

تجزیه‌ی روغن‌های آسکارل (ترکیبات PCB) به روش فوتولیز به منظور کاهش مخاطرات شغلی و زیست محیطی

دکتر حسن اصیلان^۱، رضا غلام‌نیا^۲، دکتر عباس رضایی^۳، دکتر احمد جنیدی‌جعفری^۴، دکتر علی خوانین^۵، المیرا دارابی^۶

نویسنده‌ی مسئول: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده‌ی پزشکی، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط reza_gholamnia@yahoo.com

دریافت: ۸۸/۲/۲۶ پذیرش: ۸۸/۷/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات PCB از جمله آلاینده‌های خطرناک شغلی و محیطی هستند که چالش‌های شغلی و زیست محیطی عمده‌ای را ایجاد نموده‌اند. این ترکیبات بسته به راه ورود، سن، جنس، غلظت و سطح مواجهه سبب انواع مختلف اثرات بهداشتی می‌شوند. هدف از این مطالعه تجزیه‌ی روغن‌های آسکارل با استفاده از فرآیند فوتولیز به منظور کاهش مواجهه‌ی کارگران بود.

روش بررسی: راکتور فوتوشیمیایی مبتنی بر فرآیند فوتولیز با روش UV/H_2O_2 با مشخصات بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری، لامپ کم فشار اشعه $UV-C$ و طول موج ۲۵۴ نانومتر محیا گردید. لامپ در داخل بشر به شکل غوطه‌ور قرار گرفت. pH نمونه‌ها و دما به‌طور مداوم مورد پایش قرار گرفت. آزمایش‌ها هر یک سه بار تکرار شد. روغن‌های آسکارل با استفاده از دستگاه GC/ECD مورد تجزیه قرار گرفت.

یافته‌ها: میانگین حذف برای مجموع PCB ها برحسب شدت با یک، دو و سه لامپ به ترتیب ۷۷/۵، ۸۲/۹ و ۸۵/۲ درصد بود. میانگین حذف برحسب عدم استفاده و به‌کارگیری از H_2O_2 به میزان ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب ۷۴/۵، ۷۹ و ۹۴/۵ درصد بود. میانگین حذف برحسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱ به ۱، ۲ به ۱ و ۳ به ۱ به ترتیب ۵۵، ۶۴ و ۸۴ درصد بود.

نتیجه‌گیری: نتایج بررسی ما بر روی فوتولیز $UV-C$ در حضور حلال و اکسیدکننده‌های قوی نظیر H_2O_2 روی ترکیبات PCB، منجر به تجزیه یا کاهش میزان PCB در روغن ترانسفورمر شد. به این ترتیب با استفاده از این روش میزان مواجهه شغلی و زیست محیطی با ترکیبات PCB را می‌توان کاهش داد.

واژگان کلیدی: روغن آسکارل، فوتولیز، حلال، UV/H_2O_2

مقدمه

شغلی و زیست محیطی عمده‌ای را ایجاد نموده‌اند (۱ و ۲). بی‌فنیل‌های کلردار، ترکیبات شیمیایی با مشخصات مشابه

ترکیبات پلی کلرینه‌ی بی‌فنیل از جمله آلاینده‌های خطرناک شغلی و زیست محیطی هستند که چالش‌های

۱- دکترای بهداشت حرفه‌ای، استادیار دانشگاه تربیت مدرس

۲- دکترای بهداشت حرفه‌ای، استادیار دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای تخصصی میکروبی‌شناسی، دانشیار دانشگاه تربیت مدرس

۴- دکترای تخصصی میکروبی‌شناسی، دانشیار دانشگاه تربیت مدرس

۵- کارشناس شیمی، سازمان محیط زیست کشور

۶- دکترای بهداشت حرفه‌ای، استادیار دانشگاه تربیت مدرس

ترکیبات DDT هستند (۳). این ترکیبات از کلربنه نمودن بی‌فنیل‌ها تولید می‌شوند که مخلوط ایزومرهای چندگانه با درجه‌ی متفاوت از کلر هستند. PCB ها از دهه‌ی ۱۹۳۰ تا دهه‌ی ۱۹۹۰ با حجم زیادی تولید و به‌واسطه‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی عالی‌شان به‌طور وسیع در صنعت به‌کار گرفته شده‌اند. سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۷۰، بیش از ۶۰۰ میلیون کیلوگرم PCB، به تنهایی در امریکای شمالی مورد استفاده قرار گرفته شد، که ۱۵/۵ درصد از آن از طریق استفاده، دفع و رها شدن اتفاقی وارد محیط شدند (۳). از آنجایی که ترکیبات PCB مقاومت بالایی نسبت به تجزیه دارند، در خاک و آب برای سال‌های زیادی باقی می‌مانند و به‌واسطه‌ی اینکه این ترکیبات لیوفیلیک یا چربی دوست هستند در سلول‌ها تجمع زیستی می‌یابند و وارد زنجیره‌ی غذایی می‌شوند (۲). به دلیل نگرانی‌های ناشی از اثرات ناخوشایند PCB ها روی محیط زیست و پایداری آنها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شده است. در بسیاری از کشورها تولید، پردازش و توزیع PCB ها تحت قوانین کنترل مواد سمی ممنوع شده است و کاربردهای الکتریکی PCB ها به مرور قطع شده است و الزامات سختی برای به‌کارگیری، ذخیره و دفع آن مشخص گردیده است. اخیراً معاهده‌ی شیمیایی آلاینده‌های آلی پایدار (POP)، PCB ها را به عنوان ماده‌ی شیمیایی اولویت دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ لیست کرده است (۴-۱).

پایداری محیطی PCB ها اساساً ناشی از عدم توانایی خاک و محیط آبی برای تجزیه‌ی این ترکیبات در مقادیر زیاد و عمده است. مطالعات تجزیه‌ی زیستی PCB نشان می‌دهد که این ترکیب می‌تواند به مواد سمی کم خطرناک‌تر یا معدنی تبدیل شود. خواص هر یک از ترکیبات PCB وابسته به میزان کلر است. PCB ها به‌طور ضعیف در آب حل می‌شوند، اما به‌طور قوی در روغن و چربی حل می‌گردند. قابلیت

حلالیت‌شان در آب با افزایش درجه‌ی کلراسیون کاهش می‌یابد. به‌طور کل خواص PCB هایی که برای کاربردهای صنعتی ساخته می‌شوند، عبارت‌از پایداری حرارتی، بی‌اثر بودن شیمیایی، عدم اشتعال پذیری، مقاومت الکتریکی بالا یا ثابت، دی‌الکتریک بالا و سمیت حاد پایین است (۶-۲). برای چندین دهه PCB ها بطور فزاینده‌ای در محدوده‌ی وسیعی از کاربردهای صنعتی نظیر روغن ترانسفورمر، دی‌الکتریک در خازن‌ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی و مایعات تجهیزات و مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار گرفته بودند. همچنین PCB ها با محدوده‌ی وسیعی در روان کننده یا لوبریکانت‌های توربین‌ها و پمپ‌ها، در تشکیل روغن‌های برش برای تصفیه‌ی فلزات و مقادیر مصرف کمتری در پلاستیزرها، مواد پوشش دهنده‌ی سطح، چسب‌ها، آفت‌کش‌ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم‌ها و رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (۶-۱). به دلایل اجتماعی و اقتصادی مختلف، مقادیر عمده‌ای از روغن‌های ترانسفورمرهای آلوده به PCB هنوز مورد استفاده قرار گرفته، در انبارها ذخیره شده‌اند (۴ و ۲). چهار دلیل اصلی ما را مجبور می‌کند تا نسبت به دفع ایمن و جلوگیری از عدم به‌کارگیری این مواد اقدامات شایسته‌ای انجام گیرد. اولاً، در این مواد به راحتی تجزیه‌ی زیستی (Biodegradation) رخ نمی‌دهد، ثانیاً، این ترکیبات خاصیت تجمع زیستی (Bioaccumulation) بالایی در بافت چربی دارند، ثالثاً پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه پذیری پایین و حلالیت کم در آب دارند و در نهایت اینکه این ترکیبات مشکوک به سرطان زایی هستند (۸-۱). لذا باید مطالعات گسترده‌ای برای حذف این ترکیبات انجام گیرد. جدول یک درصد حذف را در برخی از مطالعات تجزیه‌ی ترکیبات PCB نشان می‌دهد (۱۰ و ۹، ۴، ۱).

جدول ۱. درصد حذف میزان PCB در برخی از مطالعات انجام گرفته

ردیف	مطالعه	نوع حلال	درصد حذف
۱	تجزیه‌ی PCB با استفاده از روش فوتولیز با پرتو UV	متانل، ۲- پروپانل	کمتر از ۹۲
۲	مسیر کلرزدایی PCB با مویعیت ارتو با پرتوی UV در هگزان نرمال و ارتباط کش با توزیع شارژ روی اتم کربن	n- هگزان	کمتر از ۸۸
۳	به‌کارگیری نور خورشید و پرتو UV برای تجزیه‌ی بی‌فیل پلی‌کلرینه در خاک و روغن ترانسفورمر	ایزوپروپانل	کمتر از ۹۲
۴	مطالعه‌ی بیشتر روی فوتوشیمی PCB های استخلافی نانو ارتو با پرتو دهی ماورای بنفش در ۲- پروپانل قلبایی	الکالین ۲- پروپانل	کمتر از ۹۲

(C_2H_5OH) ، استن (CH_3COCH_3) ، هیدروکسید سدیم $(NaOH)$ و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) بودند. تمامی مواد با کیفیت شرکت مرک (Merck) و بدون افزایش خلوص بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی نمونه و راکتور: راکتور فوتوشیمیایی مبتنی بر فرآیند فوتولیز با روش UV/H_2O_2 با بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری به همراه لامپ کم فشار جیوه‌ای اشعه UV-C (Cathodeon TUV 6WE) با انتشار طول موج ۲۵۴ نانومتر بود (۹ و ۱). توان تابشی لامپ ۶ وات بود. کل لامپ در داخل بشر به شکل غوطه ور قرار گرفت و دمای راکتور 2 ± 32 درجه‌ی سانتی‌گراد بود. pH نمونه‌ها و دما به‌طور مداوم مورد پایش قرار می‌گرفت. برای افزایش حلالیت و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل، روغن ترانسفورمر در داخل اتانل حل شد. حجم اتانل و روغن ترانسفورمر در نمونه به نسبت یک به یک، دو به یک و سه به یک بود. برای یکنواختی محلول، راکتور روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm قرار گرفت. برای اثر بخشی میزان تجزیه، به نمونه‌ها پراکسید هیدروژن در غلظت‌های متفاوت اضافه شد. نمونه‌های نهایی شامل حجم معینی از اتانل، روغن ترانسفورمر، استن به عنوان حساس کننده‌ی نوری، هیدروکسید سدیم به عنوان کنترل کننده‌ی میزان بازی بودن

این ترکیبات از طریق پوستی، استنشاقی و گوارشی جذب انسان و حیوان می‌شوند. وقتی که وارد بدن شوند از طریق جریان خون به کبد، ماهیچه‌های مختلف و بافت چربی انتقال و تجمع می‌یابند. تحقیقات نشان می‌دهد که PCB سبب انواع مختلفی از اثرات بهداشتی بسته به راه ورود، مواجهه، سن، جنس و سطحی از بدن که PCB در آنجا متمرکز شده است، می‌شود. مطالعات حیوانی نشان می‌دهد شواهد مستدل و قطعی وجود دارد که PCB سرطان‌زا است. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، PCB را به عنوان ماده‌ی احتمالی سرطان‌زای انسانی طبقه‌بندی کرده است (۱۹۶). در نتیجه هدف از این مطالعه‌ی تجزیه‌ی روغن‌های آسکارل توسط فرآیند فوتولیز با استفاده از پرتوی ماورای بنفش و پراکسید هیدروژن (UV/H_2O_2) ، کاهش مخاطرات شغلی و زیست‌محیطی بود.

روش بررسی

مواد: بررسی حاضر یک مطالعه‌ی آزمایشگاهی می‌باشد که با استفاده از فرآیند پیشرفته‌ی اکسیداسیون UV/H_2O_2 برای تجزیه‌ی روغن آسکارل مورد استفاده قرار گرفت. روغن ترانسفورمر از شرکت برق منطقه‌ای تهیه شد. مواد مورد استفاده برای تجزیه، عبارت از روغن آسکارل، اتانل

اثربخشی شرایط فوتولیز، قبل از اینکه فوتولیز انجام گیرد، نمونه‌ها به دستگاه تزریق شد و میزان PCB مشخص گردید. سپس بعد از انجام آزمایش‌ها، آماده سازی نمونه صورت گرفته و نمونه‌ها به دستگاه تزریق شد. برای تعیین اثربخشی از فرمول زیر استفاده گردید که درصد حذف را برحسب درصد در قبل و بعد از آزمایش نشان داد. کارایی حذف عبارت از میزان درصد حذف PCB قبل و بعد از عملیات حذف می‌باشد.

یافته‌ها

نتیجه‌ی اولیه‌ی آنالیز روغن: نمونه‌ی اولیه‌ی روغن با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز اولیه‌ی روغن، ترکیبات PCB را در نمونه نشان داد. در روغن، شش کونجنر مختلف از ترکیبات PCB یافت شد که عبارت از

2,2',4,5,5'-PentaChlorobiphenyl (PCB-101)
 2,2',4,4',5,5'-HexaChlorobiphenyl (PCB-153)
 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 138)
 2,2',3,4,4',5,5'-HeptaChlorobiphenyl (PCB-180)
 2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaChlorobiphenyl (PCB-194)
 PCB 1260 (mixture of many biphenyls with varying degrees of chlorination (4 – 7 cl) بود.

محلول بودند. آزمایش‌ها سه بار تکرار گردید و نتایج، میانگین سه بار تکرار می‌باشد. به منظور تعیین اثربخشی پارامترهای محلول روی تجزیه‌ی روغن، از نمونه‌های شاهد استفاده شد. در نمونه‌های شاهد هیچ‌گونه تابشی روی محلول انجام نشد. برای جلوگیری از مواجهه‌ی فردی با اشعه‌ی UV، راکتور با فویل آلومینیومی در طی فرآیند آزمایش‌ها پوشیده بود. زمان مواجهه با تابش UV-C به ترتیب (۲،۴و۶) ساعت بود. پس از نمونه‌گیری، نمونه‌ها در دمای ۴ درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری شد و پس از ۳ الی ۵ ساعت آنالیز صورت گرفت.

روش آنالیز: روغن‌های آسکارل با استفاده از دستگاه GC/ECD (Agilent Technologies, Model 6890 N) با استاندارد داخلی هگزان مورد تجزیه قرار گرفت. شرایط دستگاه شامل ستون با ویژگی HP5، طول ۳۰ متر با قطر داخلی ۰/۲۲ میلی‌متر، نیتروژن به‌عنوان گاز حامل، دمای دتکتور و تزریق به ترتیب ۳۰۰ و ۲۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و با برنامه‌ریزی دمای اولیه‌ی ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و هر دقیقه ۳ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش دما تا حصول دمای ۲۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بود. جدول ۲ شرایط آزمایشگاهی دستگاه GC-ECD را نشان می‌دهد. نمونه‌های روغن به‌طور مستقیم بعد از رقیق‌سازی با هگزان به دستگاه تزریق شد. برای تعیین

جدول ۲. میزان درصد حذف بر حسب تعداد لامپ و نسبت حجم حلال به روغن

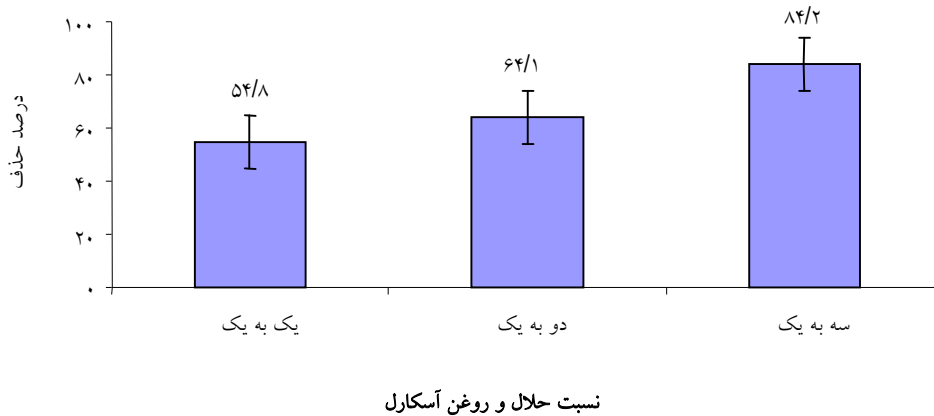
نمونه	PCB101	PCB153	PCB138	PCB180	PCB194	PCB1260	میانگین
یک لامپ	۸۲	۸۲	۷۴	۶۸	۸۳	۷۶	۷۷/۵
دو لامپ	۸۴	۸۶/۵	۸۲	۷۷	۹۰	۷۸	۸۲/۹
سه لامپ	۸۷/۵	۸۸	۸۴	۷۹	۹۱	۸۱/۵	۸۵/۲
نسبت یک به یک حلال به روغن	۷۱	۵۴	۵۲	۴۱	۶۱	۵۰	۵۵
نسبت دو به یک حلال به روغن	۷۳	۷۸	۵۹	۵۰	۶۴	۶۱	۶۴
نسبت سه به یک حلال به روغن	۹۰	۹۲	۸۲	۷۶	۷۹	۸۶	۸۴

۷۶۴، ۱۶۵۸، ۱۱۷۲، ۱۲۲۴، ۷۹۱، ۱۱۱۸۰ و ۱۶۷۸۹ میکروگرم بر لیتر بود.

مقدار اولیه‌ی PCB روغن برای PCB101، PCB153، PCB138، PCB180، PCB194 و PCB1260 به ترتیب

می‌دهد. میانگین حذف برای مجموع PCB ها بر حسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱ به ۲ و ۱ به ۳ به ترتیب ۵۵، ۶۴ و ۸۴ درصد بود. نمودار ۱ اثر شدت UV روی کارایی تجزیه‌ی ترکیبات PCB در فرآیند فوتولیز با استفاده از حلال اتانل را نشان می‌دهد.

نتیجه‌ی پارامترهای آنالیز روی روغن: میانگین حذف برای مجموع PCB ها بر حسب تعداد لامپ یعنی استفاده از یک، دو و سه لامپ به ترتیب ۷۷۵، ۸۲۹ و ۸۵۲ درصد بود. جدول ۲ میزان درصد حذف PCB ها را در روغن آسکارل بر حسب تعداد لامپ با توجه به کونجنرهای مختلف نشان



نمودار ۱: اثر شدت UV روی کارایی تجزیه‌ی ترکیبات PCBs در فرآیند فوتولیز با استفاده از اتانل مقایسه‌ی نسبت حلال در میزان حذف در لامپ ۶ وات

حذف PCB ها را در روغن آسکارل بر حسب عدم استفاده و به‌کارگیری از پراکسید هیدروژن با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می‌دهد.

میانگین حذف برای مجموع PCB ها بر حسب عدم استفاده و به‌کارگیری از پراکسید هیدروژن به میزان ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب ۷۴/۵، ۷۹ و ۹۴/۵ درصد بود. جدول سه میزان درصد

جدول ۳: میزان درصد حذف بر حسب میزان پراکسید هیدروژن

میانگین	PCB1260	PCB194	PCB180	PCB138	PCB153	PCB101	نمونه
۷۴/۵	۷۰	۷۰/۵	۷۰/۵	۷۳	۸۱	۸۱	بدون پراکسید هیدروژن
۷۹	۷۶	۸۳	۶۸	۷۴	۸۲	۸۲	۱۰ درصد پراکسید هیدروژن
۹۴/۵	۹۲/۵	۹۷	۹۱	۹۳/۵	۹۵/۵	۹۵	۲۰ درصد پراکسید هیدروژن

بحث

روغن در ساعت‌های ۲ و ۴ مواجهه با پرتو UV، بالا بود و با افزایش زمان میزان فوتولیز با شیب کمتری ادامه یافت. نتایج

اثر لامپ UV: جدول ۲ اثر تعداد لامپ را در زمان‌های مشابه روی نمونه‌ها نشان می‌دهد. همچنین میزان فوتولیز

تعداد لامپ مورد انتظار است و از آنجایی که مکانیسم عمده‌ی تولید رادیکال هیدروکسیل، فوتولیز پراکسید هیدروژن است، با افزایش توان لامپ، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد و بنابراین اکسیداسیون PCB شکل می‌گیرد (۱۰ و ۹، ۱).

اثر حلال اتانل: به دلیل اینکه PCB ها در آب به مقداری کمی حل می‌شوند، اکثر کارهای بنیادین و اولیه روی فوتولیز PCB روی آلکان‌ها و الکل‌ها صورت گرفته است. حلال‌های آلی زیادی نظیر هگزان، ایزواکتان، ۱-پروپانل و متانل در مطالعات قبلی به کار گرفته شده بودند (۱۲ و ۱۱، ۹، ۱). این حلال‌ها مزایا و معایب زیادی دارند، از جمله معایب برخی از این حلال‌ها ایجاد محصولات سمی‌تر، خطر آتش‌گیری و سرعت واکنش پایین است. در هر حال، گزارش‌های کمی در به‌کارگیری حلال اتانل وجود دارد. پیش‌بینی می‌شود، عملکرد اتانل باید مشابه حلال‌های دیگر باشد. به دلیل سمیت کمتر حلال اتانل نسبت به حلال‌ها دیگر و امکان در اختیار قرار دادن بیشتر گروه‌های هیدروکسیلیک، از این حلال استفاده شد. جدول ۲ اثر میزان حلال را در زمان‌های مشابه روی نمونه‌ها نشان می‌دهد. بررسی نشان داد که میزان فوتولیز روغن با افزایش یافتن مقدار حلال افزایش می‌یابد. از آنجایی که مکانیسم عمده‌ی تولید رادیکال هیدروکسیل، فوتولیز پراکسید هیدروژن می‌تواند باشد، با افزایش مقدار اتانل باید میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یابد، بنابراین موجب افزایش بیشتر کلرزدایی مولکول PCB می‌شود.

اثر پراکسید هیدروژن: جدول ۳ میزان درصد حذف PCB ها را در روغن آسکارل بر حسب عدم استفاده و به‌کارگیری از پراکسید هیدروژن با توجه به کونجنرهای مختلف در فرآیند UV/H_2O_2 در نمونه‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، میزان تجزیه‌ی PCB با افزایش غلظت H_2O_2 افزایش می‌یابد. این اثر می‌تواند ناشی از رادیکال‌های OH^* باشد

نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین درصد کاهش PCB و افزایش تعداد لامپ وجود دارد ($P < 0.05$). این وضعیت نشان می‌دهد که فوتوراکتور کارایی بالایی در کلرزدایی روغن مورد آزمایش دارد لذا بهینه‌سازی زمان فوتولیز، زمان واکنش را کاهش می‌دهد و در نتیجه هزینه‌ی حذف یا تصفیه‌ی نهایی روغن یعنی هزینه‌ی انرژی به حداقل رسانده می‌شود (۹ و ۴، ۸، ۱). نمودار یک اثر تعداد لامپ را روی کارایی حذف نشان می‌دهد. به‌طور کلی، کارایی تجزیه با افزایش تعداد لامپ افزایش می‌یابد، ولی این به این مفهوم نیست که رابطه‌ی خطی وجود دارد. شیب منحنی افزایش تجزیه، از یک لامپ به سمت سه لامپ تمایل به هم سطح شدن دارد. در فوتولیز مسقیم فوتون‌ها باید جذب شوند و تابش جذب شده باید قادر باشد ترکیب را تجزیه نماید (۹ و ۴، ۸، ۱). اشعه‌ی UV نیروی محرکه‌ی واکنش فوتولیز است که جذب انرژی آن موجب برانگیختگی مولکول PCB می‌شود و در نهایت این انرژی موجب شکسته شدن پیوند C-Cl می‌شود. بنابراین، با افزایش شدت UV، انتظار می‌رود که فوتون‌های بیشتری تولید شود که در نهایت موجب افزایش کارایی تجزیه می‌شود. در هر حال، اگر ما فوتون UV را به عنوان ذره‌ای در نظر بگیریم، واکنش کلرزدایی دو راکتانت PCB و فوتون را داراست. وقتی غلظت یک راکتانت، در این مورد، فوتون، افزایش می‌یابد، میزان واکنش وابسته به غلظت راکتانت دیگر یعنی مولکول PCB در آزمایش است. از آنجایی که غلظت PCB ثابت است، افزایش بیشتر UV منجر به افزایش بیشتر کارایی حذف نمی‌شود، لذا شیب منحنی به سمت صاف شدن تمایل پیدا می‌کند. مکانیسم واکنش به طوری است که مولکول PCB فوتون را جذب می‌کند، فعال می‌شود و به تبع آن فوتولیز باعث کلرزدایی می‌شود. سپس رادیکال‌های اتم هیدروژن از حلال به‌واسطه‌ی پرتو ایجاد می‌شود. رادیکال‌های حلال واکنش‌های زنجیره‌ای را برای کلرزدایی بیشتر مولکول‌های PCB ادامه می‌دهد. در کل، اثر افزایش

مقدار کم افزایش دوز، منجر به افزایش میزان تجزیه‌ی PCB می‌شود. در غلظت‌های بالاتر، اثر افزایش دوز قابل صرفه‌نظر کردن است (۱۷-۱۳).

نتیجه‌گیری

نتایج بررسی ما بر روی فوتولیز UV-C در حضور حلال و اکسیدکننده‌های قوی نظیر H_2O_2 روی ترکیبات PCB، منجر به تجزیه یا کاهش میزان PCB در روغن ترانسفورمر شد. به این ترتیب با استفاده از این روش میزان مواجهه شغلی و زیست محیطی با ترکیبات PCB را می‌توان کاهش داد.

تقدیر و تشکر

تمامی آزمایش‌ها در آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس و بخش آنالیز آن در آزمایشگاه سازمان محیط زیست صورت گرفته است. نویسندگان خود را ملزم می‌دانند از تمامی کسانی که در این دو مجموعه، به خصوص کارکنان آزمایشگاه، برای انجام پروژه، سعی و تلاش فراوان نمودند، تشکر و قدردانی به‌عمل آورند.

منابع

- 1- Wong KH, Wong PK, Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. *Hum Ecol Risk Assess.* 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. *Chemosphere.* 2005; 60: 944-50.
- 3- Borja J, Taleon DM, Auresenia J, Gallardo S, Polychlorinated biphenyls- and their

(۱۳). نتایج شکل یک نشان می‌دهد که تابش به تنهایی نمی‌تواند روش موثر برای حذف PCB باشد. برخی از مطالعات نشان داده‌است که کارایی حذف مولکول‌های PCB با پرتو UV با اضافه نمودن H_2O_2 افزایش می‌یابد. وقتی H_2O_2 اضافه می‌شود، مکانیسم عمده‌ی انهدام با رادیکال‌های هیدروکسیل حاصله از اکسیداسیون پیشرفته ادامه می‌یابد. رادیکال هیدروکسیل اکسیدکننده‌ی قوی، واکنشی و غیرانتخابی است که وقتی به میزان کافی تولید شود، می‌تواند منجر به تکمیل اکسیداسیون ترکیبات آلی به دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی شود (۱۷-۱۴). میزان پراکسید هیدروژن پارامتر خیلی مهمی در کارایی فرآیند تصفیه است. در فرآیند UV/H_2O_2 ، فوتولیز پراکسید هیدروژن مکانیسم عمده‌ی ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل است. بنابراین، منطقی به نظر می‌رسد که فرض شود، با افزایش میزان پراکسید هیدروژن منجر به افزایش غلظت حالت پایای پراکسید هیدروژن شود. ولی همیشه این حالت رخ نمی‌دهد، زیرا پراکسید هیدروژن به عنوان اسکونجر یا بازدارنده قوی عمل می‌کند. بدیهی است که غلظت‌های پراکسید هیدروژن در

- biodegradation. *Process Biochem.* 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. *Chemosphere.* 2004; 57: 645-54.
 - 5- Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *FEMS Microbiol Ecol.* 2000; 32: 1-15.
 - 6- Agency for Toxic Substances and Disease

- Registry. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls. 2000.
- 7- Leaes FL, Daniel AP, Mello GB, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Staphylococcus xylosum* in liquid media and meat mixture. *Food Chem Toxicol.* 2006; 44: 847-54.
- 8- Shih YH, Kang Wang C. Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *J Hazard Mater.* 2009; 165: 34-8.
- 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: 775-84.
- 10- 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: 951-6.
- 11- Lin Y, Teng LS, Lee A, Chen YL. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere.* 2004; 55: 879-84.
- 12- Zhao C, Hirota K, Taguchi M, Takigami M, Kojima T. Radiolytic degradation of octachlorodibenzo-p-dioxin and octachlorodibenzofuran in organic solvents and treatment of dioxin-containing liquid wastes. *Rad Physics Chem.* 2007; 76: 37-45
- 13- Katsumata H, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H₂O₂/UV system. *Chemosphere.* 2006; 63: 592-9.
- 14- Hatakeda K, Ikushima Y, Sato O, Aizawa T, Saito N. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide. *Chem Engin Sci.* 1999; 54: 3079-84.
- 15- Lang K, Lun áka S. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in the presence of an iron complex and hydrogen peroxide. *Photochem Photobiol Sci.* 2002; 1: 588-91.
- 16- US Environmental Protection Agency. Handbook on advanced photochemical oxidation processes. Office of Research and Development: Washington; 1998.
- 17- Kastanek F, Maleterova Y, Kastanek P, Rott J, Jiricny V, Jiratova K. Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds. *Desalination.* 2007; 211: 261-71.

Degradation of Transformer Oils by Photolysis in order to Reduce Occupational and Environmental Hazards

Asilian H¹, Gholamnia R¹, Rezaee A¹, Jonidi A², Khavanin A¹, Darabi E³

¹Dept. of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

²Dept. of Occupational Health, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

³Environment Protection Organization of Iran, Tehran, Iran.

Corresponding Author: Gholamnia R, Dept. of Occupational and Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

E-mail: reza_gholamnia@yahoo.com

Received: 16 May 2009 **Accepted:** 19 Oct 2009

Background and Objective: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are toxic, persistent, bio-accumulate and pose a risk of causing adverse effects on human health and to the environment. PCB compounds exert various impacts on human depending upon age, route of entry, intensity and frequency of exposure. This study was conducted to determine the effect of UV-C, hydrogen peroxide and solvent on the photodegradation of PCBs.

Materials and Methods: The photochemical reactor was of annular geometry (500 ml volume) with a cylindrical low-pressure mercury lamp emitting at 254 nm. The power emitted by the lamp was 6 W. The whole lamp was immersed into a reactor with temperature of 32 ± 2 C. The PCBs were analyzed by GC/ECD equipment.

Results: The degradation of total PCBs in terms of one, two and three lamps was 77.5%, 82.9% and 85.2% respectively. The degradation of total PCBs in terms of not using of H₂O₂ and using 10% and 20% of H₂O₂ were 74.5%, 79% and 94.5% respectively.

Conclusion: The results of this experiments showed that UVC-photolysis of H₂O₂ leads to a degradation efficiency of PCBs only in the presence of ethanol.

Key words: Askarel, Photolysis, Solvent, Degradation, UV/H₂O₂