

Decomposition of persistent organic pollutants of environment (PCB compounds) using microwave radiation and H₂O₂/TiO₂

Tajik R(M.Sc)¹, Asilian Mohabadi H(Ph.D)^{1*}, Khavanin A(Ph.D)¹, JonidiJafari A(Ph.D)¹, Solimanian A(M.Sc)¹

1- Department of Occupational and Environment Health, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 13 Feb 2012, Accepted: 23 May 2012

Abstract

Background: Poly chlorinated biphenyls (PBCs) are the group of organic chemical materials that have a great chemical stability. These compounds are hazardous pollutants which pose various occupational and environmental problems. This study was conducted to determine the effect of microwave rays, hydrogen peroxide, TiO₂ catalyst, and ethanol on the decomposition of PBCs.

Materials and Methods: In this experimental study, a vessel reactor (250ml volume) that was connected with a tube connector to the condenser system was used. A microwave oven with a fixed frequency of 2450 MHz was used to provide microwave irradiation and ray powers used at 540, 720 and 900w. pH and temperature of the samples were continuously monitored and the experiments were repeated three times. Askarel oils were analyzed by GC-ECD.

Results: The mean of total PCB_s degradation at 540, 720, and 900w was 83.88±1.63, 89.27±2.44, and 95.98±0.81%, respectively. The mean of total PCB_s degradation in terms of ratio to solvent with oil transformer in 1:1, 2:1, and 3:1 was 53.8±3.26, 79.04±1.24, and 95.08±1.69%, respectively. The mean of total PCB_s degradation in terms of not using H₂O₂/TiO₂ and using H₂O₂ (20%) and 0.05, 0.1, 0.15, and 0.2 g of TiO₂ concurrently was 71.47±0.81, 87.9±2.16, 89.48±1.69, 91.7±1.24, and 93.07±3.09 %, respectively.

Conclusion: Using microwave irradiation in the presence of H₂O₂ oxidant and TiO₂ catalyst leads to the reduction of PCB_s.

Keywords: Askarel oil, Microwave radiation, PCB, TiO₂

*Corresponding author:

Address: Department of Occupational and Environment Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Email: Asilia_h@modares.ac.ir

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 سلیمانیان⁴

1- دانشجوی دکترای 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: بی‌فیل‌های 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.

موادروش‌ها: 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 بی‌فیل‌های چندکلره برحسب توان پرتو میکروویو با 720، 540 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 $79/04 \pm 1/52$ ، $79/04 \pm 1/52$ و $95/08 \pm 1/69$ درصد بود. میانگین تجزیه برحسب عدم استفاده و به کارگیری همزمان پراکسید هیدروژن به میزان 20 درصد و دی‌اکسید تیتانیوم با نسبت‌های $0/15$ ، $0/1$ و $0/2$ گرم به ترتیب $71/47 \pm 0/81$ ، $93/28 \pm 1/63$ و $95/98 \pm 2/95$ ، $96/87 \pm 1/24$ درصد بود.

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

واژگان کلیدی: روغن آسکارل، پرتو میکروویو، بی‌فیل‌های 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

ترکیبات بی فنیل چند کلره (poly chlorinated biphenyls-PCBs) دسته‌ای از مواد شیمیایی آلی بوده و جزء آلاینده‌های شغلی و زیست محیطی بسیار خطرناک محسوب می‌گردند که این ترکیبات چالش‌های شغلی و زیست محیطی عمده‌ای را ایجاد نموده‌اند (1، 2). ترکیبات PCB جزء ترکیبات آروماتیک با مشخصات مشابه ترکیبات dichloro diphenyl trichloroethane-DDT هستند (3). بی‌فنیل‌های کلردار از دهه 1930 تا 1990 در حجم بسیار زیادی تولید شده‌اند و به دلیل خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی منحصر به فرد خود در سطح وسیعی به عنوان دی‌الکتریک در خازن‌ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، روغن ترانسفورمر، مواد پوشش‌دهنده سطح، چسب‌ها، آفت‌کش‌ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم‌ها و رنگ‌ها در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند (4-6). معاهده شیمیایی POPs (persistent organic pollutants) بی‌فنیل‌های چند کلره را به عنوان ماده شیمیایی اولویت‌دار 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 روغن‌های آسکارل اقدام نماید لذا بر آن شدیم که با انجام این پروژه گامی در جهت خودکفائی کشور برداشته باشیم. ترکیبات PCB از 209 شکل بی‌فنیل کلردار شده تشکیل یافته که تمام اشکال آن در طبیعت شناخته نشده است. سابقاً بی‌فنیل‌های چند کلره تحت نام روغن‌های آسکارل به فروش می‌رسید. بی‌فنیل‌های چند کلره صنعتی، مایعات بی‌رنگ و روغنی شکل با سیالیت 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 آتش‌گیری بالا حدود 170 تا 380 درجه سانتی‌گراد، قابلیت حلالیت کم در آب ولی در حلال‌های آلی به آسانی حل می‌شوند (2). دلایلی که ما را مجبور می‌کند تا نسبت به دفع ایمن و جلوگیری از به کارگیری این مواد اقدامات شایسته‌ای انجام گیرد عبارتند از

این که، اولاً در این مواد به راحتی تجزیه زیستی رخ نمی‌دهد و این یکی از دلایل عمده آلاینده‌گی بی‌فنیل‌های 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 می‌شوند و زمانی که وارد بدن شدند از طریق جریان خون به کبد، ماهیچه‌های مختلف و بافت چربی انتقال یافته و با توجه به خاصیت تجمع‌ی آنها در سلول‌ها ذخیره شده و وارد زنجیره غذایی می‌شوند (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 سرطان‌زای انسان طبقه بندی کرده است (8-10). از اثرات مواجهه حاد با ترکیبات PCB می‌توان به اثرات پوستی، کبدی، نورولوژیکی، معده‌ای - روده‌ای و اثرات ناشی از سمیت با مشتقات PCBs اشاره نمود (1). هم‌اکنون امحای بی‌فنیل‌های چند کلره به عنوان یکی از چالش‌های محیط زیست کشور مطرح می‌باشد. لذا با توجه به خطرات ترکیبات PCB برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده، توسعه روش‌های مطمئن برای حذف یا تجزیه روغن آسکارل در زمره مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی روز دنیا قرار دارد. در زمینه کاربرد امواج الکترومغناطیسی در طول موج‌های 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 اکسیدکننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم به طور هم‌زمان و نیز متمرکز نمودن مطالعه بر تجزیه PCB‌های سمی موجود در روغن آسکارل برای اولین بار در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام گرفته است. هم‌چنین از مزایای این روش می‌توان به عدم نیاز محیط واسط جهت انتقال گرما، گرمایش درونی و حجمی و انتخابی، کارائی بسیار بالا، کاهش طول مدت زمان اجرای فرآیند، پرتودهی یکسان و یکنواختی محلول اشاره نمود (11). هدف از این مطالعه تجزیه روغن‌های آسکارل با

استفاده از پرتوهای میکروویو و استفاده هم‌زمان از پراکسید هیدروژن و دی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

مواد و روش‌ها

بررسی حاضر مطالعه تجربی آزمایشگاهی بوده که در سال 1390 در دانشگاه تربیت مدرس انجام گردید. از پرتوهای میکروویو، اکسیدکننده قوی پراکسید هیدروژن و کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم برای تجزیه روغن آسکارل استفاده گردید. روغن ترانسفورمر از شرکت برق منطقه‌ای 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 می‌کرد. 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 نمونه‌ها و دما به طور مداوم مورد پایش قرار می‌گرفت. 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 مرحله آزمایش، برنامه تابش اشعه به صورت مرحله تابش 10 ثانیه‌ای با فواصل زمانی 30، 40 و 50 ثانیه بین هر دو

مرحله تابش به ترتیب برای تابش 3، 6 و 9 دقیقه‌ای در نظر گرفته شد و در فاصله بین مراحل تابش عمل هم‌زدن 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 نمونه‌ها پراکسید هیدروژن در غلظت‌های متفاوت و دی اکسید تیتانیوم در نسبت‌های مختلف اضافه شد. آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار گردید و نتایج، میانگین سه بار تکرار می‌باشد. با توجه به استفاده از یک نوع حلال، سه طبقه زمانی، سه بار تکرار شدن و سه نوع توان پرتو میکروویو تعداد کل نمونه‌ها 390 می‌باشد، ضمناً به منظور تعیین اثر بخشی پارامترهای محلول روی تجزیه روغن، از نمونه‌های شاهد استفاده شد. در نمونه‌های شاهد هیچ‌گونه تابشی روی محلول انجام نشد. زمان نمونه‌برداری به ترتیب 3، 6 و 9 دقیقه‌ای بود. با توجه به زمان نمونه‌گیری، وقتی عمل پرتو تابی نمونه‌ها به پایان رسید، راکتور حاوی روغن و اتانول روی هم‌زن مغناطیسی روشن قرار گرفت تا اختلاط کامل بین روغن و اتانول انجام گیرد، بلافاصله نمونه با یک پی پت 5 میلی‌لیتری از محلول کشیده و در داخل ظرف نمونه ریخته شد. سپس، درب ظرف کاملاً محکم و نمونه‌ها 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 کلرونی فنیل به روش EPA8082 مورد آنالیز قرار گرفت. جدول 1 شرایط آزمایشگاهی دستگاه GC-ECD را نشان می‌دهد. پس از آنالیز، داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه 16 و تحلیل واریانس با اندازه‌گیری‌های مکرر و آزمون آماری تی، تجزیه و تحلیل شدند و p کمتر از 0/05 معنی‌دار تلقی 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 30 ثانیه
	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 2

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

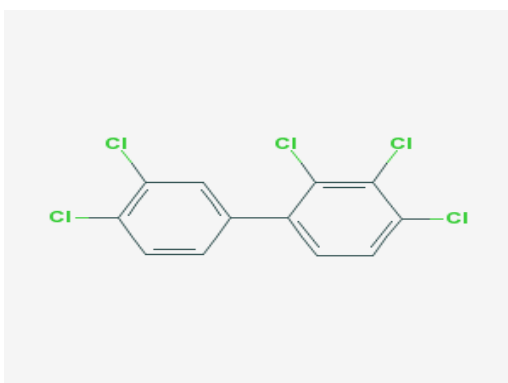
مقدار اولیه PCB روغن برای PCB- 101 و

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

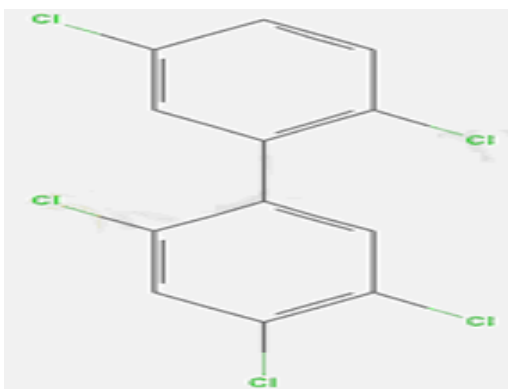
ساختار مولکولی PCB های شناسایی شده در

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



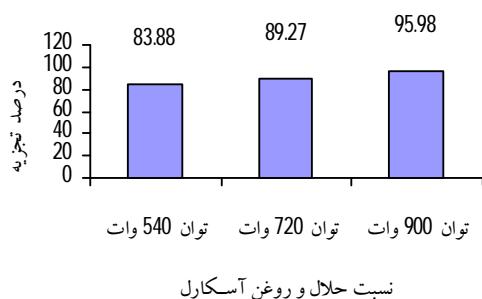
شکل 2. ساختار مولکولی PCB-101

اکسیدتیتانیوم افزایش می یابد. 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 بر حسب پارامترهای مختلف آزمایش با توجه به کونجنترهای مختلف نشان می دهد.

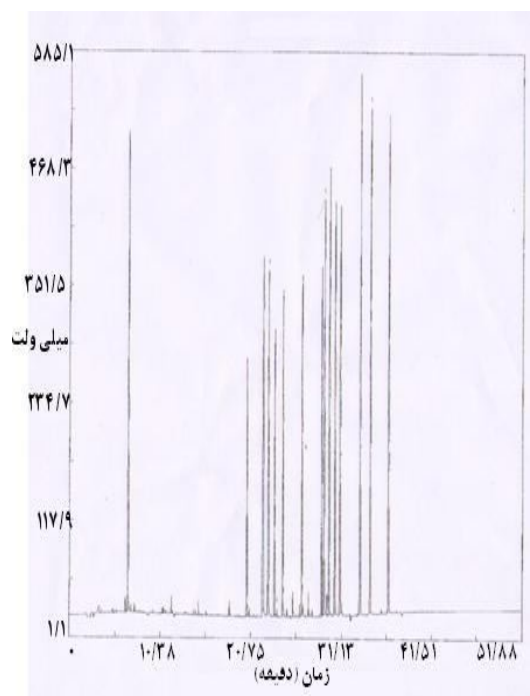
نمودار 1 میزان درصد تجزیه PCB ها را در روغن آسکارل بر حسب توان پرتو میکرو و یو و نمودار 2 اثر شدت میکروویو را روی کارایی تجزیه ترکیبات PCB در فرآیند تجزیه با استفاده از حلال اتانول نشان می دهد.

جدول 2. میزان درصد تجزیه روغن آسکارل بر حسب 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 پراکسید هیدروژن
84/35	84/79	10 درصد پراکسید هیدروژن
89/006	88/59	20 درصد پراکسید 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



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



شکل 3. کروماتوگرام PCB استاندارد در دستگاه GC

نتیجه پارامترهای آنالیز روغن

میانگین و انحراف معیار تجزیه برای مجموع PCBها 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 PCBها 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 برای مجموع PCBها بر حسب عدم استفاده از پراکسید 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 PCBها 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 $71/47 \pm 0/81$ ، $76/96 \pm 3/09$ ، $77/65 \pm 1/69$ و $78/76 \pm 1/63$ و $80/76 \pm 2/63$ درصد بود. همان طور که انتظار می رود، میزان تجزیه PCBها با افزایش توان پرتو میکروویو، مقدار حلال، میزان پراکسید هیدروژن و دی

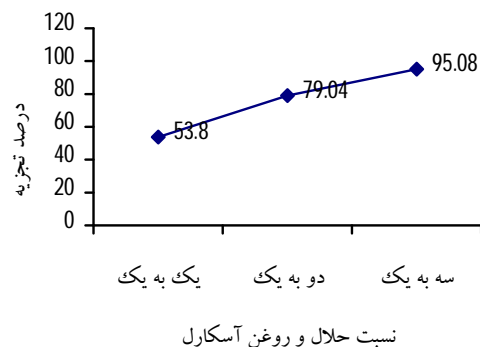
جدول 3. میزان درصد تجزیه روغن آسکارل برحسب بکارگیری همزمان H_2O_2 0/058 مول + نسبت های مختلف TiO_2 و بکارگیری H_2O_2 0/116 مول + نسبت های مختلف TiO_2 ، توان 900 وات و زمان تابش 9 دقیقه

PCB 105	PCB 101	نمونه پارامتر
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 گرم
89/42	89/54	0/058 H_2O_2 مول + 0/1 TiO_2 گرم
91/96	91/44	0/058 H_2O_2 مول + 0/15 TiO_2 گرم
92/81	93/34	0/058 H_2O_2 مول + 0/2 TiO_2 گرم
93/23	93/34	0/116 H_2O_2 مول + 0/05 TiO_2 گرم
94/92	95/24	0/116 H_2O_2 مول + 0/1 TiO_2 گرم
95/77	96/19	0/116 H_2O_2 مول + 0/15 TiO_2 گرم
96/61	97/14	0/116 H_2O_2 مول + 0/2 TiO_2 گرم

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 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 پرتو میکرو ویو افزایش می یابد کارایی تجزیه نیز زیاد می شود. همان طور که میکرو ویو منبع انرژی برای به حرکت درآوردن کلرزدایی است، افزایش توان میکرو ویو، 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 PCBها در آب به مقدار کمی حل می شوند، اکثر کارهای بنیادین و اولیه



نمودار 2. اثر شدت میکروویو 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 هم زمان 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 (0/15، 0/1، 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 آسکارل برحسب به کارگیری هم زمان 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 هم زمان از H_2O_2 و TiO_2 وجود دارد ($p < 0/05$).

روی تجزیه ترکیبات PCB با استفاده از آلکانها و الکلها صورت گرفته است. در مطالعات قبلی از حلالهای آلی زیادی نظیر ان هگزان، ایزو پرو پانول، آلکالین 2- پروپانل و متانول که میانگین تجزیه بر روی برخی از کونجنرها برای حلالهای مزبور به ترتیب کمتر از 92، 88، 92 و 92 درصد بود استفاده شده است (14، 15). این حلالها محاسن و معایب زیادی دارند از جمله معایب برخی از این حلالها 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- توانائی 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 رادیکالهای هیدروکسیل بالا در اثر واکنش و توان حلالیت 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 کار گیری 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 آلکانها و الکلهایی با وزن مولکولی کم مطلوب به نظر می رسند. این حلالها سمیت پایین، 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 پرتومیکروویو و انتشار حرارت استفاده شد. این حلال سمیت پایین و قابلیت انحلال بالایی دارد. هم چنین ترکیبات کم خطرتری نسبت به حلالهای 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 کلرزدایی 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 رادیکالهای هیدروکسیل باشد (14). با این وجود تابش به تنهایی نمی تواند روش موثری برای تجزیه PCBها باشد. برخی از مطالعات نشان می دهد که کارایی تجزیه مولکولهای 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 دی اکسید تیتانیوم به رادیکال هیدروکسیل تجزیه شدند و مکانیسم عمده تجزیه مولکولهای PCB با رادیکالهای هیدروکسیل حاصله از اکسیداسیون پیشرفته ادامه یافت. با افزایش توان پرتو میکروویو، میزان تولید رادیکالهای هیدروکسیل افزایش یافت. رادیکال هیدروکسیل، اکسیدکننده قوی، واکنشی و غیرانتخابی است که وقتی در مقادیر زیاد تولید شود به مولکولهای PCB حمله ور شده و می تواند منجر به اکسیداسیون ترکیب آلی و تجزیه آنها و تبدیل آنها به دی اکسید کربن، آب و یونهای 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

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 *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 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

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 اکسیدکننده 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 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, Aurensenia 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.

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.

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]