

بررسی آلاینده‌های محیط‌زیستی آلی فرار در هوای واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

علی فقیهی زرنندی^{۱*}

alifaghihi60@yahoo.com

محمد رضا اخگر^۲

تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۲۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۱/۱۹

چکیده

زمینه و هدف: آلاینده‌های موجود در هوا اعم از گاز، بخار و مواد معلق از منابع گوناگون منتشر می‌شوند. از مهم‌ترین این آلاینده‌ها در هوای محیط‌های صنعتی، ترکیبات آلی فرار (VOCs^۳) می‌باشند. این مطالعه با هدف شناسایی و اندازه‌گیری این ترکیبات در هوای واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه صورت گرفته است.

روش بررسی: در این مطالعه، عمل نمونه برداری ترکیبات آلی فرار، توسط لوله‌های زغال فعال انجام شد. برای شناسایی و اندازه‌گیری این ترکیبات از دستگاه کروماتوگراف گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS) استفاده گردید.

یافته‌ها: در هوای واحد پرعیارسازی این مجتمع، تعداد ۱۳ آلاینده آلی فرار شناسایی گردید که از بین این ترکیبات، میانگین و بیش‌ترین غلظت ایزوپروپیل الکل به ترتیب ۲۵۵ و $640 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و میانگین و بیش‌ترین غلظت نونان ۱۵۷۷ و $14400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ بود.

بحث و نتیجه‌گیری: با استفاده از نرم افزار SPSS و آزمون آماری t- یک نمونه ای مستقل، مشخص گردید که بین حد آستانه مجاز ایزوپروپیل الکل و نونان با میانگین غلظت اندازه‌گیری شده این ترکیبات، اختلاف معنی‌داری وجود ندارد ($P > 0.05$).

واژه های کلیدی: مجتمع مس سرچشمه، ترکیبات آلی فرار، کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی، نونان، ایزوپروپیل الکل.

۱- استادیار گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان.

Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Ambient Air Of Concentration Unit of Sar-Cheshmeh Copper Complex

Ali Faghihi-Zarandi^{1*}

alifaghihi60@yahoo.com

Mohammad Reza Akhgar²

Abstract

Background and Objective: Air pollutants including gases, vapors and particles, are emitted from different sources. Volatile organic compounds (VOCs) are the most important pollutants in the ambient air of industries. The present study was carried out to identify and measurement of volatile organic compounds in concentration unit of Sar-Cheshmeh Copper Complex.

Method: In this study, sampling of the volatile organic compounds was done by using activated charcoal tube. To identify and measure these compounds gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) were used.

Findings: Thirteen volatile organic compounds were identified in the ambient air of concentration unit. Among these compounds, the mean value and maximum concentration of isopropyl alcohol and nonane were 255, 640 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 1577, 14400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.

Discussion and Conclusion: By using SPSS software and independent sample t- test, showed that there were no significant difference between mean value concentration of isopropyl alcohol and nonane in the ambient air and TLV values of these compounds (isopropyl alcohol; 200 ppm and nonane; 200 ppm) ($P > 0.05$).

Key Words: Sar-Cheshmeh Copper Complex, Volatile organic compounds, Gas chromatography/mass spectroscopy, Nonane, Isopropyl alcohol

1- Department of Occupational Health, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences Kerman Iran.
*(Corresponding author).

2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran.

مقدمه

یکی از منابع مهم انتشار ترکیبات آلی فرار در فرایند پرعیارسازی، استفاده از مواد تجارتي مختلفی از جمله Z10, Z11, A407 و NALCO 7330 است که در ساختار آنها ترکیبات آلی مختلفی مانند نونان و ایزوپروپیل الکل به کار رفته است.

مطالعات انجام شده نشان داده اند که نونان و ایزوپروپیل الکل باعث تحریک پوست، شش ها، دهان و معده، راه های هوایی، ورم ریوی، تهوع، استفراغ، گیجی، تشنج و حالت بی حالی و خواب آلودگی شده و منجر به ضعف سیستم اعصاب مرکزی می شوند. از دیگر اثرات این ترکیبات می توان به تخریب کلیه و مثانه در افراد مورد مواجهه اشاره کرد (۶، ۷).

در مطالعه ی Gokhale در سال ۲۰۰۸، غلظت نونان در هوای یک واحد صنعتی بین ۱ تا ۸۰ میکروگرم بر مترمکعب گزارش شده است (۸). همچنین مطالعه ی Martin در سال ۲۰۰۴ در یک واحد صنعتی نشان داد که میانگین غلظت ایزوپروپیل الکل و نونان به ترتیب ۱۶ و ۰/۶ میکروگرم بر مترمکعب می باشد (۹).

روش های مختلفی جهت ارزیابی و تخمین مواجهه زیان آور با ترکیبات آلی فرار وجود دارد. این روش ها شامل بررسی متابولیسم، اندازه گیری این ترکیبات و متابولیت های مربوطه در هوای تنفسی، ادرار و خون و نیز تعیین میزان تأثیر بر بافت ها می باشد. بطوری که امروزه اندازه گیری متابولیت های ترکیبات آلی فرار در ادرار جهت بررسی مواجهه شغلی با برخی از این ترکیبات مانند بنزن، استایرن و تتراکلرواتان، روش مناسبی به شمار می رود (۱۰). سنجش ترکیبات آلی فرار در هوای بازدم، یک روش غیرتهاجمی بوده و اطلاعاتی درباره میزان این ترکیبات در خون ارائه می دهد که نشان دهنده مقدار ترکیبات مذکور در بافت ها بوده و می تواند یکی از روش های تشخیص برخی از بیماری ها باشد (۱۰). به عنوان مثال مطالعه ی Van Berkel در سال ۲۰۰۷، ارتباط میان دوازده ترکیب آلی فرار در هوای بازدم با فیبروز سیستیک را نشان داده است (۱۱).

آلاینده های موجود در هوا اعم از گاز، بخار و مواد معلق که از منابع گوناگون منتشر می شوند شامل دو گروه اصلی ترکیبات آلی فرار (VOCs) و ترکیبات نیمه- فرار می باشند. از ویژگی های ترکیبات آلی فرار که به شکل گاز هستند می توان نقطه جوش کم تر یا برابر ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار بخار بیش تر از ۰/۱ میلی متر جیوه را نام برد. گروه دوم شامل ترکیباتی است که دارای فشار بخار بین ۰/۱ تا 10^{-7} میلی متر جیوه می باشند. این مواد به شکل گاز، مه یا غبار در هوا وجود دارند. عموماً الکل ها، آلدهیدها، کتون ها، اسیدهای آلی، استرها و نیترات های آلی ترکیباتی هستند که به شکل مه یافت می شوند (۱).

ترکیبات آلی فرار به عنوان بیش ترین میزان آلودگی منتشره از طریق فرایندهای صنعتی شناخته شده اند (۲). میزان این ترکیبات در هوای داخل و خارج محیط زندگی و کار می تواند ملاک ارزیابی کیفیت هوای این نواحی باشد (۳).

یکی از عمده ترین منابع تولید این ترکیبات، مجتمع مس سرچشمه واقع در شمال غربی استان کرمان است. این مجتمع، بزرگ ترین کارخانه تولید مس در خاورمیانه می باشد و سالانه بیش از دویست هزار تن محصولات مختلف مسی تولید می کند (۴، ۵). واحد پرعیارسازی این کارخانه شامل آسیاب های اولیه و ثانویه، سلول های فلوتاسیون و واحد مولبیدن است (۵). تعداد کارگران در واحد مولبیدن ۳۲ نفر و در واحدهای فلوتاسیون و آسیاب ها جمعاً ۴۰ نفر می باشند. نحوه کار در واحد پرعیارسازی بدین شکل است که ابتدا خاک در آسیاب ها در مش معینی آسیاب و خرد می گردد. سپس در عمل فلوتاسیون توسط مواد جمع کننده و کف کننده، مخلوط حاصل در سطح قرار گرفته و پارو می شود. سپس مواد باطله جدا شده و بعد از عمل آبگیری و فیلتراسیون، محصول تغلیظ شده از روی سلول ها گرفته می شود. شایان ذکر است که در این واحدها، عمل تهویه به طور عمومی صورت می گیرد. علاوه بر این در خصوص استفاده از تجهیزات تصفیه هوا، صرفاً برای ذرات گرد و غبار از اسکرابر (Scrubber) استفاده می شود.

۵۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد و سپس با سرعت ۳ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و در نهایت به مدت ۱۰ دقیقه در این دما ثابت نگه داشته شد. دتکتور مورد استفاده از نوع FID با دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، گاز حامل، هلیوم با سرعت ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت بود.

به منظور تعیین مقدار آلاینده‌ها در هر نمونه، ابتدا با استفاده از محلول‌های استاندارد عمل کالیبراسیون کروماتوگراف گازی انجام شد و سپس با تزریق نمونه‌ها به دستگاه، غلظت آلاینده‌ها تعیین گردید.

همچنین نتایج این مطالعه با استفاده از نرم افزار آماری SPSS و آزمون t یک نمونه‌ی مستقل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج

در مجموع ۱۳ آلاینده در هوای واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه شناسایی گردید. نمودار ۱ کروماتوگرام GC مربوط به نمونه برداری‌های انجام شده در بخش‌های مختلف واحد پرعیارسازی را نشان می‌دهد. ترکیبات آلی شناسایی شده همراه با زمان ماند (RT^1) و وزن مولکولی آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

به طور کلی آنالیز هوای بازدم و اندازه‌گیری ترکیبات آلی فرار، معیاری برای نشان دادن سلامتی و ابزاری برای تشخیص بیماری‌هاست (۱۲).

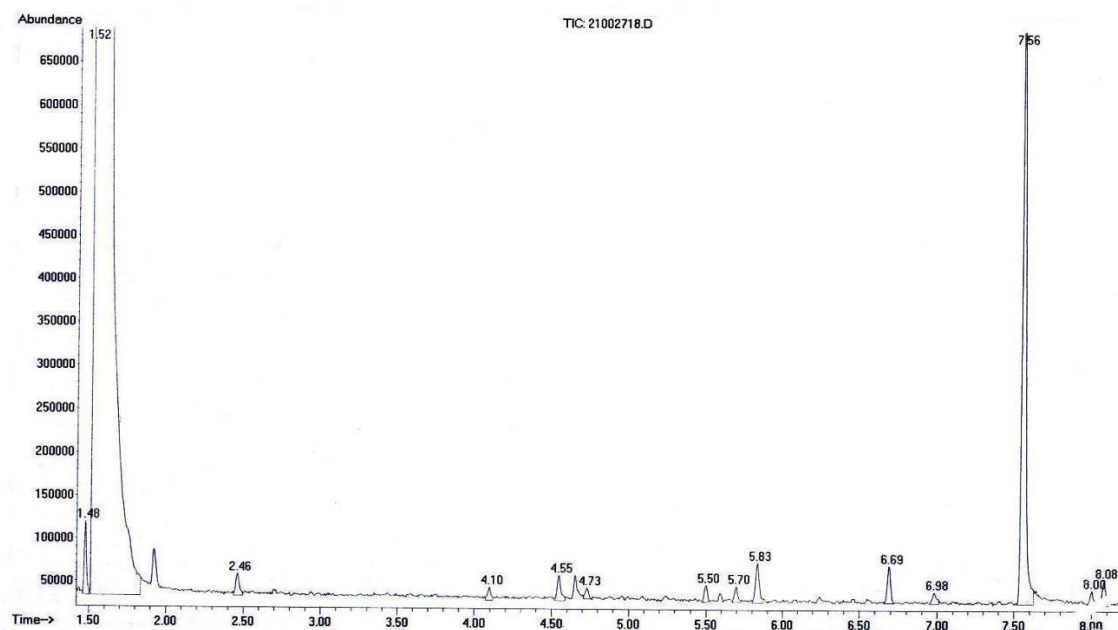
نظر به این که تا کنون هیچ گونه مطالعه‌ای با هدف شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی فرار در واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه صورت نگرفته است لذا انجام این بررسی می‌تواند به ارزشیابی این ترکیبات و کنترل عوارض و بیماری‌های ناشی از آن‌ها کمک شایانی بنماید.

روش بررسی

این مطالعه در ۱۰ محل از واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه که کارگران حضور بیش‌تری در آن جا داشتند از جمله اتاق کنترل، اتاق تزریق مواد شیمیایی، آشپزخانه، سلول‌های فلوتاسیون شمالی و جنوبی، واحد نمونه‌گیری-شیمیایی و جعبه تقسیم کننده مواد شیمیایی انجام شد. نمونه برداری و آنالیز نمونه‌ها با استفاده از روش شماره ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ سازمان ایمنی و بهداشت آمریکا (NIOSH) (۱۳) و روش‌های آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) (۱۴) انجام گردید.

نمونه برداری از آلاینده‌ها، توسط لوله‌های زغال فعال و پمپ‌های نمونه‌برداری (ساخت شرکت SKC آمریکا) با جریان ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت ۸ ساعت در هر یک از ایستگاه‌ها صورت گرفت. لوله‌های نمونه برداری در ارتفاع ۱/۲ تا ۱/۵ متری از سطح زمین نصب شدند. استخراج آلاینده‌ها از سطح زغال فعال، با استفاده از حلال دی‌سولفید-کربن انجام گردید.

آنالیز نمونه‌ها توسط دستگاه کروماتوگراف گازی Agilent Technologies مدل 6890 متصل به طیف سنج جرمی Agilent Technologies مدل 5973 (GC/MS) صورت گرفت. ستون موئین از نوع HP-5MS به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فاز ثابت ۰/۲۵ میکرومتر و دمای محفظه تزریق ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بکار گرفته شد. در برنامه‌ریزی حرارتی، دمای اولیه ستون به مدت ۵ دقیقه در



نمودار ۱- کروماتوگرام GC مربوط به نمونه برداری انجام شده در بخش های

مختلف واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

Fig. 1- Air sampling GC chromatogram in different sections of concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex

جدول ۱- آلاینده های شناسایی شده در واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

Table 1- Identified air pollutant in the concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex

شماره	زمان ماند (دقیقه)	نام ترکیب
۱	۱/۴۷۷	2-Propanol (Isopropyl alcohol)
۲	۲/۴۶۱	2-Hexanol
۳	۴/۰۹۷	Nonane
۴	۴/۵۴۶	alpha-Pinene
۵	۴/۷۳۰	Camphene
۶	۵/۴۹۸	Decane
۷	۵/۶۹۶	o-Isopropyltoluene
۸	۵/۸۳۵	Limonene
۹	۶/۶۹۰	alpha-Terpinolene
۱۰	۶/۹۸۱	Undecane
۱۱	۷/۵۶۰	Ethylcarbamothioic acid, o-isopropyl ester
۱۲	۸/۰۰۲	Diisopropyl dithiocarbonate
۱۳	۸/۰۷۹	alpha-Terpineol

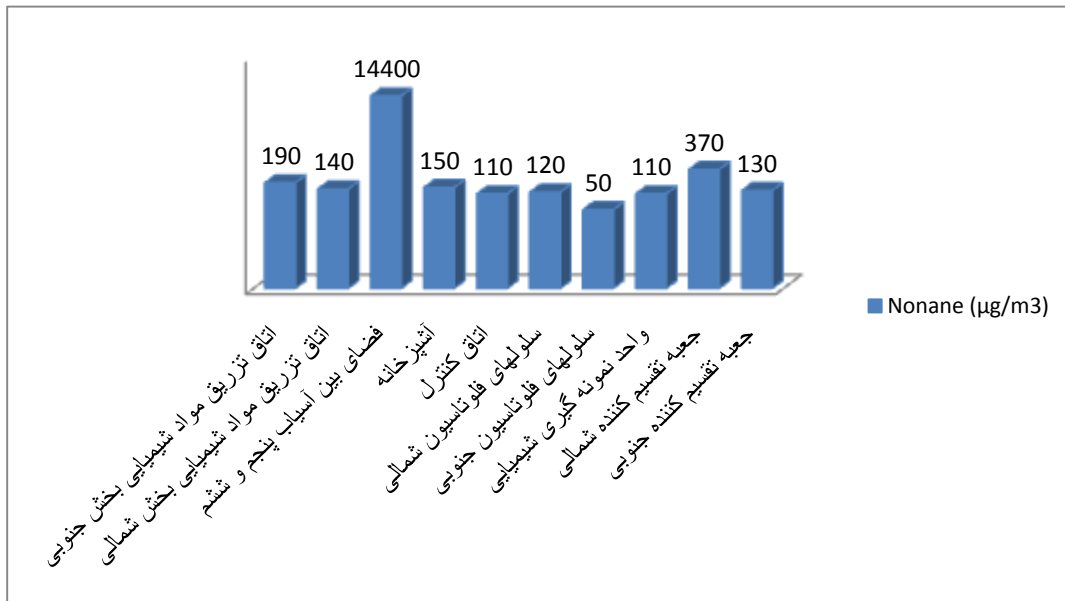
جدول ۲ و نمودارهای ۲ و ۳، غلظت نونان و ایزوپروپیل الکل را در هوای مکان‌های مختلف نمونه برداری واحد پرعیارسازی نشان می‌دهند. غلظت نونان و ایزوپروپیل الکل، با تهیه محلول‌های استاندارد این دو ترکیب (با محدوده غلظت ۰/۰۰۱ تا ۱۰ppm) و رسم منحنی کالیبراسیون، به کمک کروماتوگراف گازی تعیین گردید.

نظر به این که از بین آلاینده‌های شناسایی شده فقط نونان و ایزوپروپیل الکل دارای حد آستانه توصیه شده توسط کنفرانس دولتی متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) بوده (۱۵) و همچنین امکان بروز مخاطرات شغلی و بیماری‌های - مختلف در ارتباط با این دو ماده به اثبات رسیده است لذا این دو ترکیب جهت تعیین مقدار و مقایسه بوسیله نرم افزار آماری انتخاب شدند.

جدول ۲- غلظت نونان و ایزوپروپیل الکل در هوای مکان‌های مختلف واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

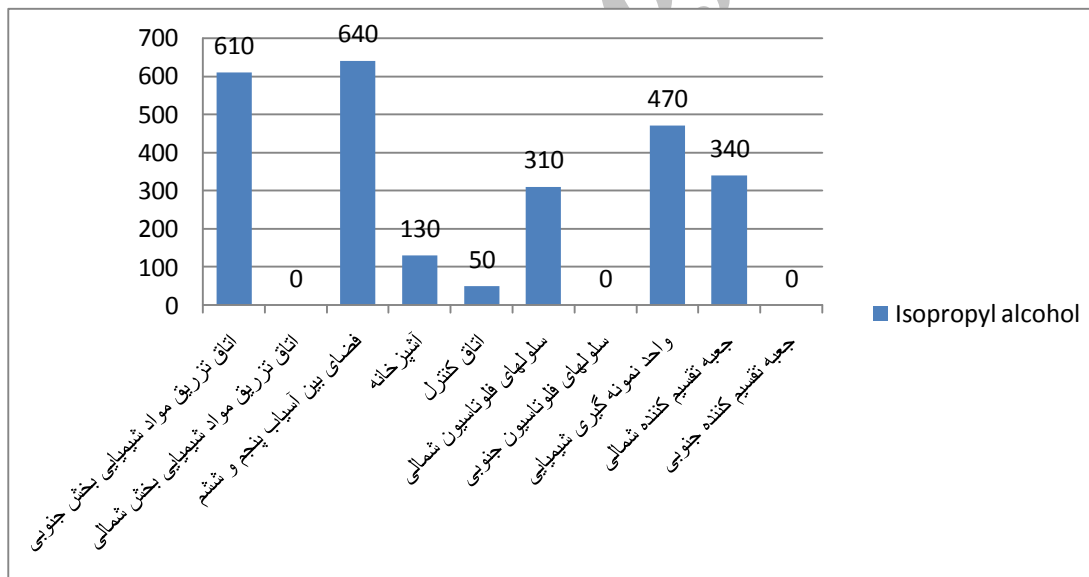
Table 2- Concentration of nonane and isopropyl alcohol in different sections of concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex

Nonane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Isopropyl alcohol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	محل نمونه برداری
۱۹۰	۶۱۰	اتاق تزریق مواد شیمیایی بخش جنوبی
۱۴۰	۰	اتاق تزریق مواد شیمیایی بخش شمالی
۱۴۴۰۰	۶۴۰	فضای بین آسیاب پنجم و ششم
۱۵۰	۱۳۰	آشپزخانه
۱۱۰	۵۰	اتاق کنترل
۱۲۰	۳۱۰	سلول‌های فلوتاسیون شمالی
۵۰	۰	سلول‌های فلوتاسیون جنوبی
۱۱۰	۴۷۰	واحد نمونه‌گیری شیمیایی
۳۷۰	۳۴۰	جعبه تقسیم کننده شمالی
۱۳۰	۰	جعبه تقسیم کننده جنوبی
۱۵۷۷	۲۵۵	میانگین
۱۴۲۵	۸۰/۵	انحراف معیار
۵۰	۰	کم‌ترین مقدار
۱۴۴۰۰	۶۴۰	بیش‌ترین مقدار



نمودار ۲- مقایسه غلظت نونان در بخش های مختلف واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

Fig. 2- Comparison of concentration of nonane in different sections of concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex



نمودار ۳- مقایسه غلظت ایزوپروپیل الکل در بخش های مختلف واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

Fig. 3- Comparison of concentration of isopropyl alcohol in different sections of concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex

تفسیر نتایج

جدول ۱ نشان می‌دهد که آلاینده‌های شناسایی شده در این مطالعه، ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار هستند که زمان ماند این ترکیبات بین ۱/۷۷۷ تا ۸/۹۷۰ دقیقه و جرم مولکولی آن‌ها بین ۶۰ تا ۱۵۴ g/mol می‌باشد.

از جدول ۲ و نمودارهای ۲ و ۳ نتیجه می‌شود که نونان در تمام نمونه‌های اندازه‌گیری شده، وجود دارد در حالی که ایزوپروپیل الکل در برخی از نمونه‌ها وجود ندارد. بیش‌ترین مقدار ایزوپروپیل الکل برابر با $640 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و کم‌ترین مقدار آن $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ می‌باشد. در حالی که این مقادیر برای نونان به ترتیب ۱۴۴۰۰ و $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است.

به این ترتیب بیش‌ترین مقدار نونان و ایزوپروپیل الکل در فضای بین آسیاب پنجم و ششم وجود دارد که علت این امر، تزریق انواع مختلف مواد شیمیایی به آسیاب‌ها می‌باشد. در صورتی که کم‌ترین مقدار این ترکیبات مربوط به اتاق کنترل، سلول‌های فلوتاسیون جنوبی، جعبه تقسیم جنوبی و اتاق تزریق مواد شیمیایی شمالی است (نمودارهای ۲ و ۳). همچنین میانگین غلظت ایزوپروپیل الکل با انحراف معیار ۸۰/۵، مقدار ۲۵۵ میکروگرم بر مترمکعب و میانگین غلظت نونان با انحراف معیار ۱۴۲۵، مقدار ۱۵۷۷ میکروگرم بر متر مکعب می‌باشد (جدول ۲).

با توجه به جدول ۳ و اطلاعات به دست آمده به وسیله نرم افزار SPSS مشخص می‌شود که غلظت ایزوپروپیل الکل با غلظت نونان، دارای ارتباط معنی دار قوی نمی‌باشد ($P_{\text{value}} = 0.102$).

جدول ۳- ارتباط غلظت ایزوپروپیل الکل با نونان در

هوای واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه

Table 3- Relationship between the concentrations of isopropyl alcohol and nonane in concentration unit of Sarcheshmeh Copper Complex

VOCs	نونان	ایزوپروپیل الکل
ایزوپروپیل الکل	۰/۵۳۷	۱
نونان	۱	۰/۵۳۷

همچنین مقایسه غلظت‌های ایزوپروپیل الکل و نونان با حد آستانه مجاز ($\text{TLV} = 200 \text{ ppm}$)، توصیه شده توسط کنفرانس دولتی بهداشت صنعتی آمریکا (۱۵)، با استفاده از آزمون آماری t- یک نمونه ای مستقل نشان می‌دهد که غلظت ایزوپروپیل الکل و نونان اندازه‌گیری شده در کلیه نمونه‌ها، ارتباط معنی‌داری با حد آستانه مجاز ندارد ($P_{\text{value}} > 0.05$). بدین معنی که غلظت ایزوپروپیل الکل و نونان در هوای واحد پرعیارسازی مجتمع مس سرچشمه و یا به عبارت دیگر میزان مواجهه کارگران با آلاینده‌های مذکور کم‌تر از حد آستانه مجاز بوده و مخاطره ای برای ایمنی و سلامتی کارگران مشغول به فعالیت در این واحد ایجاد نمی‌کند.

منابع

- درگاهی، ر.، راضی، س.، بررسی و اندازه گیری آلاینده های آلی در فضای سالن الکترولیز و استخراج امور لیچینگ مجتمع مس سرچشمه . پایان نامه فوق لیسانس شیمی آلی، دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان، سال تحصیلی ۸۵-۸۴.
- Chan D. W. T., 2007. An inter-comparison of VOCs types and distribution in different indoor environments in a university campus. *In Built Env.*, 16: 376-382.
- Alejandra R. G. C., 2007. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *J. Chromatogr. A*, 1140: 44-55.
- Wikipedia, the Free Encyclopedia. www.wikipedia.com/ Sar-Cheshmeh, 2009.

11. VAN Berkel J. J. B. N., Dallinga J.W., Moller G.M., Godschalk R.W.L., Moonen E., Wouters E.F.M., Van Schooten F.J., 2008. Development of accurate classification method based on the analysis of volatile organic compounds from human exhaled air. *J. Chromatogr. B*, 681: 101-107.
12. Prado C. P. M., Periago J. F., 2003. Application of solid-phase micro extraction and gas chromatography-mass spectrometry to the determination of volatile organic compounds in end-exhaled breath samples. *J. Chromatogr. A*, 1011: 125-134.
13. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1994. Aromatics Method 1500 and Alcohols Method 1400. Manual of analytical methods, NIOSH, (Cincinnati).
14. Elizabeth A., 1999. Compendium of methods EPA for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Method TO-17. (USA).
15. ACGIH, Threshold Limit Values (TLVs) for chemical substances and physical agents a biological exposure index (BELs). Cincinnati, 2008.
5. National Iranian Copper Industries Co. Iran. 2009. www.nicico.com
6. Williams P. L., 2000. Principles of toxicology (environmental and industrial application), A Wiley-Interscience Publication, Canada, 3rd edition, pp. 325-386.
7. Cheremisinoff N. P., 2000. Handbook of Hazardous Chemical Properties. Butherworth Heinemane, USA, pp. 223-273.
8. Gokhale S., Kohajda T., Schlink U., 2008. Source apportionment of human personal exposure to volatile organic compounds in homes, offices and outdoors by chemical mass balance and genetic algorithm receptor models. *Sci. Total Enviro.*, 407: 122-138.
9. Martin H., 2004. Background concentrations of individual and total Volatile organic compounds in residential indoor air of Schleswig-Holstein, Germany. *J. Environ. Monit.*, 6: 745-752.
10. Benjamin C., Blount R. J. K., 2006. Quantification of 31 volatile organic compounds in whole blood using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 832: 292-301.