تجزیه روغن‌های آسکارل (PCB170 و PCB153) با استفاده از پرتو میکروویو و تلفیق همزمان H_2O_2/Tio_2

رضا تاجیک[۱]، حسن اصیلیان مهابادی[۲]، علی خوانین[۳]، احمد جنیدی جعفری[۴]، بابک عشرتی[۵]، اردلان سلیمانیان[۶]

چکیده

مقدمه: ترکیب‌های بی‌فنیل‌های چند کلره (PCBs) از جمله آلاینده‌های خطرناک شغلی و محیطی است. این مواد جزو یکی از دوازده گروه ترکیبات آلی پایدار محسوب می‌گردند که چالش‌های شغلی و زیست‌محیطی عمده‌ای را ایجاد می‌کند. این ترکیب‌ها اثرات بهداشتی مختلفی را با توجه به راه ورود، جنس، سن، غلظت و سطح مواجهه ایجاد می‌کند. هدف از این مطالعه، تجزیه روغن‌های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویو و تلفیق H_2O_2/ TiO_2 جهت کاهش مواجهه کارگران می‌باشد.

روش‌ها: بررسی حاضر مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که در دانشگاه تربیت‌مدرس در ماه‌های خرداد تا شهریور ۱۳۹۰ انجام شد. راکتور مورد استفاده یک بالن ژوژه پیرکس ته پهن ۲۵۰ cc بود که به وسیله یک لوله رابط از طریق منفذی که در بالای میکروویو قرار داشت به یک کندانسور ارتباط پیدا می‌کرد. دستگاه میکروویو با فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز و توان خروجی ۹۰۰ وات بود. توان پرتو در محدوده ۵۴۰، ۷۲۰ و ۹۰۰ وات مورد استفاده قرار گرفت. pH نمونه‌ها و دما به طور مداوم پایش شد. آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار گردید و نتایج، میانگین سه بار تکرار می‌باشد. روغن‌های آسکارل با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت. سپس داده‌ها وارد نرم‌افزار $SPSS_{۱۶}$ گردید و با استفاده از تحلیل واریانس با اندازه‌گیری‌های مکرر و آزمون آماری t-test تجزیه و تحلیل شد و P کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار تلقی گردید.

یافته‌ها: میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب توان پرتو میکروویو با ۵۴۰، ۷۲۰ و ۹۰۰ وات به ترتیب ۸۴/۲۵، ۸۸/۸۱ و ۹۵/۸۴ بود. میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ به ترتیب ۵۳/۸۲، ۷۹/۰۶ و ۹۴/۹۵ بود. میانگین تجزیه بر حسب عدم استفاده و به کارگیری H_2O_2 به میزان ۱۰ درصد و ۲۰ درصد به ترتیب ۷۰/۹، ۸۴/۶۵ و ۸۸/۹۱ بود. میانگین تجزیه بر حسب عدم استفاده و به کارگیری Tio_2 با نسبت ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲۰ گرم به ترتیب ۷۰/۹، ۷۶/۵۳، ۷۷/۳۲، ۷۹/۱۰ و ۸۰/۱۹ بود. میانگین تجزیه بر حسب عدم استفاده و به کارگیری همزمان H_2O_2 به میزان ۱۰ درصد و TiO_2 با نسبت ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲۰ گرم به ترتیب ۷۰/۹، ۸۹/۳، ۹۱/۱۸، ۹۲/۱۷ و ۹۳/۱۶ بود. همچنین میانگین تجزیه بر حسب عدم استفاده و به کارگیری همزمان H_2O_2 به میزان ۲۰ درصد و TiO_2 با نسبت‌های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲۰ گرم به ترتیب ۷۰/۹، ۹۳/۹۵، ۹۴/۹۵، ۸۴/ ۹۵ و ۹۷/۲۲ بود.

نتیجه‌گیری: نتایج تحقیق روی ترکیب‌های PCB با استفاده از پرتوهای میکروویو در حضور حلال اتانول و اکسیدکننده قوی H_2O_2 و کاتالیزور TiO_2 منجر به تجزیه یا کاهش میزان PCB در روغن ترانسفورمر شد. در واقع با افزایش مقدار اتانول میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافت و موجب کلرزدایی بیشتر مولکول PCB گردید. همچنین میزان تجزیه PCB با افزایش غلظت H_2O_2 و ازدیاد نسبت TiO_2 افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: روغن آسکارل، تجزیه، اتانول، پرتو میکروویو

نوع مقاله: *تحقیقی*

دریافت مقاله: ۹۱/۱/۲۳ *پذیرش مقاله: ۹۱/۳/۲۰*

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی ،دانشگاه تربیت‌مدرس، تهران، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران (نویسنده مسؤول)
Email: asilia_h@modares.ac.ir
۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۴- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۵- دانشیار، گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران
۶- کارشناس ارشد، آزمایشگاه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

www.mui.ac.ir

مقدمه

ترکیب‌های پلی کلرینه بی‌فنیل (PCB یا Polychlorinated Biphenyl) از جمله آلاینده‌های خطرناک شغلی و محیطی است که چالش‌های شغلی و زیست‌محیطی زیادی را ایجاد می‌نماید (۲، ۱). این ترکیب‌ها جزو ترکیب‌های آروماتیک با مشخصات مشابه ترکیب‌های DDT هستند (۳) و از کلرینه نمودن بی‌فنیل‌ها تولید می‌شوند. این ترکیب‌ها شامل مخلوط ایزومرهای چندگانه با درجه متفاوت از کلر هستند. PCB از دهه ۱۹۳۰ تا دهه ۱۹۹۰ در حجم بسیار زیادی تولید شد و به واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی عالی آن به طور وسیع در صنعت به کار گرفته شد. سال‌های ۷۰-۱۹۳۰، بیش از ششصد میلیون کیلوگرم PCB به تنهایی در امریکای شمالی مورد استفاده قرار گرفت که ۱۵/۵ درصد از آن‌ها از طریق استفاده، دفع و رها شدن اتفاقی وارد محیط شد (۳). از آن جایی که ترکیب‌های PCB مقاومت بالایی نسبت به تجزیه دارند، از این رو در آب و خاک برای سال‌های زیادی باقی می‌مانند. این مواد به دلیل این که چربی دوست هستند، در سلول‌های بدن تجمع می‌یابند و وارد زنجیره غذایی می‌شوند (۲). به واسطه نگرانی‌های ناشی از اثرات ناخوشایند PCBها روی محیطزیست و پایدای آن‌ها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شد. همچنین الزامات سختی برای به کارگیری، ذخیره و دفع آن مشخص گردید. به تازگی معاهده شیمیایی آلاینده‌های آلی پایدار (Persistent organic pollutant یا POP_s)، PCBها را به عنوان ماده شیمیایی اولویت‌دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ در نظر گرفته است (۴-۱).

مطالعه‌های تجزیه زیستی PCB نشان داد که در صورت تجزیه، این ترکیب می‌تواند به مواد سمی کم خطرناک‌تر یا معدنی تبدیل شود. خواص هر یک از ترکیب‌های PCB وابسته به میزان کلر آن است. PCBها به طور ضعیف در آب حل می‌شوند؛ اما به طور قوی در روغن و چربی حل می‌شوند. قابلیت حلالیت آن‌ها در آب با افزایش درجه کلراسیون کاهش می‌یابد. به طور کلی خواص PCBهایی که برای کاربردهای صنعتی ساخته می‌شوند، شامل مقاومت حرارتی و شیمیایی خیلی بالا (پایداری خیلی بالا)، هدایت حرارتی خیلی بالا، هدایت الکتریکی کم، غیر منفجره، نقطه آتش‌گیری بالا حدود ۱۷۰ تا ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد، قابلیت حلالیت کم در آب و حلالیت بالا در حلال‌های آلی می‌باشد (۶-۲). برای چندین دهه از این ترکیب‌ها به عنوان دی‌الکتریک در خازن‌ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، روغن ترانسفورمر، مواد پوشش‌دهنده سطح، چسب‌ها، آفت‌کش‌ها، کاغذهای کپی بدون کربن، موم‌ها، جوهرها و رنگ‌ها در صنعت استفاده شده است (۶-۳، ۱). ترکیب‌های PCB از ۲۰۹ شکل بی‌فنیل کلردار شده تشکیل شده است که تمام اشکال آن در طبیعت موجود نیست. سابقاً PCB تحت نام روغن‌های آسکارل به فروش می‌رسید (۷). دلایلی وجود دارد تا نسبت به دفع ایمن و جلوگیری از به کارگیری این مواد اقدامات شایسته‌ای انجام گیرد. اولین دلیل این که در این مواد به راحتی تجزیه زیستی رخ نمی‌دهد. این یکی از دلایل عمده آلایندگی PCB در محیط است که آن را در گروه ترکیب‌های آلی پایدار قرار داده است (۸). دوم این ترکیب‌ها خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند، از این رو در سلول‌ها تجمع زیستی می‌یابند و وارد زنجیره غذایی می‌شوند (۲). سوم پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه‌پذیری پایین و حلالیت کم در آب دارند. بالاخره این که این ترکیب‌ها مشکوک به سرطان هستند (۱۱-۹، ۵-۱).

هم اکنون امحای PCBs به عنوان یکی از چالش‌های محیطزیستی کشور است. از این رو با توجه به خطرات ترکیب‌های 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 داده است. محققانی نظیر Wong و Wong با استفاده از روش فیزیکی توانستند به تجزیه ترکیب‌های PCB به میزان ۹۲ درصد دست پیدا کنند (۱). Chang و همکاران نیز به تجزیه بیش از ۸۸ درصد ترکیب‌های PCB در روغن دست پیدا کردند (۸). تحقیقاتی در زمینه کاربرد امواج الکترومغناطیسی در طول موج‌های امواج میکروویو برای تجزیه این ترکیب‌ها در سطح جهان صورت گرفته است.

www.mui.ac.ir

توسعه روش تجزیه ترکیب‌های PCB با استفاده از پرتوهای میکروویو در حضور اکسیدکننده قوی H_2O_2 و کاتالیست Tio_2 به طور همزمان برای اولین بار در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام گرفت. هدف از این مطالعه تجزیه روغن‌های آسکارل با استفاده از پرتوهای میکروویو و استفاده همزمان از H_2o_2 و Tio_2 است.

روش‌ها

مواد: بررسی حاضر مطالعه تجربی آزمایشگاهی می‌باشد که از پرتوهای میکروویو، کاتالیزور Tio_2 و اکسیدکننده قوی H_2O_2 برای تجزیه روغن آسکارل استفاده گردید. روغن ترانسفورمر از شرکت برق منطقه‌ای تهیه شد. مواد مورد استفاده برای تجزیه عبارت از روغن آسکارل کارکرده داخل ترانس، اتانول (C_2H_5OH)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و دی‌اکسید تیتانیوم (Tio_2) است. اتانول، پراکسید هیدروژن و هیدروکسید سدیم ساخت شرکت Merck و بدون افزایش خلوص بیشتر مورد استفاده قرارگرفت. دی‌اکسید تیتانیوم از نوع GT۰۱ ساخت شرکت HSD چین با قطر ذرات ۲۵۰-۱۸۰ میکرومتر با سطح ویژه ۱۹۴/۴ مترمربع بر گرم و دانسیته ۹۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب مورد استفاده قرار گرفت.

آماده‌سازی نمونه و راکتور: راکتور مورد استفاده یک بالن ژوژه پیرکس ته پهن cc ۲۵۰ بود. این بالن با یک لوله رابط از طریق منفذی که در بالای کوره میکروویو قرار داشت به یک کندانسور ارتباط پیدا می‌کرد. دستگاه میکروویو دارای فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز و توان خروجی ۹۰۰ وات بود. توان پرتو تولید شده از ماگنترون در محدوده w ۵۴۰، w ۷۲۰ و w ۹۰۰ مورد استفاده قرار گرفت. امواج میکروویو از طریق تنظیم‌کننده پرتو به درون اتاقک و راکتور هدایت گردید.

دامنه دمای راکتور با توجه به توان خروجی ماگنترون از ۱/۵ ± ۳۷ تا ۱/۵ ± ۷۶ درجه سانتی‌گراد بود. pH نمونه‌ها و دما به طور مداوم مورد پایش قرار گرفت. بررسی اولیه آزمایش نشان داد که با توجه به پایش مستمر حجم محلول اولیه، تغییرات محسوسی در حجم نمونه با توجه به میزان اولیه حلال در ابتدای مراحل آزمایش و در طی آن مشاهده نشد. با توجه به افزایش سریع دمای محتویات راکتور در اثر تابش امواج میکروویو و برای کنترل وضعیت راکتور در حین انجام واکنش، تابش اشعه به صورت گسسته صورت گرفت. به طوری که پس از انجام چندین مرحله آزمایش، برنامه تابش اشعه به صورت مرحله تابش ۱۰ ثانیه‌ای با فواصل زمانی ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ثانیه بین هر دو مرحله تابش به ترتیب برای تابش ۳، ۶ و ۹ دقیقه‌ای در نظر گرفته شد. در فاصله بین مراحل تابش عمل همزدن محتویات راکتور انجام شد (۱۲).

برای افزایش حلالیت و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل، روغن ترانسفورمر به طور جداگانه در داخل اتانول حل شد. حجم اتانول و روغن ترانسفورمر در نمونه به نسبت یک به یک، دو به یک و سه به یک انتخاب شد. برای پرتودهی یکسان، راکتور روی قسمت گردان میکروویو قرار گرفت. در ضمن در اثر تابش پرتوهای میکروویو و تحت تأثیر میدان الکتریکی تشعشعات مربوطه، مولکول‌های PCB و حلال مرتعش می‌شود و باعث یکنواختی محلول می‌گردد. برای اثربخشی میزان تجزیه، به نمونه‌ها پراکسید هیدروژن در غلظت‌های متفاوت و دی‌اکسید تیتانیوم در نسبت‌های مختلف اضافه شد. نمونه‌های نهایی شامل حجم معینی از اتانول، روغن ترانسفورمر، هیدرواکسید سدیم به عنوان کنترل‌کننده میزان بازی بودن محلول بود.

آزمایش‌ها سه بار تکرار گردید. نتایج، میانگین سه بار تکرار می‌باشد. برای تعیین اثربخشی پارامترهای محلول روی تجزیه روغن، از نمونه‌های شاهد استفاده شد. در نمونه‌های شاهد هیچ گونه تابشی روی محلول انجام نشد. زمان مواجهه با تابش میکروویو به ترتیب ۳، ۶ و ۹ دقیقه‌ای بود. پس از نمونه‌گیری، نمونه‌ها در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد و پس از ۳ الی ۴ ساعت، آنالیز صورت گرفت. در ضمن نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌ها در بخش یافته‌ها منعکس گردید. شایان ذکر است که مقادیر گزارش شده جهت تجزیه روغن آسکارل مربوط به میزان شدت پرتویی معادل ۳۴×۱۰^{-۸} الکترون‌ولت بر سانتی‌متر مربع می‌باشد.

www.mui.ac.ir

روش آنالیز: روغن‌های آسکارل با استفاده از دستگاه GC/ECD (Trace GC ultra) با استاندارد داخلی دکا کلرو بی‌فنیل مورد تجزیه قرار گرفت. جدول ۱ شرایط آزمایشگاهی دستگاه GC-ECD را نشان می‌دهد. پس از آنالیز، داده‌ها وارد نرم‌افزار $SPSS_{۱۶}$ گردید. داده‌ها با استفاده از تحلیل واریانس با اندازه‌گیری‌های مکرر و آزمون آماری t-test تجزیه و تحلیل شد و P کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار تلقی گردید. نمونه‌های روغن به طور مستقیم بعد از رقیق‌سازی با هگزان به دستگاه تزریق شد. برای تعیین اثربخشی شرایط واکنش، قبل از این که پرتودهی به وسیله دستگاه میکروویو انجام گیرد، نمونه‌های روغن آسکارل به دستگاه تزریق شد و نوع و میزان PCB مشخص گردید. بعد از انجام پرتودهی، گرفتن نمونه و ارسال به آزمایشگاه، مراحل آماده‌سازی نمونه‌های یک فازی و دو فازی صورت گرفت. سپس نمونه‌ها به دستگاه GC-ECD تزریق شد. برای تعیین اثربخشی از فرمول زیر استفاده شد که درصد تجزیه را بر حسب درصد در قبل و بعد از آزمایش نشان می‌دهد. کارایی تجزیه از میزان درصد تجزیه PCB قبل و بعد از عملیات تجزیه به دست می‌آید.

$$RE = \frac{A1-A2}{A1} \times 100$$ درصد تجزیه = RE

A_1 = سطح پیک یا مقدار PCB قبل از عملیات تجزیه

A_2 = سطح پیک یا مقدار PCB بعد از عملیات تجزیه

جدول ۱: شرایط دستگاهی برای تجزیه PCB_S با استفاده از دستگاه GC-ECD

مشخصه		ویژگی/مقدار در این تحقیق
	حالت تزریق	Splitless
	زمان همدمای اولیه	۳۰ ثانیه
	دمای اولیه	۵۰ درجه سانتیگراد
دماها	ستون / برنامه‌ریزی دمایی	دمای اولیه ۵۰ درجه سانتیگراد، با افزایش دما با سرعت ۱۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا ۱۳۰ درجه سانتیگراد و سپس افزایش دما با نرخ ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا ۲۸۰ درجه سانتیگراد ادامه می‌یابد.
	زمان استراحت	۵ دقیقه
	خنک شدن تا	۵۰ درجه سانتیگراد
	آشکارساز	۳۰۰ درجه سانتیگراد
	محل تزریق	۲۸۰ درجه سانتیگراد
سرعت جریان گاز حامل		۱/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه
فازهای ساکن	جنس	سیلیکونی که ۵ درصد فنیل متیل روی ستون لوله موئین سیلیکاتی پیوند داده شده است.
	طول	۳۰ متر
	قطر داخلی	۰/۳۲ میلی‌متر
	ضخامت فیلم	پوشش داده شده با TR-۵ با ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر
گازهای حامل		هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد
گازهای جبرانی (make-up)		نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد
سرعت جریان گاز جبرانی		۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه

www.mui.ac.ir

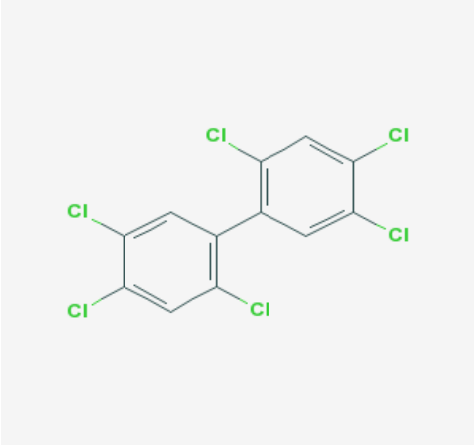
یافته‌ها

نمونه اولیه روغن با استفاده از دستگاه GC-ECD مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز اولیه روغن، ترکیب‌های PCB را در نمونه نشان داد. در روغن دو کونجنر –ترکیب‌هایی که هم جنس و مشابه هم هستند– مختلف از ترکیب‌های PCB یافت شد که در ادامه نام آن‌ها آورده شده است.

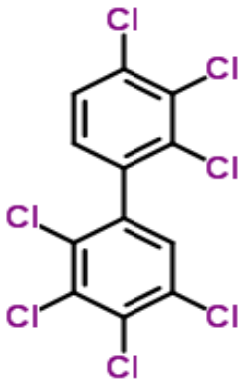
Hexa chlorobiphenyl (PCB –153) ۱– ۲ و ۲َ و ۴ و ۴َ و ۵ و ۵َ

Hepta chlorobiphenyl (PCB –170) ۲– ۲ و ۲َ و ۳ و ۳َ و ۴ و ۴َ و ۵

مقدار اولیه PCB روغن برای ترکیب PCB-۱۵۳ و PCB-۱۷۰ به ترتیب ۱۹۹۷ و ۱۰۲۲ میکروگرم بر لیتر بود. ساختار مولکولی PCBهای شناسایی شده در روغن، در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار ۱۵۳–Polychlorinated Biphenyl مولکولی ۱۵۳–PCB



شکل ۲: ساختار ۱۷۰–Polychlorinated Biphenyl مولکولی ۱۷۰–PCB

نتیجه پارامترهای آنالیز روغن

میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب توان پرتو میکروویو یعنی استفاده از توان ۵۴۰، ۷۲۰ و ۹۰۰ وات به ترتیب ۸۴/۲۵، ۸۸/۸۱ و ۹۵/۸۴ بود. میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب نسبت حلال مورد استفاده به روغن آسکارل به میزان ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱، به ترتیب ۵۳/۸۲، ۷۹/۰۶ و ۹۴/۹۵ بود. میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب عدم استفاده و به کارگیری پراکسید هیدروژن به میزان ۱۰ درصد و ۲۰ درصد به ترتیب ۷۰/۹، ۸۴/۶۵ و ۸۸/۹۱ بود. همچنین میانگین تجزیه برای مجموع PCBها بر حسب عدم استفاده و به کارگیری دی‌اکسید تیتانیوم با نسبت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم به ترتیب ۷۰/۹، ۷۶/۵۳، ۷۷/۳۲، ۷۹/۱۰ و ۸۰/۱۹ بود.

جدول ۲ میزان درصد تجزیه PCBها را در روغن آسکارل بر حسب توان پرتو میکروویو، نسبت حجم حلال به روغن آسکارل، میزان پراکسید هیدروژن و دی‌اکسید تیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می‌دهد.

نمودار ۱ میزان درصد تجزیه PCBs را در روغن آسکارل بر حسب توان پرتو میکروویو و نمودار ۲ اثر شدت میکروویو را روی کارایی تجزیه ترکیب‌های PCB در فرایند تجزیه با استفاده از حلال اتانول نشان می‌دهد.

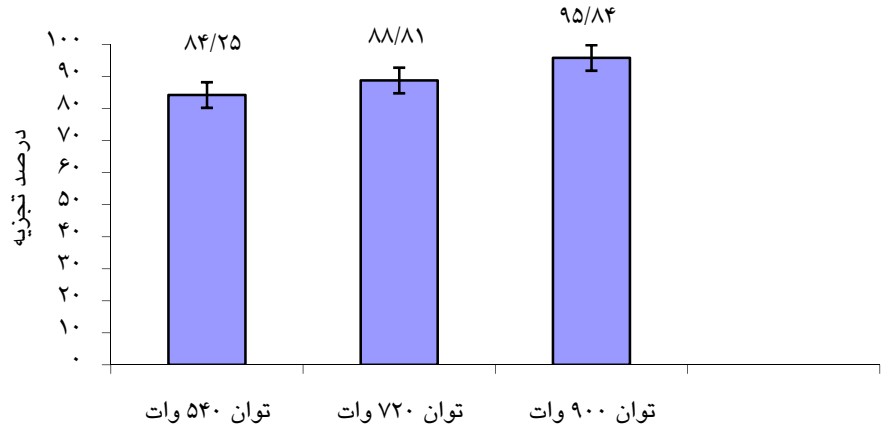
جهت بررسی تأثیر استفاده همزمان از پراکسید هیدروژن و دی‌اکسید تیتانیوم، دو غلظت متفاوت هیدروژن پراکساید (۰/۰۵۸ و ۰/۱۱۶ مول) و غلظت‌های بهینه دی‌اکسید تیتانیوم (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم) به کار گرفته شد. نتایج گویای آن بود که بیشترین راندمان تجزیه روغن، مربوط به غلظت ۰/۱۱۶ مول هیدروژن پراکسید و ۰/۲ گرم دی‌اکسید تیتانیوم است. میانگین ۹۷/۲۲، بالاترین میزان تجزیه روغن در این دو غلظت است.

جدول ۳ میزان درصد تجزیه PCBها را در روغن آسکارل بر حسب غلظت‌های متفاوت هیدروژن پراکسید و دی‌اکسید تیتانیوم با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می‌دهد.

www.mui.ac.ir

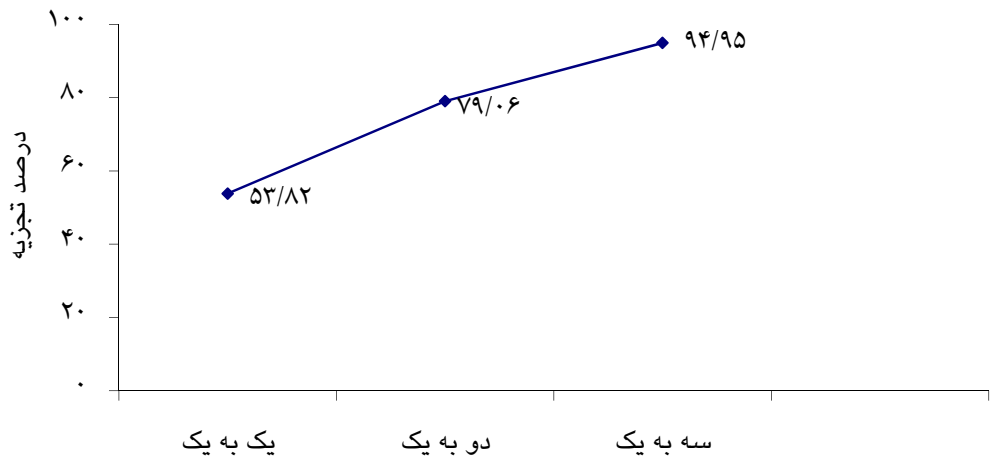
جدول ۲: میزان درصد تجزیه روغن آسکارل بر حسب توان پرتو میکروویو، نسبت حجم حلال به روغن آسکارل، میزان پراکسید هیدروژن و دی‌اکسید تیتانیوم در زمان‌های تابش ۳، ۶ و ۹ دقیقه

پارامتر / نمونه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان ۹ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان ۹ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان۶ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان۶ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان ۳ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان ۳ دقیقه
توان ۵۴۰ وات	۸۴/۱۷	۸۴/۳۴	۸۳/۹۷	۸۳/۵۶	۸۳/۷۷	۸۲/۳۸
توان ۷۲۰ وات	۸۸/۹۸	۸۸/۶۴	۸۷/۷۸	۸۷/۴۷	۸۷/۱۸	۸۶/۳۰
توان ۹۰۰ وات	۹۵/۹۹	۹۵/۶۹	۹۳/۷۹	۹۴/۱۲	۹۲/۷۸	۹۲/۹۵
نسبت ۱:۱ حلال به روغن	۵۴/۰۳	۵۳/۶۲	۵۳/۵۳	۵۳/۲۲	۵۲/۵۲	۵۲/۶۴
نسبت ۲:۱ حلال به روغن	۷۹/۲۶	۷۸/۸۶	۷۷/۷۶	۷۷/۳۹	۷۷/۳۱	۷۷/۱۰
نسبت ۳:۱ حلال به روغن	۹۴/۹۹	۹۴/۹۱	۹۳/۳۹	۹۳/۳۴	۹۲/۳۸	۹۱/۷۸
بدون استفاده از H2O2	۷۱/۵۵	۷۰/۲۵	۶۹/۷۵	۶۸/۲۹	۶۶/۱۴	۶۵/۹۴
۰/۰۵۸ مول H_2O_2	۸۴/۵۷	۸۴/۷۳	۸۴/۱۷	۸۳/۱۷	۸۲/۵۷	۸۲/۷۷
۰/۱۱۶ مول H_2O_2	۸۹/۱۸	۸۸/۶۴	۸۷/۷۸	۸۸/۲۵	۸۶/۱۷	۸۷/۰۸
بدون استفاده از Tio_2	۷۱/۵۵	۷۰/۲۵	۶۹/۷۵	۶۸/۲۹	۶۶/۱۴	۶۵/۹۴
۰/۰۵ گرم Tio_2	۷۶/۵۶	۷۶/۵۱	۷۶/۳۶	۷۶/۱۲	۷۶/۱۶	۷۵/۷۳
۰/۱ گرم Tio_2	۷۷/۳۶	۷۷/۲۹	۷۶/۹۶	۷۶/۹۰	۷۶/۷۶	۷۶/۵۱
۰/۱۵ گرم Tio_2	۷۸/۹۶	۷۹/۲۵	۷۸/۵۶	۷۸/۰۸	۷۷/۵۶	۷۶/۹۰
۰/۲ گرم Tio_2	۷۹/۵۶	۸۰/۸۲	۷۸/۹۶	۷۸/۸۶	۷۷/۹۶	۷۷/۶۹



نمودار ۱: اثرتوان میکروویو روی کارایی تجزیه ترکیبات PCBs (Polychlorinated Biphenyl)در فرآیند تجزیه با استفاده از نسبت ۳:۱ حلال اتانول به روغن و زمان تابش ۹ دقیقه

www.mui.ac.ir



نمودار ۲: اثر شدت میکروویو روی کارایی تجزیه ترکیب‌های PCBs (Polychlorinated Biphenyl) در فرایند تجزیه با استفاده از اتانول، مقایسه نسبت حلال در میزان تجزیه در توان ۹۰۰ وات و زمان تابش ۹ دقیقه

جدول ۳: میزان درصد تجزیه روغن آسکارل بر حسب به کارگیری همزمان H2O2 ۰/۰۵۸ مول + نسبت‌های مختلف Tio2 و به کارگیری H2O2 ۰/۱۱۶ مول + نسبت‌های مختلف Tio2توان ۹۰۰ وات، زمان تابش ۳، ۶ و ۹ دقیقه و نسبت ۳:۱ حلال به روغن

پارامتر	نمونه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان ۹ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان ۹ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان ۶ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان ۶ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۵۳ در زمان ۳ دقیقه	درصد تجزیه PCB۱۷۰ در زمان ۳ دقیقه
	۰/۰۵۸ مول H_2O_2 + ۰/۰۵ گرم Tio_2	۸۸/۷۸	۸۹/۸۲	۸۷/۳۸	۸۸/۶۴	۸۵/۳۷	۸۷/۸۶
	۰/۰۵۸ مول H_2O_2 + ۰/۱ گرم Tio_2	۹۰/۵۸	۹۱/۷۸	۸۸/۳۸	۹۰/۶۰	۸۶/۷۸	۸۹/۴۳
	۰/۰۵۸ مول H_2O_2 + ۰/۱۵ گرم Tio_2	۹۲/۱۸	۹۲/۱۷	۹۱/۱۸	۹۱/۷۸	۸۷/۳۸	۹۰/۲۱
	۰/۰۵۸ مول H_2O_2 + ۰/۲ گرم Tio_2	۹۲/۹۸	۹۳/۳۴	۹۱/۵۸	۹۲/۵۶	۹۰/۳۸	۹۱/۳۸
	۰/۱۱۶ مول H_2O_2 + ۰/۰۵ گرم Tio_2	۹۳/۷۹	۹۴/۱۲	۹۲/۹۸	۹۲/۵۶	۹۱/۷۸	۹۰/۶۰
	۰/۱۱۶ مول H_2O_2 + ۰/۱ گرم Tio_2	۹۴/۹۹	۹۴/۹۱	۹۳/۳۹	۹۳/۳۴	۹۲/۳۸	۹۱/۷۸
	۰/۱۱۶ مول H_2O_2 + ۰/۱۵ گرم Tio_2	۹۵/۹۹	۹۵/۶۹	۹۳/۷۹	۹۴/۱۲	۹۲/۷۸	۹۲/۹۵
	۰/۱۱۶ مول H_2O_2 + ۰/۲ گرم Tio_2	۹۷/۵۹	۹۶/۸۶	۹۴/۳۹	۹۴/۹۱	۹۳/۳۹	۹۳/۷۳

www.mui.ac.ir

بحث

در جدول ۲ اثر توان پرتو میکروویو در زمان‌های مشابه روی نمونه‌ها نشان داده شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که میزان درصد تجزیه روغن آسکارل با افزایش توان پرتو میکروویو بیشتر می‌شود. به طور کلی، کارایی تجزیه با افزایش توان میکروویو افزایش می‌یابد ولی این به این مفهوم نیست که رابطه خطی وجود دارد. شیب منحنی افزایش تجزیه از توان ۵۴۰ وات به سمت توان‌های بالاتر یعنی ۹۰۰ وات تمایل به هم سطح شدن دارد. هر چقدر توان بیشتر می‌شود، میزان درصد تجزیه روغن با شیب کمتری ادامه می‌یابد. نتایج تحلیل واریانس با اندازه‌گیری‌های مکرر و آزمون آماری t-test نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین درصد کاهش PCB_S و افزایش توان پرتو میکروویو وجود دارد ($P < ۰/۰۵$).

مطالعه‌ها نشان دادند که وقتی توان پرتو میکروویو افزایش می‌یابد، کارایی تجزیه نیز زیاد می‌شود؛ چرا که افزایش توان میکروویو، انرژی گرمایی بیشتری برای واکنش (کلر زدایی) ایجاد می‌کند. از این رو کارایی تجزیه افزایش می‌یابد و با توجه به نوع PCB و حلال باید میزان حداکثر مؤثر توان را انتخاب کرد. این امر موجب کاهش زمان واکنش می‌شود و در نتیجه هزینه تجزیه روغن یعنی هزینه انرژی به حداقل رسانده می‌شود (۱۳، ۱۱-۹، ۴-۱). با توجه به این که PCBها در آب به مقدار کمی حل می‌شوند، اکثر کارهای بنیادین و اولیه روی تجزیه ترکیب‌های PCB با استفاده از آلکان‌ها و الکل‌ها صورت گرفته است. در مطالعه‌های قبلی ازحلال‌های آلی زیادی نظیر n هگزان، ایزوپروپانول، آلکالین ۲- پروپانل و متانل استفاده شده است. میانگین تجزیه روی برخی از کونجنرها برای حلال‌های مزبور به ترتیب کمتر از ۹۲ درصد، ۸۸ درصد، ۹۲ درصد و ۹۲ درصد گزارش شده است (۱۵، ۱۴، ۶، ۴، ۱). این حلال‌ها مزایا و معایب زیادی دارند. از معایب برخی از این حلال‌ها می‌توان به سمیت بالا، خطر آتش‌گیری، سرعت واکنش پایین و ایجاد محصولات سمی‌تر اشاره نمود (۱۰-۱). این امر در حالی است که مطالعه حاضر نشان داد در کنار دست یافتن به تجزیه ترکیب‌های PCB به میزان بیش از ۹۷ درصد، مزایای ذیل نیز قابل مشاهده است.

۱- امکان استفاده تجاری از این روش ۲- انتشار کم آلودگی ۳- روش مبتنی بر دوستار محیطزیست ۴- عدم استفاده از سوخت ۵- امکان کار روی مقادیر زیاد ۶- تقریباً تجزیه کامل امکان‌پذیر است. از این رو مشکل مواد خطرناک پایان می‌یابد. همچنین 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 ترکیب‌های روغن بود. این خواص منجر به نتیجه مطلوب با نبود محصولات فرعی سمی شد. با این وجود گزارش‌های کمی در به کارگیری حلال اتانول وجود دارد. مشخصه‌های مطلوب برای انتخاب حلال شامل سمیت کم، توان حل‌کنندگی بالا، سازگاری با ترکیب و واکنش‌پذیری پایین با معرف‌های کلرزدایی است (۱۶). بر اساس این معیار، مخلوط آلکان‌ها و الکل‌هایی با وزن مولکولی کم مطلوب به نظر می‌رسد. این حلال‌ها سمیت پایین، ثبات بالا و عدم واکنش‌پذیری با محصولات کلرزدایی را دارا هستند. حلال، روغن آسکارل را در خود حل می‌کند. با توجه به معیارهای ذکر شده در این تحقیق از اتانول به عنوان حلال واسطه مناسب برای جذب انرژی پرتو میکروویو و انتشار حرارت استفاده شد. این حلال سمیت پایین و قابلیت حلالیت بالایی دارد. همچنین ترکیبات کم‌خطرتری نسبت به حلال‌های متانول، n هگزان، ایزوپروپانول و آلکالین ۲- پروپانل ایجاد می‌کند (۱).

همچنین در جدول ۲ اثر میزان حلال در زمان‌های مشابه روی نمونه‌ها، نشان داده شده است. بررسی نشان داد که میزان تجزیه روغن آسکارل با افزایش یافتن مقدار حلال افزایش می‌یابد. نتایج آزمون آماری t-test نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین درصد کاهش PCB_S و افزایش میزان حلال وجود دارد ($P < ۰/۰۵$). به طور کلی انتظار می‌رود که اثر حجم حلال روی کارایی تجزیه تأثیر به سزایی داشته باشد. از آن جایی که مکانیسم عمده تولید رادیکال هیدروکسیل در اثر تجزیه H_2O_2 و Tio_2 می‌تواند باشد، با افزایش مقدار اتانول باید میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یابد. بنابراین موجب افزایش بیشتر کلرزدایی مولکول PCB می‌شود.

www.mui.ac.ir

بالاخره در جدول ۲ میزان درصد تجزیه PCBها در روغن بر حسب به کارگیری غلظت‌های مختلف H_2O_2 و Tio_2 با توجه به کونجنرهای مختلف نشان داده شده است. همان طور که انتظار می‌رود، میزان تجزیه PCBها با افزایش غلظت H_2O_2 و Tio_2 افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند ناشی از تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل باشد (۱۶، ۱۴). بنابراین تابش به تنهایی نمی‌تواند روش مؤثری برای تجزیه PCBها باشد. نتایج آزمون‌های آماری t-test نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین درصد کاهش PBC_S و افزایش میزان پراکسید هیدروژن وجود دارد ($P < ۰/۰۵$).

برخی از مطالعه‌ها نشان دادند که کارایی تجزیه مولکول‌های PCB با پرتو MW، با اضافه نمودن H_2O_2 و Tio_2 افزایش می‌یابد. وقتی جهت تسریع در روند واکنش H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده و Tio_2 به عنوان کاتالیست اضافه می‌شود، مکانیسم اکسیداسیون شروع می‌شود. پراکسید هیدروژن و دی‌اکسید تیتانیوم به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می‌شوند و مکانیسم عمده تجزیه مولکول‌های PCB با رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از اکسیداسیون پیشرفته ادامه می‌یابد. رادیکال هیدروکسیل، اکسیدکننده قوی، واکنشی و غیرانتخابی است که به مولکول‌های PCB حمله‌ور می‌شود و می‌تواند منجر به اکسیداسیون ترکیب آلی و تجزیه آن‌ها به دی‌اکسیدکربن، آب و یون‌های معدنی شود (۱۷، ۱۰). میزان پراکسید هیدروژن پارامتر خیلی مهمی در کارایی فرایند تجزیه است. بنابراین منطقی است که فرض شود با افزایش میزان H_2O_2 منجر به افزایش غلظت حالت پایا پراکسید هیدروژن شود؛ ولی همیشه این طور رخ نمی‌دهد. پراکسید هیدروژن به عنوان اسکونجر یا بازدارنده قوی نیز می‌تواند عمل کند. بدیهی است که غلظت‌های پراکسید هیدروژن در مقدار کم، افزایش دوز منجر به افزایش میزان تجزیه PCB می‌شود. در غلظت‌های بالاتر، اثر افزایش دوز قابل صرفه نظر کردن است (۱۷، ۱۶، ۱۰).

در جدول ۳ میزان درصد تجزیه PCBS را در روغن آسکارل بر حسب به کارگیری همزمان H_2O_2 به میزان ۱۰ درصد و ۲۰ درصد و به کارگیری نسبت‌های مختلف Tio_2 با توجه به کونجنرهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که انتظار می‌رود، میزان تجزیه PCBها با افزایش نسبت Tio2 افزایش می‌یابد. نتایج آزمون آماری t-test نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین درصد کاهش PCB_S و افزایش میزان Tio_2 در استفاده همزمان از H_2O_2 و Tio_2 وجود دارد ($P < ۰/۰۵$).

نتیجه گیری

نتایج بررسی روی تجزیه ترکیبات PCB در حضور حلال اتانول و اکسیدکننده قوی نظیر H_2O_2 و کاتالیزور Tio_2، منجر به تجزیه یا کاهش میزان PCB در روغن ترانسفورمر با انرژی کمتر و عدم محصولات فرعی سمی شد. در واقع با افزایش مقدار اتانول، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافت و موجب کلرزدایی بیشتر مولکول PCB گردید. همچنین میزان تجزیه PCB با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و ازدیاد نسبت دی‌اکسید تیتانیوم افزایش یافت.

تشکر و قدردانی

تمامی آزمایش‌ها در آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس و بخش آنالیز آن در آزمایشگاه شرکت کیمیا شنگرف پارس همکار پزشک قانونی تهران صورت گرفت. نویسندگان بر خود ملزم می‌دانند از دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس و تمامی کسانی که در این دو مجموعه –به خصوص کارکنان آزمایشگاه– برای انجام پروژه سعی و تلاش فراوان نمودند، تشکر و قدردانی به عمل آورند. این مطالعه با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

References

1. Wong KH, Wong PK. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 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 MA, Perales JA, Sales D, Quiroga JM. 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 Microbiol Ecol 2000; 32(1): 1-15.

6. Agency for Toxic substances and Disease Registry. Toxicological profile for polychlorinated Biphenyls (PCBs). ATSDR, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch [Online]. 2000; Available from: URL: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=142&tid=26/

7. 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.

8. 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.

9. Leaes FL, Daniel AP, Mello GB, Battisti V, Bogusz S, Emanuelli T, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Staphylococcus xylosus in liquid media and meat mixture. Food Chem Toxicol 2006; 44(6): 847-54.

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(9-11): 951-6.

11. Jones DA, Lelyveld TP, Mavrofidis SD, Kingman SW, Miles NJ. Microwave heating applications in environmental engineering: a review. Resources, Conservation and Recycling 2002; 34(2): 75-90.

12. Ahmadi A, Barzegar Alamdari B. Degradation of polychlorinated biphenyl compounds by pd/Fe, Effect of microwave Ray's power. Proceedings 20th conference International power system; 2005 Nov 23-25; Tehran, Iran; 2005. [In Persian].

13. Appleton TJ, Colder RI, Kingman SW, Lowndes IS, Read AG. Microwave technology for energy-efficient processing of waste. Applied Energy 2005; 81(1): 85-113.

14. Koller G, Moder 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(4-5): 473-8.

16. Hatakeda K, Ikushima Y, Sato O, Aizawa T, Saito N. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide. Chemical Engineering Science 1999; 54(15-16): 3079-84.

17. Nakagawa S, Shimokawa T. Degradation of halogenated carbons in alkaline alcohol. Radiation Physics and Chemistry 2002; 63(2): 151-6.

www.mui.ac.ir

Decomposition of Transformer Oil (PCB153 and PCB170) Using Microwave Radiation and Combined Tio2/H2O2

Reza Tajik[1], Hassan Asilian Mahabadi[2], Ali Khavanin[3], Ahmad Jonidi Jafari[4], Babak Eshrati[5], Ardalan Soleimanian[6]

Abstract

Background: polychlorinated biphenyls (PCBs) are occupational and environmental pollutants and hazardous organic compounds that have created major environmental and occupational challenges. PCB compounds have different health effects in humans depending on sex, age, route of entry, intensity, and frequency of exposure. This study was conducted to determine the effect of microwave rays, hydrogen peroxide, Tio_2, catalyst and ethanol on the composition of PCBs in order to reduce occupational exposure.

Methods: This was an experimental study carried out in the laboratory of Tarbiat Modares University between May and September 2011. This experiment used a MW oven, Pyrex vessel reactor (250 ml volume), Pyrex tube connector and condensing system. A 900 W domestic MW oven with a fixed frequency of 2450 MHZ was used to provide MW irradiation. Ray powers of 540, 720 and 900 W were used. A hole was pierced in the top portion of the oven and the Pyrex vessel reactor was connected with the Pyrex tube connector. PH and temperature was continuously monitored. The experiments were performed in triplicates and the results are presented as mean concentrations. The PCBs were analyzed by GC-ECD. Then, data were analyzed by SPSS software version16 ، ANOVA with repeated measurements, and t-test, and $P < 0.05$ was significant.

Findings: The mean degradation of total PCBs in terms of microwave ray power of 540, 720 and 900 W was 84.25%, 88.81%, and 95.84% respectively. The mean degradation of total PCBs in terms of ratio of solvent to askarel oil of 1:1, 2:1 and 3:1 was 53.82%, 79.06%, and 94.95% respectively. The mean degradation of total PCBs in terms of lack of usage of H2O2 and usage of 10% and 20% of H2O2was 70.9%, 84.65% and 88.91% respectively. The mean degradation of total PCBs in terms of lack of usage of Tio_2 and usage of 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2 g of Tio2 was 70.9%, 76.53%, 77.32%, 79.10%, and 80.19% respectively. The mean degradation of total PCBs in terms of lack of usage of H2O2/ Tio2 and the simultaneous usage of 10% of H2O2 and 0.05, 0.1, 0.15, and 0.2 g of Tio2 was 70.9%, 89.3%, 91.18%, 92.17%, and 93.16% respectively. The mean degradation of total PCBs in terms of lack of usage of H_2O_2/Tio_2 and simultaneous usage of 20% of H_2O_2 and 0.05, 0.1, 0.15, and 0.2 g of Tio_2 was 70.9, 93.95%, 94.95%, 95.84%, and 97.22% respectively.

Conclusion: The results of these experiments showed that using microwave rays, H_2O_2 oxidant and Tio_2 catalyst lead to an efficient degradation of PCB_S only in the presence of ethanol. Increasing the concentration of ethanol should increase the generation rate of hydroxyl radical, and thus the oxidation and dechlorination of the PCBs. The degradation rate of PCBs increased with increasing of the concentration of H_20_2 and amount of Tio_2.

Keyword: Askarel Oil, Degradation, Ethanol, Microwave Radiation

1- PhD Candidate, Department of Occupational Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2- Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (Corresponding Author) Email: asilia_h@modares.ac.ir
3- Associate Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
4- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
5- Associate Professor, Department of Statistics and Epidemiology, School of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran
6-MSc, Department of Occupational Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran