

* مقدمه :

(PAHs) موجود در دوده، از طریق ریه جذب و وارد جریان خون می‌شوند و در بافت‌های مختلف توزیع و تجمع پیدا می‌کند و طی متابولیسم‌های معینی، متابولیت‌های آنها به DNA متصل شده و به آن آسیب می‌رسانند. این آسیب‌ها به صورت ترمیم نشده باقی مانده و موجب موتاسیون می‌شوند. تکثیر این نوع سلول‌های موتاسیون یافته در مراکز تمایز سلول یا در مرکز کنترل رشد سلولی اثر می‌کند و موجب ایجاد تومور می‌شود که بسیاری از تومورها بدخیم بوده و در نهایت تبدیل به سرطان می‌شوند.^(۱۱) در واقع بعد از قرار گرفتن دوده در دسته مواد سرطان‌زا، توجه به کم و کیف PAHs، بیشتر شد. اولین بار در سال ۱۷۷۵ میلادی یک پزشک انگلیسی به نام پت (Sir Percival Pott) در مطالعه خود نتیجه گرفت که علت شیوع سرطان بیضه در اغلب کودکانی که کار آنها پاک کردن لوله‌های بخاری بود، به علت تماس با دوده بوده است و دوده راعامل سرطان اعلام کرد.^(۱۲)^(۱۳)^(۱۴)

تعیین نوع و میزان PAHs موجود در دوده قبل از مطرح شدن دوده به عنوان عامل سرطان‌زا رواج داشت و دوده را با روش‌های گوناگون مورد تجزیه قرار می‌دادند. برای مثال در سال ۱۹۷۰ میلادی برای اولین بار دی‌بنزو (a,h) آنتراسن که یک سرطان‌زا قوی است، از دوده استخراج شد.^(۱۵) در سال ۱۹۷۵ میلادی حمید قازی و نایو بعضی از PAHs را از دوده‌های کوره‌ای استخراج و اندازه‌گیری کردند.^(۱۶) فالک و استینر PAHs موجود در ۱۷ نوع دوده کوره‌ای را به کمک روش تجزیه‌های اسپکتروفوتومتری مأموری بنفس مورد ارزیابی کمی و کیفی قرار دادند و توانستند ترکیب‌های

دوده صنعتی (Carbon Black) ماده‌ای سیاه رنگ، پودری شکل و بی‌بو است که در اثر سوختن ناقص یا تجزیه حرارتی (پیرولیز) ترکیب‌های آلی، تولید می‌شود. البته تولید دوده را در صنعت به روش‌های متنوعی انجام می‌دهند.^(۱۷)^(۱۸)^(۱۹) امروزه دوده صنعتی را به روش‌ها و با کیفیت‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف، برای مصارف گوناگون و خاص تولید و آنها را از نظر نوع، کاربرد، اندازه ذرات، نوع ساختمان طبقه‌بندی می‌کنند.^(۲۰)^(۲۱) دوده در مرکب‌سازی، توپر ماشین‌های چاپ و زیراکس، کشاورزی، صنایع استخراج فلزها، کاغذهای کاربن‌دار، الکترولیز، تولید لاستیک و تایر و غیره مصرف می‌شود.^(۲۲)^(۲۳)^(۲۴)

در ایران دو کارخانه دوده‌سازی بزرگ (کربن بلاک اهواز و دوده صنعتی ساوه) به تولید دوده می‌پردازند. در این کارخانه‌ها و همچنین در ده‌ها کارخانه لاستیک و تایرسازی روزانه هزاران کارگر از طرق تنفسی و پوستی در معرض غبار دوده هستند. تحقیقات نشان داده است که دوده (به صورت جذب سطحی) آلوده به بسیاری از مواد آلی به ویژه ترکیب‌هایی مانند نیتروزآمین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای سرطان‌زاست.^(۲۵)^(۲۶) به همین دلیل بعضی از مؤسسه‌ها مانند دفتر محافظت از محیط (EPA) دفتر بین‌الملی مطالعه بر روی سرطان (IARC) دوده را در دسته مواد سرطان‌زا قرار داده‌اند.^(۲۷) مطالعه‌ها نشان داده است که محتويات سرطان‌زا دوده به وسیله مایعات مخاطی و بیولوژیکی انسان استخراج و در محل تماس جذب می‌شوند.^(۲۸)^(۲۹) هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

۱۳۸۴، ۱، ۳۲، ۱ و ۵۶/۵ PPM اندازه‌گیری کردند.^(۱۸)

از سال ۱۹۸۳ با به کارگیری دستگاه اسپکتروفوتومتری جرمی توانستند طیف بیشتری از PAHs تشخیص دهنده که قبلاً در دوده دیده نشده بودند.^(۱۹)

این تحقیق با هدف اطلاع از کم و کیف و مقایسه غلظت این نوع آلاینده‌های سرطان‌زا در انواع دوده‌های تولید داخل و خارج از کشور که یکی از پرمصرف‌ترین مواد در صنایع لاستیک و تایرسازی به شمار می‌رود، انجام شده، این موضوع از نظر اینمنی و بهداشت شغلی دارای اهمیت زیادی است و تاکنون در کشور ماتحقیق و گزارشی در این زمینه مطرح نشده است.

* مواد و روش‌ها:

این مطالعه مقطعی در سال ۱۳۸۰ انجام شد. در یک دوره زمانی یک ماهه با سرکشی به ۳ کارخانه مهم تایرسازی از انواع مختلف دوده‌های تولیدی دو کارخانه دوده وارداتی که بیشترین مصرف را در صنایع لاستیک و تایرسازی دارند و در انبار کارخانه‌ها موجود بود نمونه‌گیری تصادفی به عمل آمد. برای نمونه‌گیری از یک پیمانه با حجم ثابت استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده با دقیقت به آزمایشگاه منتقل شدند و از هر یک از نمونه‌های جمع‌آوری شده یک گرم (با ترازویی که دقت آن ۰/۰۰۰۱ گرم بود) توزین شد. نمونه‌ها به تیبل فایبر گلاس منتقل شد و کل مواد آلی موجود در آنها با دستگاه میکروسکوپی (با حجم ۱۰ میلی‌لیتر) و با حلال تولوئن به مدت ۲۴ ساعت استخراج شد.

آنتراسن، بنزو(a)پیرون، بنزو(g,i,h)پیرون، کرونون، فلورانترن و پیرون را در دوده‌های مورد آزمایش خود تشخیص داده و مقدار آن را تعیین نمایند.^(۱۴)

در سال ۱۹۷۵ میلادی رنس ۱۰ نوع مختلف از دوده‌های کوره‌ای را با حلال بنزن و به روش سوکسولاسیون استخراج و با روش تین لایر کروماتوگرافی (TLC) جداسازی و با روش اسپکتروفوتوفلورومتری به طور کمی تعیین نمود. وی توانست غلظت P(a)B در حدود ۰/۸ تا ۶/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم (mg/kg) دوده اندازه‌گیری کند.^(۱۵)

در سال ۱۹۷۹ میلادی لوکاتی و همکاران بعضی از انواع مختلف PAHs، در پنج نوع دوده مورد استفاده در صنعت لاستیک‌سازی را اندازه‌گیری کردند. آنها مقدار آنتارتن را ۰/۵ تا ۱/۸، بنزوپیرون را ۲۴۰ تا ۱۰۰، فلورانترن را ۰/۵ تا ۰/۷ کرونون و ایزومر آن را ۱۳ تا ۳۶۶ فناوران را ۰/۵ تا ۵ PPM تعیین کردند.^(۱۶)

در سال ۱۹۸۰ تایلور مقدار PAHs موجود در ۵ نوع دوده N-357, N-351, N-339, N-234, N-220 را (که بیشترین کاربرد را در صنعت لاستیک و تایرسازی داشت) استخراج و اندازه‌گیری نمود میانگین غلظت مجموع PAHs موجود در هر ۹۷۰ یک از آنها را به ترتیب ۳۳۰، ۸۲۰، ۸۶۰ و ۱۳۲۰ PPM به دست آورد.^(۱۷)

در سال ۱۹۸۲ میلادی ریوین و اسمیت با سوکسولاسیون جامد مایع و به کمک حلال تولوئن کل مواد قابل استخراج موجود در دوده‌های N-660 را ۱۳۰۰، N-351 را ۸۰۰، N-339 را ۳۳۰، N-326 را ۲۹۰، N-339 را ۲۵۰، N-375 را ۱۲۰ و N-427 را ۲۱۰ تعیین کردند. همچنین آنها در این تحقیق میانگین غلظت بنزو(a)پیرون را در همان دوده‌ها به ترتیب

کمترین آن از دوده‌ای به دوده دیگر متفاوت بود. این موضوع در مورد دوده‌های کارخانه B و همچنین در دوده‌های وارداتی نیز صادق بود (جدول‌های شماره ۱ و ۲).

صرف نظر از منبع تولید دوده‌ها، اختلاف میانگین غلظت‌های هر یک از PAHs (به غیر از فناتن و فلورانتن) و همچنین میانگین مجموع غلظت PAHs در ۵ نوع دوده معنی‌دار بود ($p < 0.001$). در همه دوده‌ها، میانگین کل غلظت کرايزن بیشترین مقدار و آنتراسن کمترین مقدار بود (جدول شماره ۳).

اگر فقط دوده‌های هم نام سه منبع مختلف از نظر میزان آلودگی به هر یک از شش PAHs و مجموع غلظت این شش آلاینده با هم مقایسه شوند، در آن صورت محصولات سه منبع، از نظر آلودگی با یکدیگر تفاوت معنی‌دار داشتند ($p < 0.001$) (جدول شماره ۴).

صرف نظر از نوع دوده، کل دوده‌های تولید شده در دو کارخانه داخل و وارداتی از نظر میانگین غلظت هر یک از PAHs (غیر از فناتن و فلورانتن) و همچنین میانگین غلظت کل PAHs تفاوت معنی‌دار داشتند ($p < 0.001$). بیشترین میانگین غلظت کل آلاینده‌های مورد تجزیه در دوده تولید شده در کارخانه A ($28/28 \text{ PPM}$) و کمترین مقدار در دوده وارداتی ($14/14 \text{ PPM}$) اندازه‌گیری شد. میانگین آلودگی محصولات کارخانه B ($44/44 \text{ PPM}$) بود (جدول شماره ۵).

بعد از اتمام زمان استخراج، برای جدا کردن مواد غیرقابل حل، محلول استخراجی توسط فیلتر غشاوی پلی‌تترافلوروواتیلن (PTFE) با قطر روزن ۰/۴۵ میکرون صاف شد. حلال (تولوئن) به کمک تبخیر در خلا تبخیر شد. سپس به ته‌مانده جامد موجود در هر یک از ظروف، یک میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد تا نمونه‌ها به شکل محلول و با حجم یکسان به دست آمد. سپس شش نوع از آلاینده‌های موجود در هر یک از این محلول‌ها (بنزو(a)پیرن، دی‌بنزو(a,h)آنتراسن، آنتراسن، کرايزن، فناتن و فلورانتن) مطابق با شرایط پیشنهاد شده در روش NIOSH ۵۵۱۵، با استفاده Capillary GC-FID و باستون کالیبره شده بود، شیوه استاندارد خارجی کالیبره شده بود، اندازه‌گیری شد. داده‌ها با روش آنالیز واریانس مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند.

* یافته‌ها :

میانگین غلظت هر یک و همچنین مجموع غلظت‌های شش نوع PAHs در بین دوده‌های مختلف کارخانه A تفاوت معنی‌دار داشت. به عبارت دیگر دوده‌های تولید شده در کارخانه A از نظر آلودگی به تک‌تک PAHs و همچنین به مجموع شش نوع PAHs با هم‌دیگر تفاوت معنی‌دار داشتند ($p < 0.001$ ، به نحوی که در میان همه این دوده‌ها بیشترین مقدار غلظت (آلودگی) متعلق به کرايزن بود و

جدول ۲ - ترتیب آلودگی دوده‌های * مختلف هریک از منابع به هریک از آلاینده‌ها (PAHs) و همچنین مجموع غلظت آنها

دوده‌های وارداتی	دوده‌های کارخانه B	دوده‌های کارخانه A ***	**PAHs
N-339>N-330>N-220	N-660>N-330>N-220>N-339>N-550	N-339>N-550>N-330>N-660	فناترن
N-339>N-330>N-220	N-220>N-660>N-550>N-339>N-330	N-339>N-330>N-550>N-660	آتراسن
N-339>N-330>N-220	N-660>N-330>N-339>N-220>N-550	N-339>N-550>N-660>N-330	فلوراتن
N-339>N-220>N-330	N-339>N-550>N-660>N-330>N-220	N-660>N-550>N-339>N-330	کرایزن
N-220>N-330>N-339	N-660>N-550>N-339>N-330>N-220	N-660>N-339>N-550>N-330	بنزو(a)پیرن
N-220=N-339>N-330	N-550>N-660>N-330>N-220>N-339	N-660>N-339>N-550>N-330	دی بنزو(a,h)آتراسن
N-220>N-339>N-330	N-339>N-550>N-660>N-330>N-220	N-660>N-550>N-339>N-330	مجموع غلظت PAHs

N-660 الی N-220* نام دوده براساس طبقه بندی سازمان استاندارد آمریکا(ASTM) است.

(هیدروکربنهای معطر چند حلقه‌ای) polycyclic Aromatic Hydrocarbons **

دو کارخانه تولیدکننده دوده داخلی هستند ***

جدول ۳ - ترتیب آلودگی پنج نوع دوده مورد تجزیه، به میانگین غلظت هریک و کل PAHs
(بدون در نظر گرفتن منشأ تولید آنها)

N-330 > N-220 > N-550 > N-660 > N-339	فناترن
N-550 > N-660 > N-339 > N-220 > N-339	آتراسن
N-220 > N-550 > N-330 > N-339 > N-660	فلوراتن
N-660 > N-550 > N-339 > N-220 > N-330	کرایزن
N-660 > N-550 > N-339 > N-220 > N-330	بنزو(a)پیرن
N-660 > N-550 > N-339 > N-220 > N-330	دی بنزو(a,h)آتراسن
N-660 > N-550 > N-339 > N-220 > N-330	میانگین غلظت PAHs

جدول ۴ - مقایسه دوده‌های هم نام تولید شده در منابع داخلی (کارخانه‌های A و B) و وارداتی(I) از نظر آلودگی به هریک از PAHs و مجموع غلظت آنها

N-660	N-550	N-339	N-330	N-220	نوع دوده
B > A	A > B	A > I > B	A > P > I	B > I	فناترن
B > A	A > B	A > I > B	A > P > I	B > I	آتراسن
B > A	A > B	A > I > B	A > P > I	B > I	فلوراتن
A > B	A > B	A > I > B	A > P > I	B > I	کرایزن
B > A	P > A	A > I > B	I > B > A	I > B	بنزو(a)پیرن
B > A	P > A	A > I > B	B > I > A	I > B	دی بنزو(a,h)آتراسن
A > B	A > B	B > A > I	I > B > A	B > I	مجموع غلظت PAHs

مواد خام مورد استفاده برای تهیه دوده در ایران، روغن‌های آروماتیک یا برش‌های سنگین مواد نفتی است. کارخانه دوده‌سازی A و B سوخت مورد نیاز خود را برای تهیه دوده از پالایشگاه‌های نفت اصفهان، جنوب و شرکت‌های نفت پارس، بهران و پالایشگاه تهران تهیه می‌کردند. به طور منطقی مشخص است که درصد و طیف ترکیب آروماتیک‌های قطبی، غیرقطبی و غیره در روغن‌های تهیه شده در هر یک از این شرکت‌ها نمی‌تواند یکسان باشد. لذا وجود اختلاف در میزان PAHs دوده‌ها، با منشأ تولید متفاوت، دور از انتظار نیست. در این مطالعه میزان PAHs در دوده‌های کارخانه A بیشتر از دوده‌های دیگر بود.

عامل دیگری که در میزان PAHs دوده‌های مختلف تأثیرگذار است، نسبت هر یک از PAHs به مجموع PAHs موجود در سوخت مورد استفاده برای تهیه دوده است.^(۱۹) هر چه میزان PAHs خاصی در سوخت مورد استفاده برای تهیه دوده بیشتر باشد، میزان همان PAHs در دوده تهیه شده از آن سوخت نیز بیشتر می‌شود. لذا بالابودن غلظت کرایزن و کم‌بودن میزان آنتراسن در اغلب دوده‌ها، می‌تواند به علت وجود میزان زیاد کرایزن و کم آنتراسن در روغن‌های مورد استفاده برای تهیه دوده‌ها باشد که برای اثبات این موضوع به تحقیق جداگانه‌ای احتیاج است.

عامل دیگر تفاوت دوده‌های مختلف، روش تهیه آنهاست. البته دوده‌های داخلی و وارداتی هر دو به روش کوره‌ای تولید می‌شوند. لذا درباره اختلاف دوده‌های داخلی باید گفت که علاوه بر نوع سوخت، نوع تجهیزات مورد استفاده در کارخانه دوده‌سازی می‌تواند عامل تفاوت دوده‌های مختلف باشد. کارخانه دوده‌سازی A تقریباً یک دهه قدیمی‌تر از کارخانه دوده‌سازی B است، یعنی دوده‌سازی B تجهیزات تازه‌تری نسبت به دوده‌سازی A دارد.

عامل دیگر تفاوت دوده‌های مختلف، زمان عمل‌آوری نهایی دوده بعد از تهیه آنهاست. اندازه ذرات دوده را با

جدول ۵ - ترتیب وضعیت آلودگی در کل دوده‌های تولید شده توسط دو کارخانه داخل (A و B) و وارداتی (I) به هریک از PAHs وب مجموع غلظت آنها (بدون در نظر گرفتن نوع دوده)

A > B > I	فناترن
B > A > I	آنتراسن
B > I > A	فلورانتن
A > I > B	کرایزن
A > B > I	بنزو(a)پیرن
A > B > I	دی بنزو(a,h)آنتراسن
A > I > B	میانگین غلظت PAHs

* بحث و نتیجه‌گیری :

این مطالعه نشان داد که همه دوده‌های مورد تجزیه در این تحقیق به مقدار قابل توجهی به انواع PAHs آلوده بودند که با یافته سایر محققین مطابقت دارد.^(۱۲ و ۱۳ و ۱۴ و ۱۵ و ۱۶ و ۱۷) غلظت هر یک از آلاینده‌ها در میان دوده‌ها، متفاوت بود. بعضی از آلاینده‌ها در بعضی دوده‌ها، کمتر و در بعضی دیگر بیشتر بودند. اما میانگین مجموع غلظت‌های شش PAHs حاصل از تحقیق حاضر با نتایج حاصل از تحقیق دیگران تقریباً یکسان بود.^(۱۸ و ۱۹)

اما نکته مهم مطالعه حاضر این است که در میان اغلب دوده‌های مورد مصرف در ایران، بیشترین آلودگی به کرایزن بود.

عوامل متعددی که می‌توانند موجب تفاوت در میزان PAHs دوده‌های مختلف شوند عبارت‌اند از :

- سوخت مورد استفاده در کارخانه دوده‌سازی برای تهیه دوده

- نسبت میزان هر کدام از PAHs به بقیه PAHs موجود در سوخت مصرفی برای تولید دوده

- تکنولوژی، تجهیزات و روش مورد استفاده کارخانه

تهیه کننده دوده

- ویژگی‌های فیزیکی دوده.^(۱۹)

6. The new encylopedia Britannica. 1994; Vol 2, 8515
7. IARC(International Agency for Research on Cancer). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. Lyon france, 1996, Vol 65, 149-262
8. IARC (International Agency for Research on cancer). Monograph on the Evaluation of the carcinogenic risk for chemical to human. Lyon france, 1985, Vol 32
9. EPA (Environmental Protection Agency's). Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzo(a)pyrene benzo(a)pyrene. Available from: <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris> on the Substance File List as of March 15, 2000
10. ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, TLVs & BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 2002. Cincinnati, OH: ACGIH, 2002, 15
11. IARC (International Agency for Research on Cancer). Monograph on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human: polynuclear aromatic compounds, part2, carbon black, mineral oils and som nitroarenes. Lyon France, 1984, Vol 33
12. Clement ICF. Toxicological profile for Benzo(a)pyrene. ATSDR (Agency for Toxic Susbtance and Diseases Research and EPA (Environmental Protection Agency), 1990
13. Hamidqazi A, Carl A Nau .Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in semi-frienforsing furnaceblack . Am Ind Hyg Assoc J 1975; 36: 187-92

افزایش زمان نگهداری دوده‌ها در راکتورها کنترل می‌کنند، چون حرارت باعث تجزیه PAHs موجود در دوده‌ها می‌شود. همچنین زمان عمل آوری نهایی برای دوده‌های مختلف متفاوت است، بنابراین اختلاف در زمان عمل آوری نهایی دوده‌های مختلف، موجب تفاوت در میزان غلظت PAHs آنها می‌شود.^(۷)

عامل دیگر اختلاف، خصوصیات فیزیکی مانند اندازه ذرات دوده و سطح مخصوص ذرات دوده‌هاست؛ یعنی هرچه سطح مخصوص ذرات دوده کمتر و اندازه ذرات آن بزرگ‌تر می‌شود، میزان PAHs آنها نیز زیادتر می‌شود.^(۸)

آذانس بین‌المللی مطالعه بر روی مواد سرطان‌زا (IARC) و کمیته دولتی بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) دوده صنعتی را در گروه ۲ مواد سرطان‌زا دسته‌بندی کرده‌اند. در تحقیق حاضر نیز مشخص شد که دوده صنعتی ایران به انواع PAHs سرطان‌زا آلوه است، بنابراین پیشنهاد می‌شود بهداشت حرفه‌ای ایران نیز در دفترچه «حد مجاز تماس شغلی» دوده صنعتی را به عنوان سرطان‌زا معرفی نماید و در محیط‌های کاری که از دوده صنعتی استفاده می‌شود طبق «اصول کار با مواد سرطان‌زا» رفتار شود.

* مراجع :

۱. اصلیان مهابادی حسن. مطالعه اثرات دوده بر کارگران شاغل در صنعت لاستیک‌سازی. پایان‌نامه برای دریافت کارشناسی ارشد رشته بهداشت حرفه‌ای دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۰.
2. Encylopeadia of Chemical Technology. 1994, 14, 631-46
3. Ullmannos encyclopedia of Industrial chemistry. 1992, 5th ed, 140-58
4. George S et al. Materials handbook, Sall, 1994; 143-5
5. Encyclopedia Americana.1985, V5, 624

of the carcinogenic risk of chemicals to humans: polynuclear aromatic compounds in

carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes. Lyon France, 1984, vol 33, part 2

16. Locati G et all. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon black with reference to cancerogenic risk in tire production. Am Ind Hyg Assoc J 1979; 40: 644-53

17. George T et all. Solvent extracts of carbon black determinortion of total extract ables and analysis for benzo(a,g)pyrene. Am Ind Hyg Assoc J 1980; 41: 619-25

18. Rivin D Smith RG. Environmental health aspects of carbon black. Rubber Chem

14. Falk HL , steiner PE. The identification of aromatic polycyclic hydrocabons in carbonblack. Cancer Res 1975, 12: 30-9

15. IARC(International agency for research on cancer). Monographs on the evaluation Technol 1982; 55: 707-61

19. Norbert K, Heinrich B. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soot by mass spectrometry with direct sample insertion. Analytical Chemistry 1983; 55: 2104-6

20. ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Threshold limit values (TLVs) for chemical substances and physical agents and biological exposure indices (BEIs) for 1995-1996. Cincinnati, OH: ACGIH, 1995, 17