای فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز و توان خروجی ۹۰۰ وات بود. توان پرتو تولید شده از ماگنترون در محدوده ۵۴۰ وات، ۷۲۰ وات و ۹۰۰ وات مورد استفاده قرار گرفت و امواج میکروویو از طریق تنظیم کننده پرتو به درون اتاقک و راکتور هدایت گردید. پرتو میکروویو همانند سایر پرتوهای الکترومغناطیسی دارای دو جزء میدان الکتریکی و مغناطیسی است. میدان الکتریکی تحت تأثیر دو مکانیسم مهم موجب گرمایش دی الکتریک می شود. مکانیسم های جذب پرتو میکروویو و تولید گرما بر اساس چرخش دو قطبی یا هدایت یونی می باشد. برای آن که یک ماده در هنگام تابش پرتو میکروویو بر آن ایجاد گرما نماید، باید دارای میدان دو قطبی باشد. این نوع اجسام دو قطبی نسبت به میدان الکتریکی خارجی حساس بوده و با چرخش ملکول ها تلاش می کنند خود را با میدان هماهنگ سازند. میدان الکتریکی، انرژی لازم برای چرخش را فراهم می سازد. ملکول بسیاری از ترکیبات مانند حلال ها، آب و اسیدها تمایل دارند خود را در جهت خطوط میدان قرار دهند. این امر موجب ارتعاش و چرخش در ملکول ها می شود. هر اندازه فرکانس تشدیدی ملکول به فرکانس امواج میکروویو نزدیک شود، جذب انرژی از میدان میکروویو بیشتر خواهد بود،(۱۲). دامنه دمای راکتور با توجه به توان خروجی‌ماگنترون از ۱/۵±۳۷ تا ۱/۵±۷۶ درجه سانتی گراد بود. pH نمونه ها و دما به طور مداوم مورد پایش قرار می گرفت. بررسی اولیه آزمایش نشان داد که با توجه به افزایش سریع دمای محتویات راکتور در اثر تابش امواج میکروویو و به منظور کنترل وضعیت راکتور در حین انجام واکنش، تابش اشعه به صورت گسسته صورت گرفت. بدین منظور پس از انجام چندین مرحله آزمایش، برنامه تابش اشعه به صورت مرحله تابش ۱۰ ثانیه ای با فواصل زمانی ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ثانیه بین هر دو مرحله تابش به ترتیب برای تابش ۳، ۶ و ۹ دقیقه ای در نظر گرفته شد و در فاصله بین مراحل تابش عمل هم زدن محتویات راکتور انجام شد.(۱۳)

برای افزایش حلالیت و تشکیل گروه های هیدروکسیل، روغن ترانسفورمر به طور جداگانه در داخل اتانول حل شد. حجم اتانول و روغن ترانسفورمر در نمونه به نسبت یک به یک، دو به یک و سه به یک بود. برای پرتودهی یکسان، راکتور روی قسمت گردان میکروویو قرار گرفت. در ضمن

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

جهت یکنواختی محلول و در اثر تابش پرتوهای میکروویو و تحت تاثیر میدان الکتریکی تشعشعات مربوطه، مولکول های PCB و حلال به ارتعاش درآمده و باعث یکنواختی محلول می گردد. برای اثربخشی میزان تجزیه، به نمونه ها پراکسیدهیدروژن در غلظت های متفاوت و دی اکسیدتیتانیوم در نسبت های مختلف اضافه شد. نمونه های نهائی شامل حجم معینی از اتانول، روغن ترانسفورمر، هیدرواکسیدسدیم به عنوان کنترل کننده میزان بازی بودن محلول بود. آزمایش ها سه بار تکرار گردید. به منظور تعیین اثربخشی پارامترهای محلول روی تجزیه روغن، از نمونه های شاهد استفاده شد. در نمونه های شاهد هیچ گونه تابشی روی محلول انجام نشد. زمان مواجهه با تابش میکروویو به ترتیب ۳، ۶ و ۹ دقیقه ای بود. پس از نمونه گیری، درب لوله های آزمایش محکم بسته شده و نمونه ها در دمای ۴ درجه سانتی گراد در یخچال نگهداری می شدند و پس از ۳ الی ۵ ساعت، آنالیز صورت می گرفت.

روش آنالیز: روغن های آسکارل با استفاده از دستگاه(GC/ECD (TraceGC Ultra با استاندارد داخلی دکا کلرو بی فنیل مورد تجزیه قرار گرفت. شرایط دستگاه شامل ستون با ویژ گی طول ۳۰ متر با قطر داخلی ۰/۳۲ میلی متر، جنس، سیلیکونی که ۰/۵ فنیل متیل روی ستون لوله موئین سیلیکاتی پیوند داده شده است، ضخامت فیلم، ۰/۲۵ میکرومتر، هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گاز حامل، نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گازهای جبرانی، سرعت جریان گاز حامل و جبرانی به ترتیب ۱/۳و ۶۰ml/min، دمای دتکتور و تزریق به ترتیب ۳۰۰ و ۲۸۰ درجه سانتی گراد و برنامه ریزی دمای اولیه ۵۰ درجه سانتی گراد با افزایش دما با سرعت ۱۲درجه سانتی گراد بر دقیقه تا ۱۳۰درجه سانتی گراد و سپس افزایش دما با نرخ ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه تا ۲۸۰ درجه سانتی گراد بود. پس از آنالیز، داده ها وارد نرم افزار SPSS vol.16 گردید و با استفاده از تحلیل واریانس با اندازه گیری های مکرر و آزمون آماری تی تجزیه و تحلیل شدند و P کمتر از ۰/۰۵ معنی دار تلقی گردید. نمونه های روغن به طور مستقیم بعد از رقیق سازی با هگزان به دستگاه تزریق می شود. برای تعیین اثربخشی شرایط واکنش، قبل از این که واکنش انجام گیرد، نمونه ها به دستگاه تزریق شدند و میزان PCB مشخص گردید سپس بعد از انجام آزمایش ها، آماده سازی نمونه صورت گرفته و نمونه ها به دستگاه تزریق شدند. برای تعیین اثربخشی از فرمول زیر استفاده می گردد که درصد تجزیه را برحسب درصد در قبل و بعد از آزمایش نشان می دهد. کارایی تجزیه عبارت است از میزان درصد تجزیه PCB قبل و بعد از عملیات تجزیه.

$$RE = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$$

RE= درصد تجزیه

A_1= سطح پیک یا مقدار PCB قبل از عملیات تجزیه

A_2= سطح پیک یا مقدار PCB بعد از عملیات تجزیه

یافته های پژوهش

نمونه‌اولیه روغن با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز اولیه روغن، ترکیبات PCB را در نمونه نشان داد. در روغن دو کونجنر مختلف از ترکیبات PCB یافت شد که عبارتند از:

1-2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-Hepta Chlorobiphenyl(PCB-180)

2-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Octa Chlorobiphenyl(PCB-194)

مقدار اولیه PCB روغن برای PCB-180 و PCB-194 به ترتیب ۳۳۳۳ و ۶۶۷ میکروگرم بر لیتر بود.

نتیجه پارامترهای آنالیز روی روغن

میانگین تجزیه برای مجموع PCBs بر حسب توان پرتو میکروویو یعنی استفاده از توان ۵۴۰ وات، ۷۲۰ وات و ۹۰۰ وات به ترتیب ۸۳/۸۵، ۸۸/۸۹ و ۹۶/۳۳ درصد بود و میانگین تجزیه برای مجموع PCBs بر حسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱، به ترتیب ۵۴/۱۹، ۷۹/۱۶ و ۹۵/۰۷ درصد بود. جدول شماره ۱ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن آسکارل برحسب توان پرتو میکروویو و نسبت حجم حلال به روغن با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد.

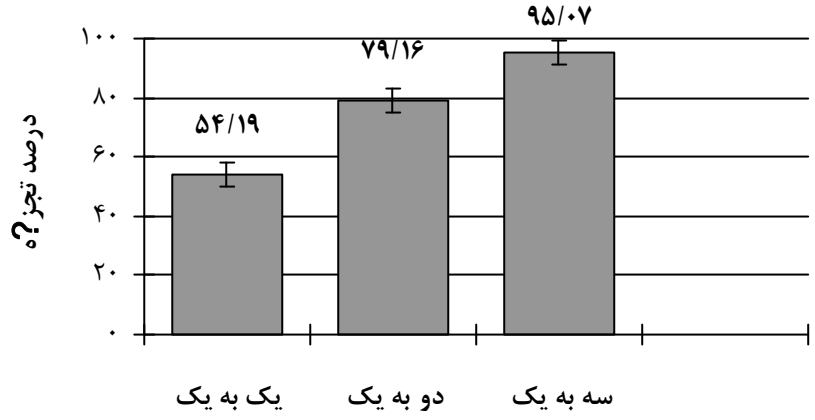
[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

جدول شماره ۱. میزان درصد تجزیه برحسب توان پرتو میکروویو و نسبت حجم حلال به روغن آسکارل

نمونه / پارامتر	PCB180	PCB194	میانگین
توان ۵۴۰ وات	۸۳/۹۱	۸۳/۸۰	۸۳/۸۵
توان ۷۲۰ وات	۸۹/۱۹	۸۸/۶۰	۸۸/۸۹
توان ۹۰۰ وات	۹۶/۲۷	۹۶/۴۰	۹۶/۳۳
نسبت ۱:۱ حلال به روغن	۵۴/۲۷	۵۴/۱۲	۵۴/۱۹
نسبت ۲:۱ حلال به روغن	۷۹/۰۲	۷۹/۳۱	۷۹/۱۶
نسبت ۳:۱ حلال به روغن	۹۴/۹۵	۹۵ /۲۰	۹۵ /۰۷

نمودار شماره ۱ اثر شدت میکروویو را روی کارایی تجزیه ترکیبات PCB در فرایند تجزیه با استفاده از پرتوهای MW و حلال اتانول نشان می دهد.

نمودار شماره ۱. اثر شدت MW روی کارایی تجزیه ترکیبات PCBs در فرایند تجزیه با استفاده از پرتو های میکروویو و اتانول، مقایسه نسبت حلال در میزان تجزیه در توان ۹۰۰ وات



میانگین تجزیه برای مجموع PCBs برحسب عدم استفاده و بکارگیری پراکسیدهیدروژن به میزان ۰/۱۰ و ۰/۲۰ به ترتیب ۷۰/۷۲، ۸۴/۳۳ و ۸۷/۹۳ درصد بود. جدول شماره ۲ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن آسکارل برحسب عدم استفاده و بکارگیری پراکسیدهیدروژن با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

جدول شماره ۲. میزان درصد تجزیه برحسب میزان پراکسیدهیدروژن

نمونه / پارامتر	PCB180	PCB194	میانگین
بدون استفاده از پراکسیدهیدروژن	۷۲/۶۳	۶۸/۸۱	۷۰/۷۲
۱۰درصد پراکسیدهیدروژن	۸۴/۲۷	۸۴/۴۰	۸۴/۳۳
۲۰درصد پراکسیدهیدروژن	۸۷/۸۷	۸۸/۰۰۵	۸۷/۹۳

میانگین تجزیه برای مجموع PCBs برحسب عدم استفاده و بکارگیری دی اکسیدتیتانیوم با نسبت های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم به ترتیب ۷۰/۷۲، ۷۶/۹، ۷۷/۴۴، ۷۹/۵۴ و ۸۰/۷۹ درصد بود. جدول شماره ۳ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن آسکارل برحسب عدم استفاده و بکارگیری دی اکسیدتیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهند.

جدول شماره ۳ . میزان درصد تجزیه برحسب دی اکسیدتیتانیوم

نمونه / پارامتر	PCB180	PCB194	میانگین
بدون استفاده از دی اکسید تیتانیوم	۷۲/۶۳	۶۸/۸۱	۷۰/۷۲
۰/۰۵ گرم TiO_2	۷۶/۵۹	۷۷/۲۱	۷۶/۹
۰/۱گرم TiO_2	۷۷/۰۷	۷۷/۸۱	۷۷/۴۴
۰/۱۵گرم TiO_2	۷۹/۴۷	۷۹/۶۱	۷۹/۵۴
۰/۲ گرم TiO_2	۸۱/۳۹	۸۰/۲۰	۸۰/۷۹

به منظور تاثیر استفاده هم زمان، از دو ماده پراکسیدهیدروژن و دی اکسیدتیتانیوم، دو غلظت متفاوت هیدروژن پراکساید(۰/۰۵۸ و ۰/۱۱۶ مول) و غلظت های بهینه دی اکسیدتیتانیوم(۰/۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم) به کار گرفته شد. نتایج گویای آن بود که بیشترین راندمان در ترکیب، مربوط به غلظت ۰/۱۱۶ مول هیدروژن پراکساید و ۰/۲ گرم دی اکسیدتیتانیوم است. بنا بر این در این دو غلظت بالاترین میزان تجزیه روغن، میانگین ۹۷/۱۷ درصد می باشد. جدول شماره ۴ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن آسکارل برحسب بکارگیری هم زمان غلظت های متفاوت پراکسیدهیدروژن و دی اکسیدتیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

جدول شماره ٤. میزان درصد تجزیه روغن آسکارل بر حسب بکارگیری هم زمان H2O2 ۰/۰۵۸ مول+ نسبت‌های مختلف TiO2 و بکارگیری H2O2 ۰/۱۱٦ مول+ نسبت های مختلف TiO2 در توان ۹۰۰وات، زمان تابش ۹ دقیقه و نسبت ۳:۱ حلال و روغن

نمونه / پارامتر	PCB 180	PCB 194	میانگین
بدون استفاده از H_2O_2 /TiO_2	۷۲/۶۳	۶۸/۸۱	۷۰/۷۲
۰/۰۵۸ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۰۵گرم	۸۹/۰۷	۸۹/۸۰	۸۹/۴۳
۰/۰۵۸ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۱ گرم	۸۹/۷۹	۹۱/۰۰۴	۹۰/۳۹
۰/۰۵۸ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۱۵ گرم	۹۰/۹۹	۹۲/۲۰	۹۱/۵۹
۰/۰۵۸ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۲ گرم	۹۳/۰۳	۹۳/۴۰	۹۳/۲۱
۰/۱۱۶ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۰۵ گرم	۹۳/۹۹	۹۴/۰۰۲	۹۴
۰/۱۱۶ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۱ گرم	۹۴/۹۵	۹۵/۲۰	۹۵/۰۷
۰/۱۱۶ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۱۵ گرم	۹۶/۲۷	۹۶/۴۰	۹۶/۳۳
۰/۱۱۶ H_2O_2 مول+ TiO_2 ۰/۲ گرم	۹۷/۳۵	۹۷/۰۰۱	۹۷/۱۷

بحث و نتیجه گیری

در جدول شماره ۱ اثر توان پرتو میکروویو در زمان های مشابه روی نمونه ها، نشان داده شده است. جدول شماره ۱ نشان می دهد که میزان درصد تجزیه روغن با افزایش توان پرتو میکروویو بیشتر می شود. هم چنین نمودار شماره ۱ اثر توان پرتو میکروویو را روی کارایی تجزیه نشان می دهد به طور کلی، کارایی تجزیه، با افزایش توان میکروویو افزایش می یابد ولی این به این مفهوم نیست که رابطه خطی وجود دارد. شیب منحنی افزایش تجزیه از توان ۵۴۰ وات به سمت توان های بالاتر یعنی ۹۰۰ وات تمایل به هم سطح شدن دارد و هر چقدر توان بیشتر می شود میزان درصد تجزیه روغن با شیب کمتری ادامه می یابد. نتایج تحلیل واریانس با اندازه گیری های مکرر و آزمون‌آماری تی وابسته نشان داد تفاوت معنی داری بین درصد کاهش PCBs و افزایش توان پرتو میکروویو وجود دارد.

مطالعات نشان می دهد وقتی که توان پرتو میکروویو افزایش می یابد کارایی تجزیه نیز زیاد می شود چون افزایش توان میکروویو، انرژی گرمایی بیشتری برای واکنش(کلر زدائی) ایجاد می کند لذا کارایی تجزیه افزایش می یابد و با توجه به نوع PCB و حلال باید میزان حداکثر موثر توان را انتخاب کرد که این امر موجب کاهش زمان واکنش می شود و در نتیجه هزینه تجزیه روغن یعنی هزینه انرژی به حداقل رسانده می شود.(۱۴،۱۱-۹،۴-۱)

هم چنین در جدول شماره ۱ اثر میزان حلال در زمان های مشابه روی نمونه ها، نشان داده شده است. بررسی نشان داد که میزان تجزیه روغن آسکارل با افزایش یافتن مقدار حلال افزایش می یابد نتایج آزمون‌آماری تی نشان داد تفاوت معنی داری بین درصد کاهش PCBs و افزایش میزان حلال وجود دارد.

به طور کل، انتظار می رود اثر حجم حلال روی کارایی تجزیه تاثیر به سزایی داشته باشد. از آن جائی که مکانیسم عمده تولید رادیکال هیدروکسیل در اثر تجزیه پراکسیدهیدروژن و دی اکسیدتیتانیوم می تواند باشد، با افزایش مقدار اتانول باید میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یابد. بنا بر این موجب افزایش بیشتر کلرزدایی مولکول PCB می شود.

جدول شماره ۲ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن برحسب عدم استفاده و بکارگیری غلظت های مختلف پراکسیدهیدروژن با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد. همان طور که انتظار می رود، میزان تجزیه PCBs با افزایش غلظت H_2O_2 و TiO_2 افزایش می یابد که این امر می تواند ناشی از رادیکال های هیدروکسیل باشد.(۱۵،۱۶)

برخی از مطالعات نشان داده است که کارایی تجزیه مولکول های PCB با پرتو میکروویو، با اضافه نمودن H_2O_2 و TiO_2 افزایش می یابد. وقتی جهت تسریع در روند واکنش H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده و TiO_2 به عنوان کاتالیست اضافه می شود، مکانیسم اکسیداسیون شروع می شود و پراکسیدهیدروژن و دی اکسیدتیتانیوم به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می شوند و مکانیسم عمده تجزیه مولکول های PCB با رادیکال های هیدروکسیل

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

حاصله از اکسیداسیون پیشرفته ادامه می یابد. رادیکال‌هیدروکسیل، اکسیدکننده قوی، واکنشی و غیرانتخابی است که وقتی در مقادیر زیاد تولید شود به مولکول های PCB حمله ور می شود و می تواند منجر به اکسیداسیون ترکیب آلی و تجزیه آن ها و تبدیل به دی اکسیدکربن، آب و یون های معدنی شود،(۱۷،۱۰). میزان پراکسیدهیدروژن پارامتر خیلی مهمی در کارایی فرایند تجزیه است.

بنا بر این منطقی به نظر می رسد که فرض شود با افزایش میزان پراکسیدهیدروژن منجر به افزایش غلظت حالت پایا پراکسیدهیدروژن شود. ولی همیشه این طور رخ نمی‌دهد زیرا پراکسیدهیدروژن به عنوان اسکونجر یا بازدارنده‌قوی عمل می کند. بدیهی است که غلظت های پراکسیدهیدروژن در مقدار کم و افزایش دوز منجر به افزایش میزان تجزیه PCB می شود. در غلظت های بالاتر، اثر افزایش دوز قابل صرفه نظر کردن است.(۱۷،۱۶،۱۰)

در جدول شماره ۳ میزان درصد تجزیه PCB را در روغن آسکارل برحسب عدم استفاده و بکارگیری نسبت های مختلف دی اکسیدتیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد همان طور که انتظار می رود، میزان تجزیه PCB با افزایش غلظت TiO_2 افزایش می یابد.

در جدول شماره ۴ میزان درصد تجزیه PCB_S را در روغن آسکارل برحسب عدم استفاده و بکارگیری هم زمان H_2O_2 به میزان ۰/۱۰ و ۰/۲۰ و بکارگیری نسبت های مختلف دی اکسیدتیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد همان طور که انتظار می‌رود، میزان تجزیه PCB ها با افزایش نسبت TiO_2 افزایش می یابند. نتایج آزمون‌آماری تی نشان داد تفاوت معنی داری بین درصد کاهش PCB_S و افزایش دی اکسیدتیتانیوم در بکارگیری هم زمان H_2O_2 به میزان ۰/۱۰ و ۰/۲۰ و TiO_2 وجود دارد.

با توجه به این که PCBs در آب به مقدار کمی حل می شود، اکثر کارهای بنیادین و اولیه روی تجزیه ترکیبات PCB با استفاده از آلکان‌ها و الکل‌ها صورت گرفته است. در مطالعات قبلی از حلال های آلی زیادی نظیر متانل، ۲-پروپانول، n هگزان و ایزوپروپیل استفاده شده است.(۱۸،۱۵،۶،۴،۱)

این حلال ها محاسن و معایب زیادی دارند از جمله معایب برخی از این حلال ها می توان به خطر آتش گیری، سرعت واکنش پایین و ایجاد محصولات سمی تر اشاره نمود،(۱۰-۱). در حالی که مطالعه حاضر نشان داد که در کنار دست یافتن به تجزیه ترکیبات PCB به میزان بیش از ۹۷ درصد مزایای ذیل نیز قابل مشاهده است:

۱-امکان استفاده تجاری از این روش، ۲-انتشار کم آلودگی، ۳-روش مبتنی بر دوستدار محیط زیست، ۴-عدم استفاده از سوخت، ۵-امکان کار بر روی مقادیر زیاد، ۶-تقریباً تجزیه کامل امکان پذیر است. لذا مشکل مواد خطرناک پایان می یابد. هم چنین از دیگر مزیت مطالعه حاضر استفاده از حلالی با سمیت کمتر با توان تولید رادیکال های هیدروکسیل بالا در اثر واکنش و توان حلالیت بالا برای ترکیبات روغن بود که منجر به نتیجه مطلوب با نبود محصولات فرعی سمی شد. در هر حال گزارش های کمی در بکارگیری حلال اتانول وجود دارد. مشخصه های مطلوب برای انتخاب حلال شامل سمیت کم، توان حل کنندگی بالا، سازگاری با ترکیب و واکنش پذیری پایین با معرف های دکلریناسیون است،(۱۶). بر اساس این معیار، مخلوط آلکان ها و الکل هایی با وزن مولکولی کم مطلوب به نظر می رسند. این حلال ها سمیت‌پایین، ثبات بالا و عدم واکنش پذیری با محصولات کلرزدایی را دارا هستند. حلال، روغن آسکارل را در خودش حل می کند. با توجه به معیارهای ذکر شده در این تحقیق از اتانول به عنوان حلال واسطه مناسب برای جذب انرژی پرتو میکروویو و انتشار حرارت استفاده شد. این حلال سمیت پایین و قابلیت حلالیت بالایی دارد. هم چنین ترکیبات کم خطرتری نسبت به حلال های متانول، n هگزان، ایزوپروپیل و ۲-پروپانل ایجاد می کند.(۱)

نتایج بررسی‌روی تجزیه ترکیبات PCB در حضور حلال‌اتانول و اکسیدکننده‌قوی نظیر H_2O_2 و کاتالیزور TiO_2، منجر به تجزیه میزان PCB در روغن ترانسفورمر با انرژی کمتر و عدم محصولات فرعی سمی شد. در واقع با افزایش مقدار اتانول، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش و موجب کلرزدائی بیشتر مولکولPCB گردید. هم چنین میزان تجزیه PCB با افزایش غلظت پراکسیدهیدروژن و دی اکسیدتیتانیوم افزایش یافت. بنا بر این با استفاده از این روش می توان میزان مواجهه شغلی و زیست محیطی با ترکیبات PCB را کاهش داد و در نهایت بر اساس یافته های این مطالعه، می توان استفاده هم زمان از H_2O_2 به میزان ۲۰ درصد حجم کل نمونه و TiO_2 به میزان ۰/۲ گرم در لیتر، نسبت ۳:۱ حلال و روغن، توان ۹۰۰ وات و زمان تابش ۹ دقیقه را جهت تجزیه روغن آسکارل پیشنهاد نمود. در پایان توصیه می گردد که در تحقیقات آینده، عمل پرتوتابی به صورت پیوسته ولی در

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

توان های پائین تر از ۵۴۰ وات صورت پذیرد. ضمناً از محدودیت های این مطالعه می توان به عدم همکاری سازمان حفاظت محیط زیست تهران در انجام آنالیز نمونه ها اشاره نمود.

سپاسگزاری

لازم به ذکر است تمامی آزمایش ها در آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه ای دانشگاه تربیت مدرس و بخش آنالیز آن در آزمایشگاه شرکت کیمیا شنگرف پارس همکار پزشک قانونی تهران صورت گرفته است.

هم چنین نویسندگان بر خود ملزم می دانند از تمامی کسانی که در این دو مجموعه(به خصوص کارکنان آزمایشگاه) برای انجام پروژه سعی و تلاش فراوان نمودند تشکر و قدردانی به عمل آورند.

References

1-Wong KH,Wong PK. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis. Hum Ecol Ris Asse 2006; 12: 259-69.

2-Wenhai Wu, Jie Xu, Hongmei Z, Zhang Q, Liao S. A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. Chem 2005; 60: 944-50.

3-Borja J, Taleon DM, Auresenia J, Gallardo S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Proce Bioch 2005; 40: 1999-2013.

4-Manzano MA, Perales JA, Sales D, Quiroga JM. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils. Chem 2004;57: 645-54.

5-Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS Microbio Ecol 2003; 32: 1-15.

6-Wingera B. Agency for Toxic substances and disease Registry. Toxicol Inform 2000;8:241-7.

7-Perales JA, Sales D, Quiroga JM. Standard specification for chlorinated aromatic hydrocarbons (Askarels) for transformers. J Chem Toxicol 1991;11:123-31.

8-Sun Kyoung S, Tae SK. Levels of polychlorinated biphenyls (PCB_s) in transformer oil from korea. J Hazar Mater 2006; B137: 1514-22.

9-Xitao L, Gang Y. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. Chem 2006; 63: 228-35.

10-Chang FC, Chiu TC, Yen JH, Wang YS. Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom. Chem 2003; 51: 775–84.

11-Leaes FL, Daniel AP, Mello GB, Battisti V, Bogusz Jr, Emanuelli T, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Staphylococcus xylosus in liquid media and meat mixture. Food Chem Toxico2006; 44:847-54.

12-PikaarA, Albert A. Sorption of organic compounds to activated carbons: Evaluation of isotherm models.Chem 2006; 65: 2343-51.

13-Ahmadi A, Barzegar AB. [Degradation of polychlorinated biphenyl compoundds by pd/Fe, effect of microwave rays power]. Int Power Sys 2005;2: 41-8.(Persian)

14-Appleton TJ, King Sw, Lowndes I, Read AG. Microwave Technology for Energy – Efficient processing of Waste. Appli Ener 2005; 85-113.

15-Koller G, Moder M,Czihal K. peraxidative degradation of selected PCB: a mechanistic study. Chem 2000; 41:1827-34.

16-Hatakeda K, Ikushima Y, Sato O, Aizawa T, Saito N. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide. Chemi Eng Sci 1999; 54: 3079 -84.

17-Nakagawa S, shimokawa T. Degradation of halogenated carbons in alkaline alcohol. Radiat. Phys Chem 2002;63: 151-56.

18-Chaychian M, Jonesb C, posterc D, Silvermana J, Pedatsur N, Huiec R, et al. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformers oil and in marine sediment. Radiat Phys Chem 2002; 65: 473-8.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]

The Effect of Solvent, Hydrogen Peroxide and Dioxide Titanium on Degradation of Poly Chlorinated Biphenyls Oils Using Microwave Radiation in Order to Reduce Occupational Exposure

Tajik R[1], Asilian H[2], Khavanin A[2], Jonidi A[3], Eshrati B[4]*

(Recived: 8July, 2012 Accepted: 9April, 2013)

Abstract

Introduction: Poly chlorinated biphenyls (PCB_S) are occupational and environmenttal pollutants and hazardous organic compounds that have created major environmental and occupational challenge. PCBs compounds are caused different health effects depending on the sex, age, route of entry, concentration and frequency of exposure. This study was conducted to determine the effect of microwave rays, hydrogen peroxide and TiO2 on decomposition of PCB oils.

Materials &Methods: In this experiment, we used a microwave oven, a Pyrex vessel reactor (250 ml volume), a Pyrex tube connector and a condensing system. A hole was pierced on top portion of the oven and the Pyrex vessel reactor was connected with the Pyrex tube connector. Ray powers were used at 540, 720 and 900W. pH and temperature were continuously monitored. The experiments were repeated three times. The PCB oils were analyzed by GC-ECD and SPSS 16 software was used for statistical analysis.

Findings: The degradation of total PCBs for the ray powers, 540,720 and 900-W was 83.85, 88.89 and 96.33%, respecttively. The degradation of total PCBs based on the solvent to PCB oil ratios, 1:1، 2:1 and 3:1 was 54.19، 79.16 and 95.07%, respectively. The degradation of total PCBs in the absence of H_2O_2/TiO_2 or in the presence of 10% H_2O_2 and 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2g of TiO2 was 70.72, 89.43, 90.40, 91.59 and 93.21%, respectively. Also, the degradation of total PCBs in the absence of H_2O_2/TiO_2 or in the presence of and using 20% H_2O_2 and 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2g of TiO2 was 70.72, 94, 95.07, 96.33 and 97.17%, respectively.

Discussion & Conclusion: The results of this experiments showed that using microwave rays, H_2O_2 oxidant and TiO_2 catalyst lead to the degradation of PCBs only in the presence of ethanol. Increasing the concentration of ethanol and H_2O_2 as well as the amount of TiO_2 increases the production of hydroxyl radical leading to further oxidation and dechlorination of the PCBs.

Key words: Ethanol solvent, microwave radiation, degradation

1.Dept of Occupational Health, Faculty of health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran.
2.Dept of Occupational Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
3.Dept of,Environmental Helth, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
4. Dept of Statistics and Epidemiology, Faculty of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran
** (corresponding author)*

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2025-12-23]