

تجزیه آلاینده‌های آلی پایدار محیط زیست (ترکیبات PCB) با استفاده از پرتو میکروویو و تلفیق H_2O_2/TiO_2

رضا تاجیک¹، حسن اصیلان مهابادی^{2*}، علی خوانین³، احمد جنیدی جعفری³، اردلان سلیمانان⁴

1- دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت حرفه‌ای، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

2- استادیار، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

3- دانشیار، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

4- کارشناس ارشد بهداشت حرفه‌ای، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 90/11/25 تاریخ پذیرش: 91/3/3

چکیده

زمینه و هدف: بی‌فنیل‌های چندکلره گروهی از مواد شیمیایی آلی بوده که از پایداری شیمیایی زیادی برخوردارند. این ترکیبات آلاینده‌های خطرناکی هستند که چالش‌های شغلی و زیست محیطی زیادی را ایجاد نموده‌اند. مطالعه حاضر به منظور تجزیه روغن‌های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویو و تلفیق پراکسید هیدروژن و دی‌اکسیدتیتانیوم انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی از یک راکتور 250 سی‌سی که به وسیله یک لوله رابط به کندانسور ارتباط پیدا می‌کرد استفاده گردید. فرکانس دستگاه میکروویو 2450 مگاهرتز بود و توان پرتو تابشی در محدوده 720، 540 و 900 وات مورد استفاده قرار گرفت. pH نمونه‌ها و دما به طور مداوم پایش و آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار گردید. روغن‌های آسکارل با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت.

یافته‌ها: میانگین تجزیه برای مجموع بی‌فنیل‌های چندکلره برحسب توان پرتو میکروویو با 540، 720 و 900 وات به ترتیب $83/88 \pm 1/63$ ، $89/27 \pm 2/44$ و $95/98 \pm 0/81$ درصد بود. میانگین تجزیه برحسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان 1:1، 2:1 و 3:1 به ترتیب $79/04 \pm 1/53$ ، $95/08 \pm 1/69$ و $93/28 \pm 1/63$ ، $71/47 \pm 0/81$ و $0/15$ ، $0/1$ ، $0/05$ و $0/2$ گرم به ترتیب $96/87 \pm 1/24$ و $95/98 \pm 2/95$ ، $16/08 \pm 2/44$ درصد بود.

نتیجه‌گیری: تابش پرتو میکروویو در حضور حلال و اکسید کننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیزور دی‌اکسیدتیتانیوم روی بی‌فنیل‌های چندکلره منجر به کاهش میزان این ترکیبات در روغن گردید.

واژگان کلیدی: روغن آسکارل، پرتو میکروویو، بی‌فنیل‌های چندکلره، دی‌اکسیدتیتانیوم

* نویسنده مسئول: تهران، بزرگراه جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط

Email: Asilia_h@modares.ac.ir

مقدمه

جلوگیری از به کارگیری این مواد اقدامات شایسته ای انجام گیرد عبارتند از این که، اولاً در این مواد به راحتی تجزیه زیستی رخ نمی دهد و این یکی از دلایل عمده آلاینده گی بی فنیل های چند کلره در محیط است که آن را در گروه ترکیبات آلی پایدار قرار داده است (7). ثانیاً این ترکیبات از طریق پوستی، استنشاقی و گوارشی جذب انسان و حیوان می شوند و زمانی که وارد بدن شدند از طریق جریان خون به کبد، ماهیچه های مختلف و بافت چربی انتقال یافته و با توجه به خاصیت تجمع می آنها در سلول ها ذخیره شده و وارد زنجیره غذایی می شوند (2). ثالثاً 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. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، PCBs را به عنوان ماده احتمالی سرطان زای انسان طبقه بندی کرده است (10-8). از اثرات مواجهه حاد با ترکیبات PCB می توان به اثرات پوستی، کبدی، نورولوژیکی، معده ای - روده ای و اثرات ناشی از سمیت با مشتقات PCBs اشاره نمود (1). هم اکنون امحای بی فنیل های چند کلره به عنوان یکی از چالش های محیط زیست کشور مطرح می باشد. 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. در زمینه کاربرد امواج الکترومغناطیسی در طول موج های امواج میکروویو در تجزیه این ترکیبات در سطح جهانی تحقیقاتی صورت گرفته است ولی توسعه روش تجزیه ترکیبات PCB با استفاده از پرتوهای میکروویو در حضور اکسید کننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیست دی اکسید تیتانیوم به طور هم زمان و نیز متمرکز نمودن مطالعه بر تجزیه PCB های سمی موجود در روغن آسکارل برای اولین بار در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام گرفته است. هم چنین از مزایای این روش می توان به عدم نیاز محیط واسط جهت انتقال گرما، گرمایش درونی و حجمی و انتخابی، کارایی بسیار بالا، کاهش طول مدت زمان اجرای فرآیند، پرتودهی یکسان و یکنواختی محلول اشاره

ترکیبات بی فنیل چند کلره (poly chlorinated biphenyls-PCBs) دسته ای از مواد شیمیایی آلی بوده و جزء آلاینده های شغلی و زیست محیطی بسیار خطرناک محسوب می گردند که این ترکیبات چالش های شغلی و زیست محیطی عمده ای را ایجاد نموده اند (1، 2). ترکیبات PCB جزء ترکیبات آروماتیک با مشخصات مشابه ترکیبات dichloro diphenyl trichloroethane-DDT هستند (3). بی فنیل های کلردار از دهه 1930 تا 1990 در حجم بسیار زیادی تولید شده اند و به دلیل خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی منحصر به فرد خود در سطح وسیعی به عنوان دی الکتریک در خازن ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، روغن ترانسفورمر، مواد پوشش دهنده سطح، چسب ها، آفت کش ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم ها و رنگ ها در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند (4-6). معاهده شیمیایی POPs (persistent organic pollutants) بی فنیل های چند کلره را به عنوان ماده شیمیایی اولویت دار برای حذف تدریجی تا سال 2025 لیست کرده است (1). از آنجائی که کشور ما عضو کنوانسیون استکهلم بوده و متعهد گردیده که تا سال 2025 نسبت به امحای روغن های آسکارل اقدام نماید لذا بر آن شدیم که با انجام این پروژه گامی در جهت خودکفائی کشور برداشته باشیم. ترکیبات PCB از 209 شکل بی فنیل کلردار شده تشکیل یافته که تمام اشکال آن در طبیعت شناخته نشده است. سابقاً بی فنیل های چند کلره تحت نام روغن های آسکارل به فروش می رسید. بی فنیل های چند کلره صنعتی، مایعات بی رنگ و روغنی شکل با سیالیته فراوان و ویسکوزیته بالا هستند. به طور کلی خواص مهم این ترکیبات عبارتند از مقاومت حرارتی و شیمیایی خیلی بالا، هدایت حرارتی خیلی زیاد، هدایت الکتریکی کم، غیر منفجره، نقطه آتش گیری بالا حدود 170 تا 380 درجه سانتی گراد، قابلیت حلالیت کم در آب ولی در حلال های آلی به آسانی حل می شوند (2). دلایلی که ما را مجبور می کند تا نسبت به دفع ایمن و

مرحله آزمایش، برنامه تابش اشعه به صورت مرحله تابش 10 ثانیه ای با فواصل زمانی 30، 40 و 50 ثانیه بین هر دو مرحله تابش به ترتیب برای تابش 3، 6 و 9 دقیقه ای در نظر گرفته شد و در فاصله بین مراحل تابش عمل هم زدن محتویات راکتور انجام شد (12).

حجم اتانول و روغن ترانسفورمر در نمونه به نسبت یک به یک، دو به یک و سه به یک بود. برای پرتو دهی یکسان، راکتور روی قسمت گردان میکروویو قرار گرفت. در ضمن جهت یکنواختی محلول و در اثر تابش پرتوهای میکروویو و تحت تاثیر میدان الکتریکی تشعشعات مربوطه، مولکولهای PCB و حلال به ارتعاش در آمدند. برای اثر بخشی میزان تجزیه، به نمونه ها پراکسید هیدروژن در غلظت های متفاوت و دی اکسید تیتانیوم در نسبت های مختلف اضافه شد. آزمایش ها به صورت سه بار تکرار گردید و نتایج، میانگین سه بار تکرار می باشد. با توجه به استفاده از یک نوع حلال، سه طبقه زمانی، سه بار تکرار شدن و سه نوع توان پرتو میکروویو تعداد کل نمونه ها 390 می باشد، ضمناً به منظور تعیین اثر بخشی پارامترهای محلول روی تجزیه روغن، از نمونه های شاهد استفاده شد. در نمونه های شاهد هیچ گونه تابشی روی محلول انجام نشد. زمان نمونه برداری به ترتیب 3، 6 و 9 دقیقه ای بود. با توجه به زمان نمونه گیری، وقتی عمل پرتو تابشی نمونه ها به پایان رسید، راکتور حاوی روغن و اتانول روی هم زن مغناطیسی روشن قرار گرفت تا اختلاط کامل بین روغن و اتانول انجام گیرد، بلافاصله نمونه با یک پی پت 5 میلی لیتری از محلول کشیده و در داخل ظرف نمونه ریخته شد. سپس، درب ظرف کاملاً محکم و نمونه ها در دمای 4 درجه سانتی گراد نگهداری شدند و پس از 3 الی 4 ساعت، آنالیز صورت گرفت.

در پایان روغن آسکارل با استفاده از دستگاه

GC-ECD مدل Trace Gc Ultra ساخت شرکت Thermo آمریکا با استاندارد داخلی دکا کلروبی فیل به روش EPA8082 مورد آنالیز قرار گرفت. جدول 1 شرایط آزمایشگاهی دستگاه GC-ECD را نشان می دهد.

نمود (11). هدف از این مطالعه تجزیه روغن های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویو استفاده هم زمان از پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم می باشد.

مواد و روش ها

بررسی حاضر مطالعه تجربی آزمایشگاهی بوده که در سال 1390 در دانشگاه تربیت مدرس انجام گردید. از پرتوهای میکروویو، اکسید کننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم برای تجزیه روغن آسکارل استفاده گردید. روغن ترانسفورمر از شرکت برق منطقه ای تهیه شد. مواد مورد استفاده برای تجزیه عبارتند از روغن آسکارل کار کرده داخل ترانس، اتانول (C_2H_5OH)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، که اتانول، پراکسید هیدروژن و هیدروکسید سدیم با کیفیت شرکت مرک و بدون افزایش خلوص بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند و دی اکسید تیتانیوم از نوع GT01 ساخت شرکت HSD چین با قطر ذرات 180-250 میکرومتر و با سطح ویژه 194/4 مترمربع بر گرم و دانسیته 900 کیلوگرم بر مترمکعب مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی نمونه و راکتور: راکتور مورد استفاده یک بالن ژوژه پیرکس ته پهن 250 سی سی بود که به وسیله یک لوله رابط از طریق منفذی که در بالای کوره میکروویو قرار داشت به یک کندانسور ارتباط پیدا می کرد. دستگاه میکروویو از نوع LG و دارای فرکانس 2450 مگاهرتز بود. توان پرتو در محدوده 540، 720 و 900 وات مورد استفاده قرار گرفت.

دما-pH و زمان تابش: دامنه دمای راکتور با توجه به توان خروجی مگنترون از $37 \pm 1/5$ تا $76 \pm 1/5$ درجه سانتی گراد بود. pH نمونه ها و دما به طور مداوم مورد پایش قرار می گرفت. دامنه pH راکتور از $6/5$ تا $7/5$ بود. با توجه به افزایش سریع دمای محتویات راکتور در اثر تابش امواج میکروویو و به منظور کنترل وضعیت راکتور و تنظیم و کنترل دما در حین انجام واکنش، تابش اشعه به صورت گسسته صورت گرفت. بدین منظور پس از انجام چندین

پس از آنالیز، داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه 16 و تحلیل واریانس با اندازه گیری های مکرر و آزمون آماری و تحلیل واریانس با اندازه گیری های مکرر و آزمون آماری گردید.

جدول 1. شرایط دستگاهی برای تجزیه PCBs با استفاده از دستگاه GC-ECD

مشخصه	ویژگی/مقدار در این تحقیق
دماها	Splitless
ستون	حالت تزریق
	زمان همدمای اولیه
	دمای اولیه
	50 درجه سانتی گراد
	برنامه ریزی دمایی
	دمای اولیه 50 درجه سانتی گراد، با افزایش دما با سرعت 12 درجه سانتی گراد بر دقیقه تا 130 درجه سانتی گراد و سپس افزایش دما با نرخ 5 درجه سانتی گراد بر دقیقه تا 280 درجه سانتی گراد ادامه می یابد.
	زمان استراحت
	5 دقیقه
	خنک شدن تا
	50 درجه سانتی گراد
آشکارساز	300 درجه سانتی گراد
محل تزریق	280 درجه سانتی گراد
سرعت جریان گاز حامل	1/3 میلی لیتر بر دقیقه
فازهای ساکن	جنس سیلیکونی که 5 درصد فنیل متیل روی ستون لوله موئین سیلیکاتی پیوند داده شده است.
	طول 30 متر
	قطر داخلی 0/32 میلی متر
	ضخامت فیلم پوشش داده شده با TR-5 با ضخامت فیلم 0/25 میکرومتر
گازهای حامل	هلیوم با خلوص 99/99 درصد
گازهای جبرانی (makeup)	نیتروژن با خلوص 99/99 درصد
سرعت جریان گاز جبرانی	60 میلی لیتر بر دقیقه

یافته ها

نمونه اولیه 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 - ترکیباتی که هم جنس و مشابه هم باشند - مختلف از ترکیبات PCB یافت شد که عبارتند از:

Penta chlorobiphenyl (PCB-101) 5 و 4 و 2 و 5

Penta chlorobiphenyl (PCB-105) 4 و 3 و 4 و 3 و 2

مقدار اولیه PCB روغن برای PCB-101 و

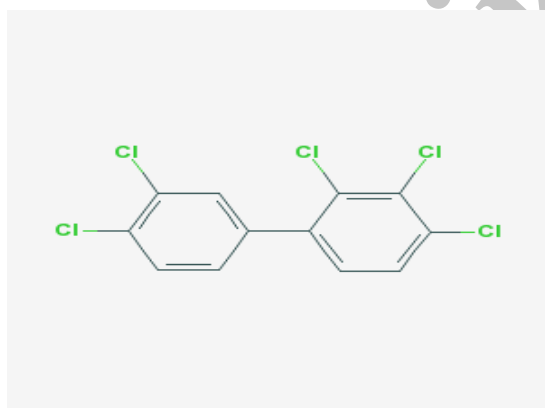
PCB-105 به ترتیب 421 و 946 میکرو گرم بر لیتر بود.

ساختار مولکولی PCB های شناسایی شده در

روغن و کروماتوگرام روغن آسکارل استاندارد (PCB)

استاندارد) در دستگاه GC در شکل های 1، 2 و 3 به نمایش

در آمده است.



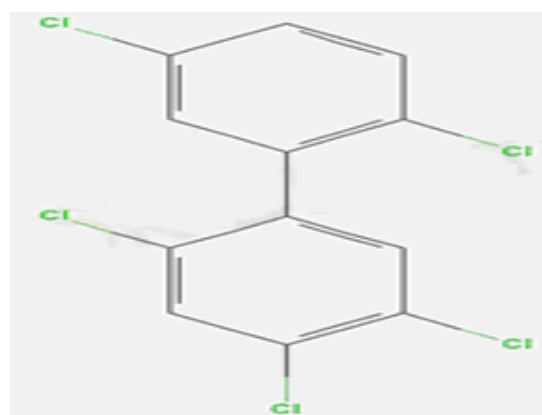
شکل 1. ساختار مولکولی PCB-105

برای مجموع PCB ها برحسب عدم استفاده از پر اکسید هیدروژن و به کارگیری آن به میزان 10 درصد و 20 درصد به ترتیب $71/47 \pm 0/81$ ، $84/57 \pm 2/16$ و $88/80 \pm 2/63$ درصد بود. هم چنین میانگین و انحراف معیار تجزیه برای مجموع PCB ها بر حسب عدم استفاده از دی اکسید تیتانیوم و به کارگیری آن با نسبت های 0/05، 0/1، 0/15 و 0/2 گرم به ترتیب $71/47 \pm 0/81$ ، $76/96 \pm 3/09$ ، $77/65 \pm 1/69$ ، $78/76 \pm 1/63$ و $80/76 \pm 2/63$ درصد بود. همان طور که انتظار می رود، میزان تجزیه PCB ها با افزایش توان پرتو میکروویو، مقدار حلال، میزان پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم افزایش می یابند. نتایج آزمون آماری تی نشان داد تفاوت معنی داری بین درصد کاهش PCBs و افزایش توان پرتو میکرو و یو، مقدار حلال، میزان پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم وجود دارد ($p < 0/05$) جدول 2 میزان درصد تجزیه PCB ها را برحسب پارامترهای مختلف آزمایش با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد.

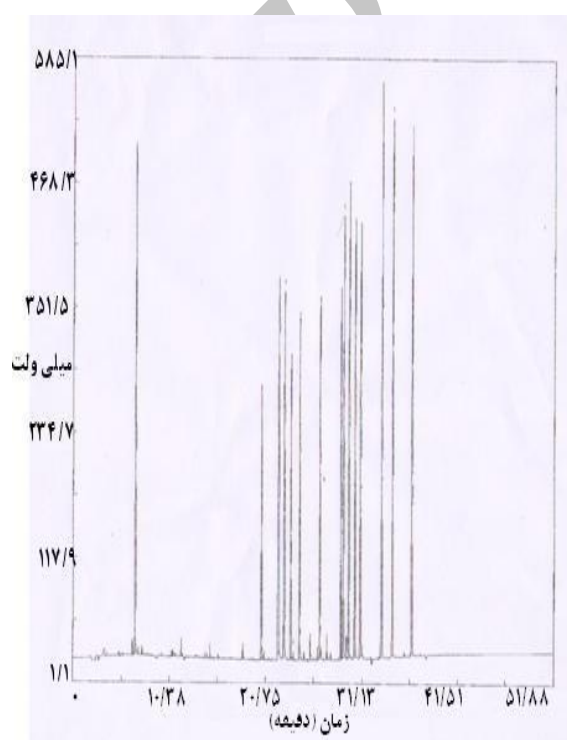
نمودار 1 میزان درصد تجزیه PCB ها را در روغن آسکارل برحسب توان پرتو میکرو ویو و نمودار 2 اثر شدت میکروویو را روی کارایی تجزیه ترکیبات PCB در فرآیند تجزیه با استفاده از حلال اتانول نشان می دهد.

جدول 2. میزان درصد تجزیه روغن آسکارل برحسب توان پرتو میکروویو، نسبت حجم حلال به روغن، میزان پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم در زمان 9 دقیقه

PCB ₁₀₅	PCB ₁₀₁	نمونه پارامتر
83/93	83/84	توان 540 وات
89/006	89/54	توان 720 وات
95/77	96/19	توان 900 وات
53/69	53/91	نسبت 1:1 حلال به روغن
78/75	79/33	نسبت 2:1 حلال به روغن
94/92	95/24	نسبت 3:1 حلال به روغن
69/55	73/39	بدون استفاده از پر اکسید هیدروژن
84/35	84/79	10 درصد پر اکسید هیدروژن
89/006	88/59	20 درصد پر اکسید هیدروژن
69/55	73/39	بدون استفاده از دی اکسید تیتانیوم
76/74	77/19	0/05 گرم دی اکسید تیتانیوم
77/16	78/14	0/1 گرم دی اکسید تیتانیوم
78/43	79/09	0/15 گرم دی اکسید تیتانیوم
80/54	80/99	0/2 گرم دی اکسید تیتانیوم



شکل 2. ساختار مولکولی PCB-101



شکل 3. کروماتوگرام PCB استاندارد در دستگاه GC

نتیجه پارامترهای آنالیز روغن

میانگین و انحراف معیار تجزیه برای مجموع PCB ها بر حسب توان پرتو میکروویو یعنی استفاده از توان 540، 720 و 900 وات به ترتیب $83/88 \pm 1/63$ ، $89/27 \pm 2/44$ و $95/98 \pm 0/81$ درصد بود. میانگین و انحراف معیار تجزیه برای مجموع PCB ها بر حسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان 1:1، 2:1 و 3:1، به ترتیب $79/04 \pm 1/24$ ، $53/8 \pm 3/26$ و $95/08 \pm 1/69$ درصد بود و میانگین و انحراف معیار تجزیه

آسکارل برحسب به کارگیری همزمان غلظت های متفاوت پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می دهد. همان طور که انتظار می رود، میزان تجزیه PCBs با افزایش دوز دی اکسید تیتانیوم افزایش می یابد. نتایج آزمون آماری تی نشان داد تفاوت معنی داری بین درصد کاهش PCBs و افزایش دی اکسید تیتانیوم در استفاده همزمان از H_2O_2 و TiO_2 وجود دارد ($p < 0/05$).

جدول 3. میزان درصد تجزیه روغن آسکارل برحسب بکارگیری همزمان H_2O_2 0/058 مول + نسبت های مختلف TiO_2 و بکارگیری H_2O_2 0/116 مول + نسبت های مختلف TiO_2 ، توان 900 وات و زمان تابش 9 دقیقه

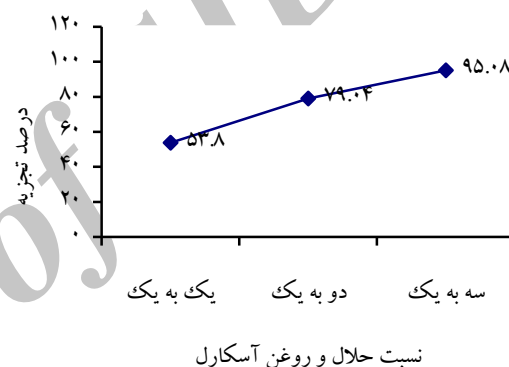
PCB	PCB	نمونه پارامتر
105	101	
69/55	73/39	بدون استفاده از TiO_2 و H_2O_2
88/16	87/64	0/058 H_2O_2 مول + 0/05 TiO_2
89/42	89/54	0/058 H_2O_2 مول + 0/1 TiO_2
91/96	91/44	0/058 H_2O_2 مول + 0/15 TiO_2
92/81	93/34	0/058 H_2O_2 مول + 0/2 TiO_2
93/23	93/34	0/116 H_2O_2 مول + 0/05 TiO_2
94/92	95/24	0/116 H_2O_2 مول + 0/1 TiO_2
95/77	96/19	0/116 H_2O_2 مول + 0/15 TiO_2
96/61	97/14	0/116 H_2O_2 مول + 0/2 TiO_2

بحث

اثر توان میکرو ویو: میزان درصد تجزیه روغن آسکارل با افزایش توان پرتو میکرو ویو بیشتر می شود و به طور کلی، کارایی تجزیه با افزایش توان میکرو ویو افزایش می یابد ولی این به مفهوم وجود رابطه خطی نیست. شیب



نمودار 1. اثر توان میکرو ویو روی کارایی تجزیه ترکیبات PCBs در فرآیند تجزیه با استفاده از نسبت 3:1 حلال اتانول به روغن و زمان تابش 9 دقیقه



نمودار 2. اثر شدت میکرو ویو روی کارایی تجزیه ترکیبات PCBs در فرآیند تجزیه با استفاده از اتانول مقایسه نسبت حلال در میزان تجزیه در توان 900 وات و زمان تابش 9 دقیقه

به منظور تاثیر کارکرد همزمان دو ماده پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم از دو غلظت متفاوت هیدروژن پراکسید (0/058 و 0/116 مول) و غلظت های بهینه دی اکسید تیتانیوم (0/05، 0/15، و 0/2 گرم) استفاده گردید. نتایج گویای آن بود که بیشترین راندمان در ترکیب، مربوط به غلظت 0/116 مول هیدروژن پراکسید و 0/2 گرم دی اکسید تیتانیوم است. بنا بر این در این دو غلظت بالاترین میزان تجزیه روغن، میانگین 96/87 درصد می باشد. جدول 3 میزان درصد تجزیه PCBها را در روغن

بالا برای ترکیبات روغن بود که منجر به نتیجه مطلوب با عدم تولید محصولات بینا بینی سمی گردید. در هر حال گزارش های کمی در به کارگیری 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 (16). براساس این معیار، مخلوط آلکان ها و الکل هایی با وزن مولکولی کم مطلوب به نظر می رسند. این حلال ها سمیت پایین، ثبات بالا و عدم واکنش پذیری با محصولات کلرزادایی 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 پرتومیکروویو و انتشار حرارت استفاده شد. این حلال سمیت پایین و قابلیت انحلال بالایی دارد. هم چنین ترکیبات کم خطرتری نسبت به حلال های متانول، ان هگزان، ایزوپروپانول و 2- پروپانل ایجاد می کند (1). بررسی نشان داد که میزان تجزیه روغن آسکارل با افزایش یافتن مقدار حلال افزایش می یابد. به طور کل، انتظار می رود اثر حجم حلال روی کارایی تجزیه تاثیر به سزایی داشته باشد. از آنجائی که مکانیسم عمده تولید رادیکال هیدروکسیل در اثر تجزیه پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم می باشد لذا با افزایش مقدار اتانول باید میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یابد، بنابراین موجب افزایش بیشتر کلرزادایی مولکول PCB می شود.

اثر پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم: با افزایش غلظت H_2O_2 و TiO_2 میزان تجزیه PCBs افزایش می یابد که این امر می تواند ناشی از رادیکال های هیدروکسیل باشد (14). با این وجود تابش به تنهایی نمی تواند روش موثری برای تجزیه ی PCB ها باشد. برخی از مطالعات نشان می دهد که کارایی تجزیه مولکول های PCB با پرتومیکروویو، 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 شد، مکانیسم اکسیداسیون شروع شد و پراکسید هیدروژن و

منحنی افزایش تجزیه از توان 540 وات به سمت توان های بالاتر یعنی 900 وات تمایل به هم سطح شدن دارد و هر چقدر توان بیشتر می شود میزان درصد تجزیه روغن با شیب کمتری ادامه می یابد. مطالعات نشان می دهد وقتی که توان پرتومیکروویو افزایش می یابد کارایی تجزیه نیز زیاد می شود. همان طور که میکروویو منبع انرژی برای به حرکت درآوردن کلرزادایی است، افزایش توان میکروویو، انرژی گرمایی بیشتری برای واکنش 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 (13).

اثر حلال اتانول: با توجه به این که PCB ها در آب به مقدار کمی حل می شوند، اکثر کارهای بنیادین و اولیه روی تجزیه ترکیبات PCB با استفاده از آلکان ها و الکل ها صورت گرفته است. در مطالعات قبلی از حلال های آلی زیادی نظیر ان هگزان، ایزو پرو پانول، آلکالین 2- پروپانل و متانول که میانگین تجزیه بر روی برخی از کونجنرها برای حلال های مزبور به ترتیب کمتر از 92، 88، 92 و 92 درصد بود استفاده شده است (14، 15). 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 (1). در حالی که مطالعه حاضر نشان داد که در کنار دست یافتن به تجزیه ترکیبات PCB به میزان بیش از 96/5 درصد مزایای ذیل نیز قابل مشاهده است:

- 1- انتشار کم آلودگی، 2- روش مبتنی بر دوستدار محیط زیست، 3- امکان استفاده تجاری از این روش، 4- توانایی تجزیه مقادیر زیاد روغن، 5- عدم استفاده از سوخت، 6- 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

قانونی تهران صورت گرفته است. نویسندگان بر خود ملزم می دانند از دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر حمایت مالی و از تمامی کسانی که در این دو مجموعه به خصوص کارکنان آزمایشگاه برای انجام رساله (52/48643) سعی و تلاش فراوان نمودند تشکر و قدردانی به عمل آورند.

منابع

1. Wong K, Wong P. Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. Human and Ecological Risk Assessment. 2006; 12(2):259-69.
2. Wu W, Xu J, Zhao H, Zhang Q, Liao S. A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. Chemosphere. 2005; 60(7):944-50.
3. Borja J, Taleon DM, Auresenia J, Gallardo S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Process Biochemistry. 2005; 40(6): 1999-2013.
4. Manzano M, Perales J, Sales D, Quiroga J. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils. Chemosphere. 2004; 57(7):645-54.
5. Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS microbiology ecology. 2006; 32(1):1-15.
6. BIPHENYLS P. Toxicological profile for polychlorinated Biphenyls (PCBs). 2000.
7. Shin SK, Kim TS. Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils from Korea. Journal of hazardous materials. 2006; 137(3):1514-22.
8. Liu X, Yu G. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. Chemosphere. 2006;63(2):228-35.
9. 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. Chemosphere. 2003; 51(8):775-84.
10. Leaes F, Daniel A, Mello G, Battisti V, Bogusz S, Emanuelli T, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by

دی اکسید تیتانیوم به رادیکال هیدروکسیل تجزیه شدند و مکانیسم عمده تجزیه مولکول های PCB با رادیکال های هیدروکسیل حاصله از اکسیداسیون پیشرفته ادامه یافت. با افزایش توان پرتو میکروویو، میزان تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش یافت. رادیکال هیدروکسیل، اکسید کننده قوی، واکنشی و غیرانتخابی است که وقتی در مقادیر زیاد تولید شود به مولکول های PCB حمله ور شده و می تواند منجر به اکسیداسیون ترکیب آلی و تجزیه آنها و تبدیل آنها به دی اکسید کربن، آب و یون های معدنی شود (17-19). میزان پراکسید هیدروژن پارامتر خیلی مهمی در کارایی فرآیند تجزیه است، بنابراین منطقی به نظر می رسد که فرض شود با افزایش میزان پراکسید هیدروژن، غلظت حالت پایا پراکسید هیدروژن نیز افزایش یابد. ولی همیشه این حالت رخ نمی دهد زیرا پراکسید هیدروژن به عنوان بازدارنده قوی عمل می کند. بدیهی است که غلظت های پراکسید هیدروژن در مقدار کم افزایش دوز، منجر به افزایش میزان تجزیه PCB می شود و در غلظت های بالاتر، اثر افزایش دوز قابل صرفه نظر کردن است (17، 18). از محدودیت های مطالعه می توان به عدم همکاری سازمان حفاظت محیط زیست تهران در انجام آنالیز نمونه ها اشاره نمود.

نتیجه گیری

نتایج بررسی روی تجزیه ترکیبات PCB در حضور حلال اتانول و اکسید کننده قوی نظیر پراکسید هیدروژن و کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم، کاهش میزان PCB در روغن ترانسفورمر با انرژی کمتر و عدم محصولات فرعی سمی را نشان داد.

تشکر و قدردانی

تمامی آزمایش ها در آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس و بخش آنالیز آن در آزمایشگاه شرکت کیمیا شنگرف پارس همکار پزشک

for energy-efficient processing of waste. *Applied energy*. 2005; 81(1):85-113.

14. Köller G, Möder M, Czihal K. Peroxidative degradation of selected PCB: a mechanistic study. *Chemosphere*. 2000; 41(12):1827-34.

15. Chaychian M, Jones C, Poster D, Silverman J, Neta P, Huie R, et al. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil and in marine sediment. *Radiation Physics and Chemistry*. 2002; 65(4):473-8.

16. Paul N, Shubhen K, Qunhu L, Wander T, Adriana P, Virgil F. Solvent extraction and

tandem dechlorination for decontamination of soil. *Chemosphere*. 2001; 43: 485-91.

17. Yao Y, Kakimoto K, Ogawa HI, Kato Y, Kadokami K, Shinohara R. Further study on the photochemistry of non-ortho substituted PCBs by UV irradiation in alkaline 2-propanol. *Chemosphere*. 2000;40(9):951-6.

18. Nakagawa S, Shimokawa T. Degradation of halogenated carbons in alkaline alcohol.

Staphylococcus xylosus in liquid media and meat mixture. *Food and chemical toxicology*. 2006; 44(6):847-54.

11. Jones DA, Lelyveld TP, Marvofidis SD, Kingman SW, Miles NJ. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources conservation and recycling*. 2003; 34: 75-90.

12. Ahmadi A, Barzegar Alamdari B. Degradation of polychlorinated biphenyl compounds by Pd/Fe, Effect of microwave Rays power. *proceeding of 20th international power system conference*; Tehran, Iran 2005.

13. Appleton T, Colder R, Kingman S, Lowndes IS, Read A. Microwave technology *Radiation Physics and Chemistry*. 2002; 63(2): 151-6.

19. Asilian H, Gholamnia R, Rezaee A, Jonidi Jafari A, Khavanin A, Darabi E. The comparison of solvents effect on photolysis of PCB compounds for reducing their hazards in environment. *Arak Medical University Journal*. 2010; 13(2):1-8. [Persian]