فصل اول

مقدمه و اهداف

۱-۱. مقدمه

ترکیبات پلی کلرینه بی فنیل (PCB[۱]) از جمله آلاینده های خطرناک محیط زیستی و شغلی هستند که چالش های محیط زیستی و شغلی عمده ای را ایجاد نموده اند [۱ و ۲]. بطور تجاری، این ترکیبات از کلرینه نمودن بی فنیل ها تولید می شوند که مخلوط ایزومرهای چندگانه با درجه متفاوت از کلر هستند. این ترکیبات از دهه ۱۹۳۰ تا دهه ۱۹۹۰ به مقدار زیادی تولید شده اند. بواسطه خواص فیزیکی و شیمیایی عالی شان بطور وسیع در صنعت بکار گرفته شدند. در سالهای ۱۹۷۰-۱۹۳۰، بیش از ٦۰۰ میلیون کیلوگرم PCB به تنهایی در آمریکای شمالی مورد استفاده قرار گرفت که ۱۵/۵ درصد از طریق بکارگیری، دفع و رها شدن اتفاقی آنها وارد محیط شدند[۳]. از آنجایی که ترکیبات PCB مقاومت بالایی نسبت به تجزیه دارند، در خاک و آب برای سال های زیادی باقی می مانند و بواسطه اینکه ترکیبات لیپوفیلیک یا چربی دوست هستند در سلول ها تجمع زیستی می یابند و وارد زنجیره غذایی می شوند[۲].

بواسطه نگرانی های ناشی از اثرات ناخوشایند PCB بر محیط زیست و پایداری آنها، تولید، استفاده و واردات آن در برخی کشورها ممنوع شده است. در آمریکا تولید، پردازش و توزیع PCB تحت قوانین کنترل مواد سمی ممنوع شده است و کاربردهای الکتریکی PCB به مرور قطع شده است. همچنین الزامات سختی برای بکارگیری، ذخیره و دفع آن مشخص گردیده است. اخیرا معاهده شیمیایی آلاینده های آلی پایدار، PCB ها را به عنوان ماده شیمیایی اولویت دار برای حذف تدریجی تا سال ۲۰۲۵ لیست کرده است [۱-٤]. چهار دلیل اصلی که ما را مجبور می کند تا نسبت به دفع

---

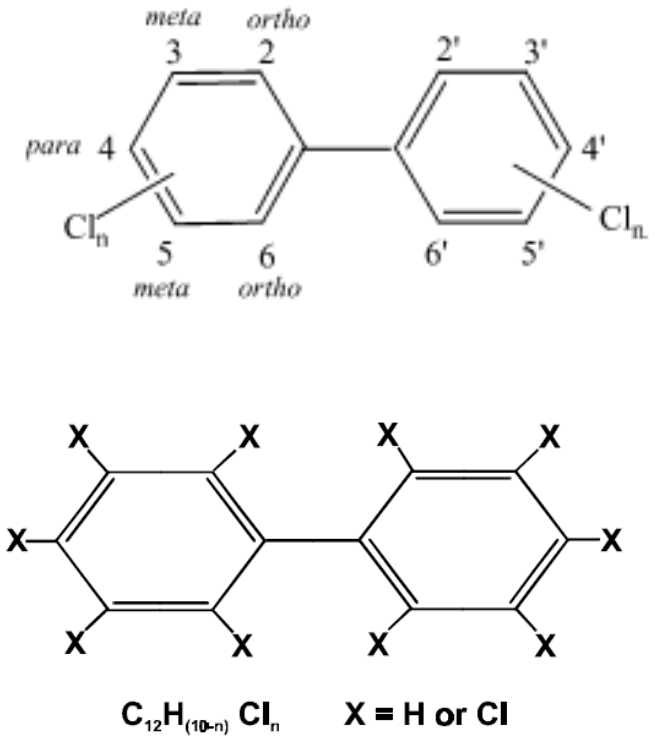
[۱]- Poly Chlroninated Biphenyls

ایمن و جلوگیری از عدم بکارگیری این مواد اقدامات شایسته ای انجام دهیم این است که **اولاً، در این مواد به راحتی تجزیه زیستی رخ نمی دهد، دوماً، این ترکیبات خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند، سوماً پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه پذیری پایین و حلالیت کم در آب دارند و در نهایت اینکه این ترکیبات مشکوک به سرطان هستند**[۱-۸].

پایداری محیطی PCB ها اساسا ناشی از عدم توانایی خاک و محیط آبی برای تجزیه این ترکیب در مقادیر زیاد است. مطالعات تجزیه زیستی PCB نشان می دهد که در صورت تجزیه این ترکیب می تواند به مواد سمی کم خطر یا معدنی تبدیل شود [۱-۸].

۱-۲. خواص PCB

بی فنیل های کلرینه از هسته بی فنیل با ۱ تا ۱۰ اتم کلر با داشتن فرمول $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ می باشند. ساختار اصلی PCB توسط محققان معلوم گشته و در شکل ۱-۱ نشان داده شده است[۳].



شکل ۱-۱. ساختار مولکولی ترکیبات PCB

ساختار PCB مخلوطی از ترکیباتی با وزن مولکولی بین ۱۸۸– ٤٣٧/٧ بسته به تعداد اتم های کلر متصل به حلقه بی فنیل تولید می کند. ترکیبات سمی بین ۵ تا ۱۰ اتم کلر حمل می کنند که بیشتر در وضعیت های پارا و متا قرار دارند، در هر حال، ترکیبات در وضعیت ۳ و٤– ارتو سمیت بیشتری دارند[۳].

خواص هر یک از ترکیبات PCB وابسته به میزان کلر است. PCB های صنعتی مایعات با قابلیت حرکتی بالا، بی رنگ و روغنی شکل با ویسکوزیته بالا هستند. PCB های با کلر کمتر (PCB های مونو، دی، تری و تترا کلردار) تمایل به مایعات روغنی بی رنگ دارند. پنتاکلرو بی فنیل ها روغن های سنگین شبیه عسل هستند. PCB های با بیشترین کلر مواد روغنی و مومی شکل هستند. این ترکیبات بطور ضعیف در آب حل می شوند اما بطور قوی در روغن و چربی حل می شوند. قابلیت حلالیت شان در آب با افزایش درجه کلراسیون کاهش می یابد. مهمترین خواص ترکیبات PCB بی اثر بودن یا خنثی بودن شان است. بطور کل خواص PCB هایی که برای کاربردهای صنعتی ساخته می شوند عبارتند از پایداری حرارتی، بی اثر بودن شیمیایی، عدم اشتعال پذیری، مقاومت الکتریکی بالا یا ثابت دی الکتریک بالا و سمیت حاد پایین[۱–۹]. بطور خلاصه خواص مهم این ترکیبات عبارتند از:

- حالت مایع در دمای اتاق
- چگالی ۱/۱۸۲ kg/L– ۱/٥٦٦
- قابلیت حلالیت کم در آب، به آسانی در حلال های آلی حل می شود.
- نقطه آتش گیری بالا حدود ۱۷۰ تا ۳۸۰ سانتی گراد
- غیر منفجره
- هدایت الکتریکی کم
- هدایت حرارتی خیلی بالا
- مقاوت حرارتی و شیمیایی خیلی بالا (پایداری خیلی بالا)

طبقه بندی ترکیبات PCB بر اساس غلظت PCB در نمونه به شکل وزنی یا PPM صورت می گیرد که عبارتند از [۱۰]:

۱. بیش از PPM ۵۰۰ در نمونه شامل موادی دارای PCB محض تلقی می شود.

۲. بین PPM ۵۰۰ – ۵۰ در نمونه شامل موادی که آلوده به PCB هستند تلقی می شوند.

۳. بین PPM ۵۰ – ۵ در نمونه شامل موادی که بالقوه آلوده به PCB هستند تلقی می شوند.

٤. کمتر از PPM ۵ عدم آلودگی به PCB تلقی می شود.

جدول ۱-۱. برخی از مشخصات ترکیبات PCB [۹]

ردیف	حالت جانشینی کلر	تعداد ایزومرهای ممکن	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	درصد کلر در ترکیب
۱	مونو-	۳	$C_{12}H_9Cl$	۱۸۸/٦۵	۱۸/۷۹
۲	دی-	۱۲	$C_{12}H_8Cl_2$	۲۳۳/۱۰	۳۱/۷۷
۳	تری-	۲٤	$C_{12}H_7Cl_3$	۲۵۷/۵٤	٤۱/۳۰
٤	تترا-	٤۲	$C_{12}H_6Cl_4$	۲۹۱/۹۹	٤۸/٦۵
۵	پنتا-	٤٦	$C_{12}H_5Cl_5$	۳۲٦/٤۳	۵٤/۳۰
٦	هگزا-	٤۲	$C_{12}H_4Cl_6$	۳٦۰/۸۸	۵۸/۹۳
۷	هپتا-	۲٤	$C_{12}H_3Cl_7$	۳۹۵/۳۲	٦۲/۷۷
۸	اکتا-	۱۲	$C_{12}H_2Cl_8$	٤۲۹/۷۷	٦۵/۹۸
۹	نونا-	۳	$C_{12}HCl_9$	٤٦٤/۲۱	٦۸/۷۳
۱۰	دکا-	۱	$C_{12}Cl_{10}$	٤۹۸/٦٦	۷۱/۱۰

۱-۳. استفاده از PCB

برای چندین دهه PCB ها بطور فزاینده ای در صنعت با کاربری های صنعتی مختلف نظیر روغن ترانسفورمر، دی الکتریک در خازن ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، مایعات تجهیزات و مبدل های حرارتی مورد استفاده قرار گرفته بودند. همچنین PCB ها با محدوده وسیعی در روان کننده یا لوبریکنت های توربین ها و پمپ ها، در تشکیل روغن های برش برای تصفیه فلزات و مقادیر مصرف کمتری در پلاستیزرها، مواد پوشش دهنده سطح، چسب ها، آفت کش ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم ها و رنگ ها مورد استفاده قرار می گیرند[۱-۱۰]. به دلایل اجتماعی و اقتصادی مختلف، مقادیر عمده ای از روغن های ترانسفورمرهای آلوده به PCB هنوز مورد استفاده قرار می گیرند و یا در انبارها ذخیره شده اند[۲ و ٤].

۱-٤. منابع مواجهه PCB

منابع مواجهه طبیعی مشخصی برای PCB ها وجود ندارد زیرا بطور مصنوعی یا شیمیایی تولید می شوند. منابع یا محل های عمده انتشار این ترکیبات در محیط کار عبارتند از:

- انتشار و مواجهه بواسطه جابجایی، استفاده و دفع شان
- انتشار و مواجهه بواسطه پاشش های اتفاقی و نشتی در طی حمل و نقل
- انتشار و مواجهه بواسطه نشتی یا حریق محصولات حاوی PCB
- انتشار و مواجهه بواسطه سوختن مواد زائد شهری، زباله سوزهای مواد زائد
- انتشار و مواجهه بواسطه ذخیره، تسهیلات دفع و دفن بهداشتی؛ محل های مواد زائد خطرناک و تسهیلات بازیافت، نشتی از ظروف
- انتشار و مواجهه در طی تعمیر و نگه داری ترانسفورمرهای حاوی PCB
- انتشار و مواجهه بواسطه حوادث، حریق، پاشش یا دفع مواد حاوی PCB
- انتشار و مواجهه از دستگاه های قدیمی و تجهیزات فرسوده الکتریکی

این ترکیبات در طبیعت پایدار هستند و در هوا، آب، خاک و غذا یافت می شوند. PCB بواسطه جابجایی، استفاده و دفع شان؛ پاشش های اتفاقی و نشتی در طی حمل و نقل و از نشتی یا حریق محصولات حاوی PCB ها وارد هوا، آب و خاک می شوند. PCB ها فواصل طولانی را در هوا طی می کنند و می توانند در نواحی دور از آنجایی که انتشار یافته بودند ته نشین شوند. سوختن مواد زائد شهری، زباله سوزهای مواد زائد خطرناک و مواد زائد پزشکی بخش عمده ای از انتشارات PCB ها به هوا است [۵-۱۱].

۱-۵. اثرات بهداشتی و زیست محیطی PCB

رها شدن گسترده این ترکیبات در محیط کار مشکل جدی را از دیدگاه سمیت شغلی و محیطی ایجاد می کند. اثرات سمی وابسته به هیدورفوبوسیتی یا آبگریزی PCB ها است که سبب تجمع زیستی این ترکیبات در بافت چربی می شود[۱۲]. در کل، PCB به سرعت در محیط تجزیه یا تجزیه زیستی نمی شود و این یکی از دلایل عمده آلایندگی PCB در محیط است که آن را در گروه ترکیات آلی پایدار را POPs[1] قرار داده است[۱۳]. PCB اثرات بهداشتی و زیست محیطی متوسط دارند. نمونه های تیمار شده حیوانات نشان داد که محدوده LD^{2}_{50} محدوده ای از ۰/۵ گرم بر کیلوگرم تا ۱۱/۳ گرم بر کیلوگرم وزن بدن است. بیشتر اثرات ناشی از مواجهه تکراری و مزمن است. PCB از طریق پوستی، استنشاقی و گوارشی جذب انسان و حیوان می شود. وقتی که وارد بدن شدند از طریق جریان خون به کبد، ماهیچه های مختلف و بافت چربی انتقال و تجمع می یابند. تحقیقات نشان می دهد که PCB سبب انواع مختلفی اثرات بهداشتی بسته به راه ورود مواجهه، سن، جنس و سطحی از بدن است که PCB در آنجا متمرکز شده است، می شوند. مطالعات حیوانی نشان می دهد شواهد مستدل و قطعی وجود دارد که PCB سرطانزا است. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، PCB را به عنوان ماده احتمالی سرطانزای انسانی طبقه بندی کرده است[۱٤]. مطابق با بررسی های آژانس بین

[1] - Persistance Organic Pollutants
[2] - Lethal Dose $_{50}$

المللی تحقیقات روی سرطان، PCB ها در حیوانات سرطان ایجاد می نمایند و در طبقه بندی گروه سرطانزایی در گروه 2A یا گروه سرطانزایی احتمالی برای انسان قرار دارند[۱۵ و ۱۶] .

۱-۵-۱. اثرات مواجهه با PCBs

دو نوع اثرات مواجهه با PCBs در انسان مشاهده می شود که عبارتند از:

۱- مواجهه حاد: ترکیبات پلی کلرینه بی فنیل سمیت حاد کمی دارند اما بواسطه اینکه در محیط و در بافت های حیوانی و انسانی تجمع می یابند می توانند موجب سمیت های حاد یا سمیت های مزمن یا تاخیری می شوند. برخی از اثرات مواجهه حاد در جدول ۱-۲ و ۱-۳ نشان داده شده است.

۲- مواجهه مزمن: مواجه های مزمن در اماکن شغلی و صنعتی و جذب از طریق رژیم غذایی رخ می دهد.

جدول ۱-۲. اثرات و ماهیت مواجهه های حاد با ترکیبات PCB [۹]

ردیف	اثرات	ماهیت اثرات
۱	**اثرات پوستی**	o در انسان سبب اثرات پوستی نظیر کلرآکنه می شود. o سبب جوش های اریتمایی ساده همراه با خارش می شود. o سبب درماتیت تماسی اکزماتئوس آلرژیک حاد می شود o احساس سوختگی و ادم o کلفت شدن پوست و رنگین شدن فزاینده پوست و ناخن ها o آبریزش چشمی فزاینده o ایجاد پیازهای مو متمایز از بقیه پیازهای مو

ادامه جدول ۱-۲....

ردیف	اثرات	ماهیت اثرات
۲	**اثرات کبدی**	در اشخاصی با سمیت سیستمیک، علائم و نشانه های معمول عبارتند از: o یرقان (رنگین شدن زردگونه پوست، غشاهای موکوسی و یا صلبیه چشم ناشی از رسوب بیلی روبین) o ادم (تجمع فزاینده غیرطبیعی مایع مائی در بافت پیوندی) o دردهای شکمی
۳	**اثرات نورولوژیکی**	سردرد، سرگیجه، افسردگی، حالت عصبی و ناآرامی
٤	**اثرات معدی- روده ای**	دردهای شدید شکمی، تهوع، استفراغ و اسهال
۵	**اثرات ناشی از سمیت مشتقات PCBs**	دی بنزو- پی- دیوکسین و دی بنزوفوران پلی کلرینه می تواند در هنگام تولید روغن های PCB ایجاد شود. علائم و اثرات بهداشتی مواجهه با چنین مشتقاتی ممکن است شامل موارد زیر باشد: o کاهش لمفوئید، تحلیل و کوچک شدن تیموس o آسیب های کبدی، هموراژی و کلرآکنه

جدول ۱-۳. اطلاعات موجود در زمینه اثرات ترکیبات PCB [۹]

اثرات انسانی

عوارض مواجهه	عوارض							
	مرگ	حاد	مزمن	ایمونولوژیک	نورلوژیک	باروری	ژنوتوکسیک	سرطان
استنشاقی			■	■	■	■	■	■
گوارشی			■		■	■		
پوستی			■					

ادامه جدول ۱-۳...

اثرات حیوانی

عوارض	عوارض							
مواجهه	مرگ	حاد	مزمن	ایمونولوژیک	نورلوژیک	باروری	ژنوتوکسیک	سرطان
استنشاقی	■							
گوارشی	■	■	■	■	■	■	■	■
پوستی	■			■				■

۱-۵-۲. میزان مواجهه مجاز با PCBs

میزان های مواجهه مجاز با ترکیبات PCB با توجه به نوع سازمان ها و نوع ترکیب PCB و همچنین کاربری خاص از میزان مواجهه مجاز متفاوت می باشد. جدول ۱-٤ مقادیر ضریب سمیت برای برخی از کونجنرهای PCB و جدول ۱-۵ میزان مواجهه مجاز را با توجه به سازمان های مختلف و کاربری های متفاوت نشان می دهد. مقادیر ضریب سمیت معادل برخی از ترکیبات PCB در جدول زیر مشخص شده است:

جدول ۱-٤. مقادیر ضریب سمیت برای برخی از کونجنرهای PCB

ردیف	نوع جانشینی ترکیب PCB	ضریب معادل سمیت	ردیف	نوع جانشینی ترکیب PCB	ضریب معادل سمیت
۱	3,3',4,4'-TetraCB	۰/۰۰۰۵	۸	2,3',4,4',5-PentaCB	۰/۰۰۰۱
۲	3,4,4’,5-TetraCB	۰/۰۰۰۱	۹	2',3,4,4',5-PentaCB	۰/۰۰۰۱
۳	3,3',4,4',5-PentaCB	۰/۱	۱۰	2,3,3',4,4',5-HexaCB	۰/۰۰۰۵
٤	,3',4,4',5,5'-HexaCB	۰/۰۱	۱۱	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	۰/۰۰۰۵
۵	,3,3',4,4'-PentaCB	۰/۰۰۰۱	۱۲	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	۰/۰۰۰۰۱
٦	2,3,3',4,4'-PentaCB	۰/۰۰۰۱	۱۳	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	۰/۰۰۰۱
۷	2,3,4,4',5-PentaCB	۰/۰۰۰۵	۱٤	2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	۰/۰۰۰۱

جدول ۱-۵. میزان مواجهه مجاز با ترکیبات PCB

ردیف	سازمان	استاندارد و قوانین
۱	EPA[۱]	o استاندارد برای آب آشامیدنی ppb[۲] ۰/۵ است. o استاندارد برای مصرف ماهی و صدف و یا آشامیدن آب از دریاچه یا رودخانه آلوده به PCB برابر ppt[۳] ۰/۱۷ است. o صنایعی که ۱ پوند یا بیش از آن را وارد محیط زیست کنند باید مرکز ملی پاسخ شرایط اضطراری را آگاه کنند
۲	FDA[٤]	o مواد غذایی برای کودک و نوجوان ppm[٥] ۰/۲ و تخم مرغ ppm ۰/۳ o شیر و محصولات غذایی دیگر ppm ۱/۵ o ماهی و صدف ppm ۲، ماکیان و گوشت قرمز ppm ۳
۳	OSHA[٦]	میزان مواجهه مجاز برای ۸ ساعت کار در روز و ۵ روز هفته تعیین شده است: o روغن های حاوی ٤۲٪ کلر ppb ۱ یا mg/m^3 ۱ o روغن های حاوی ٥٤٪ کلر ppb ۰/۵ یا mg/m^3 ۰/۵
٤	NIOSH[۷]	کارگران نباید هوای حاوی میزان روغن های با درصد ٤۲٪ یا ٥٤٪ کلر را بالاتر از ppt ۱ یا $\mu g/m^3$ ۱ برای ۱۰ ساعت در روز و ٤۰ ساعت در هفته استنشاق کنند. o IDLH[۸] برای روغن های حاوی ٤۲٪ کلر $\mu g/m^3$ ۱۰ o IDLH روغن های حاوی ٥٤٪ کلر $\mu g/m^3$ ۵
۵	ACGIH[۹]	o روغن های حاوی ٤۲٪ کلر ppb ۱ یا mg/m^3 ۱ o روغن های حاوی ٥٤٪ کلر ppb ۰/۵ یا mg/m^3 ۰/۵

[1] - Envioroment Protection Agency
[2] - Parts Per Billion
[3] - Parts Per Trillion
[4] - Food and Drug Adminstration
[5] - parts per million
[6] - Occupational Safety and Health Adminstration
[7] - Nation Institute for Occupational safety and Health
[8] - Immidately Dangrous Life and Health
[9] - American Conference of Govermental Industrial Hygeinits

۱-٦. PCB در ایران

موضوع PCB در ایران بواسطه نبود قوانین و مقررات در زمینه چرخه عمر PCB نظیر استفاده، حمل و نقل، ذخیره و دفع موضوع جدیدی است. نبود این قوانین منجر به عدم اطلاعات درست در زمینه مقدار PCB ها در کشور شده است تا اینکه اولین مطالعات برآورد میزان PCB موجود در ایران توسط سازمان حفاظت محیط زیست انجام گرفته شد.

۱-٦-۱. برآورده اولیه PCB در ایران

در سال ۲۰۰۳، سازمان حفاظت محیط زیست اولین برآورد PCB را در ایران انجام داد. بیشتر داده ها از گزارش های وزارت انرژی (سازمان توانیر) بدست آمد. جدول ۱-٦ برآورد اولیه میزان آلودگی به ترکیبات PCB را نشان می دهد.

جدول ۱-٦. برآورد اولیه میزان PCB در کشور [۱۱]

وزارت یا سازمان	PCB (تن)	روغن آلوده به PCB (تن)	تجهیزات آلوده به PCB (تعداد)	PCB مورد استفاده (تن)	تجهیزات حاوی PCB (دستگاه)
برق و انرژی	۲۰۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	٦۰۰	۱۰۰۰
صنایع و معادن	۲۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۲۰۰
نفت	۱۵۰	۱۵۰	۳۰۰	۱۵۰	۲۰۰
دفاع	۱۰۰	۱۰۰	۲۵۰	۱۰۰	۱۰۰
بخش های خصوصی	۱۰۰	۱۰۰	۲۵۰	۱۰۰	۱۰۰
کل	۷۵۰	۱۵۵۰	۳۳۰۰	۱۱۵۰	۱٦۰۰

در این برآورد فقط بخشی از PCB های ممکن توسط تیم ۸ نفره شناسایی شد. اعضای تیم نماینده وزارتخانه های زیر بودند:

۱. وزرات انرژی
۲. وزارت صنایع و معادن
۳. وزارت نفت
٤. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
٥. سازمان حفاظت محیط زیست
٦. وزارت دفاع
۷. بخش های خصوصی

تیم بررسی کننده با تماس با سازمان ها از طریق پرسشنامه و بازدید از سایت به جمع آوری اطلاعات پرداختند. همچنین در برخی نقاط کشور کیت های تشخیصی در سایت ها انتخابی برای شناسایی PCB انجام گرفت. تسهیلاتی که در آنها شناسایی ترکیبات PCB انجام گرفت عبارتند از تجهیزات الکتریکی، تسهیلات صنعتی، شرکت های بزرگ ساخت، شرکت های کشتی سازی، شرکت خدمات برق، شرکت های مدیریت مواد زائد، کارخانه های تولیدی، صنایع ریخته گری، صنایع ماشین سازی، شیمیایی و پتروشیمی، صنایع غذایی، مجتمع های کشت و صنعت کشاورزی، راه آهن، صنایع معدنی، تاسیسات نظامی، کارگاه های تعمیر و نگهداری ترانسفورمرها. نتایج بررسی در جدول ۱-۷ خلاصه شده است.

جدول ۱-۷. یافته های PCB در تاسیسات بررسی شده [۱۱]

نام واحد برق	تعداد نمونه ها				حجم های زیر ۵۰ ppm	حجم در لیتر بالای ۵۰ ppm	کل حجم بر حسب لیتر
	کمتر از ۵۰ ppm	بیشتر از ۵۰ ppm	بیشتر از ۲۰۰۰ ppm	مقدار حجمی بر لیتر بیش از ۲۰۰۰ ppm			
ارومیه	٦	–	–	–	۱۵۹۸٤	–	۱۵۹۸٤
خوی	٤	۳	–	–	۹۱۲٦٤	۱۳۵٦۲	۱۰٤۸۲٦
اراک- شازند	۱۰	–	–	–	٤٦۷٤۵۵	–	٤٦۷٤۵۵
گیلان	۲۷	–	–	–	٤۹۸۱۱۵	–	٤۹۸۱۱۵
منتظر قائم	۳۸	–	–	–	–	–	–
شهید فیروزی	٦	٦	–	–	۱۰۵۲۸	۸٦٦۱	۱۹۱۸۹
شهید رجایی	۹۰	–	–	–	٤۰٦۱۸٤۹۸٦	–	٤۰٦۱۸٤۹۸٦
بیستون	۱۹	۱	–	–	۱٤۵۸٤۲	٦۹۲۸٤	۲۱۵۱۲٦
توس	٤٦	–	–	–	۲۳۳۷۹۲	–	۲۳۳۷۹۲
تبریز	۲۲	۱۳	–	–	۲٤۱۱۵۰	٤٤۵۵٦۰	۲۸۵۷۱۰
بعثت	٦	۲	–	–	۱۲٦٤٤۰	۲۸۲	۱۲٦۷۲۲
ری	٤۹	۱۰	۳	۳۰۲۰	٤٦۱۹۵	۷۷۷۵	۵٦۹۹۰
لوشان	۲۱	۲	–	–	۲۲٤٤۵۷	۲٤۹٤	۲۲٦۹۵۱
ایرانشهر	۵	–	–	–	۹۳٤۹۸	–	۹۳٤۹۸
هرمزگان	۱۲	۱	–	–	۱۱۵۹٤	۱۲٤۷	۱۳۲۰۱
مشهد	۱٤	۳	–	–	۱٤۲۵۰۰	۱۸۳۹۰	۱٦۰۸۹۰
زرگان	۷	–	–	–	۱۹۵۹۰۰	–	۱۹۵۹۰۰

ادامه جدول ۱-۶.....

تعمیر فارس	۱۷۷	۱۳	–	–	–	۱۰۶۷۱۳	–
دزدام	۷	۱	–	–	۳۳۱۱۰۰	٤۷۳۰۰	۳۷۸٤۰۰
تنش ترانسفر	۳۹	۱	–	–	٤۷٦۳۰۰	۹۰۰۰	٤۸۷٥۳۰۰
برق غرب	٥٤	–	–	–	۹۱۱٦٥٥	–	۹۱۱٦٥٥
اداره فنی تهران	۱٦	۳	–	–	٥۳۹٦۱۰	۱۱۹۸٦۱	٦٥۹٤۷۱
برق گیلان	۷٥	۱۷	–	–	۲٦۳۲۰٤	۳٤۲۹	۲٦٦٦۷۳
برق کرمان	۱۰	۳	–	–	۲۳٥۳٤۰	۳۷۷٦۱	۲۷۳۱۰۱
برق غرب	۲٦	–	–	–	٤۹۳۳۰۰	–	٤۹۳۳۰۰
برق غرب	۷۱	–	–	–	۲۰۰۳۸٦۰۰	–	۲۰۰۳۸٦۰۰
برق غرب	۱٤۱	–	–	–	۲٤۹۰٦۲۱	–	۲٤۹۰٦۲۱
برق ناحیه یزد	٤۳	٦	۳	۱٦۹۳	۷۸۸٦٤٦	٥۳۱۳٤	۸٤۳٤۷۳
برق هرمزگان	۳۸	۱	۱	۱۱٥٤۷	۷٥٥۸۲۸	۱۱۳۱٦	۷۷۸٦۹۱
برق کرمان	۷۰	۹	–	–	۱۳۸٥۲٤	۱۲۰۲۹۹	۱٥۰٥۸۲۳
برق گیلان	۷٤	٤	–	–	۹۳۱۷۸٤	۳۳۸۰۰	۹٦٥٥۸٤
برق آذربایجان	۲٥۹	۲۲	۲	۲۰٥	۱۳۸۸۳۳۰۳۰٥	٦٥۷٤۹	۱۳۸۸۳۹٦۲٥
برق تهران	۲	۱	–	–	۱۸٥	٥٤	۲۳۹
برق آذربایجان	٦۳	۱۳	–	–	٤۷۱۸۸٦	٤۷۰۸٥	٥۱۸۹۷۱
کنگان	۱۲	–	۸	۲٤۲٦	–	–	–
بوشهر	۳	–	۷	۲٥٦٤	–	–	–
هرمزگان	–	–	۳٥	۳۲۹۸۷	–	–	–
اصفهان	–	–	۳۱	۳۰۹۸۸	–	–	–
منتظر قائم	–	–	٦	۳۲٤۳	–	–	–
ری	–	–	–	٤۸۰	–	–	–

ادامه جدول ۱-۶.....

قائن	–	–	–	٦٠٠	–	–	–
شیروان	–	–	–	٨٠٠	–	–	–
زرگان	–	–	–	١٠٠٠	–	–	–
کل	**١٦٠١**	**١٣٧**	**٩٦**	**٩١٥٥٣**	**١٨٢٥٩٢٦٩٤٨**	**١٢٢٢٧٩٦**	**١٨٢٧٩٠٥٤٩٦**

۱-٦-۲. نتایج برنامه PCB

در کل، داده های حاصله از منابع مختلف کل PCB های موجود کشور موجود نیست. بنابراین تنها بخشی از PCB های موجود برآورد شده است. لذا مقادیر قابل ملاحظه ای PCB در کشور وجود دارد. جدول ۱-۸ برآورد PCB ها را در وزارتخانه ها و بخش های صنعتی نشان می دهد.

جدول ۱-۸. برآورد PCB ها در وزارتخانه ها و بخش های صنعتی [۱۱]

وزارتخانه یا صنعت	تعداد تجهیزات PCB خالص	PCB های خالص مورد استفاده (تن)	وزن تجهیزات PCB (تن)	تعداد تجهیزات آلوده به PCB	روغن آلوده به PCB (تن)		وزن تجهیزات حاوی PCB (تن)
					بیش از ppm ۵۰ و کمتر از ۲۰۰۰ ppm	بیش از ppm ۲۰۰۰	
برق و انرژی	٦٢٠٠	١٢٠٠	٤٢٠٠	٢٠٠٠	١٥٣٠	١٢٠	٧٠٠٠
نفت	٥٠٠	٣٠٠	١٠٥٠	٤٠٠	٢٠٠	٢٠٠	١٢٠٠
دفاع	١٠٠٠	٢٠٠	٧٠٠	٤٠٠	٣٠٠	٣٠٠	٧٠٠
صنایع و معادن	٢٠٠٠	٤٠٠	١٤٠٠	٢٠٠	٤٠٠	٤٠٠	١٤٠٠
دیگر	٥٠٠	٢٠٠	٧٠٠	٢٠٠	٢٠٠	٢٠٠	٧٠٠
کل	**١٠٢٠٠**	**٢٣٠٠**	**٨٠٥٠**	**٣٢٠٠**	**٢٦٣٠**	**١٢٢٠**	**١١٠٠٠**

برخی از مشکلات شناسایی شده در طی بررسی عبارت بود از:

۱. نبود پوشش قانونی مناسب برای PCB ها. این موضوع منجر به مشکلاتی در شناسایی مقادیر PCB در کشور، واردات انجام گرفته و موقعیت های خطرناک در بکارگیری، ذخیره، نقل و انتقال و دفع شد.

۲. ناآگاهی عموم و کارگران درباره PCB و مخاطرات آن. این موضوع منجر به مواجهه در طی تعمیر و نگهداری، ذخیره و دفع می شود.

۳. نبود تجهیزات مناسب برای مدیریت PCB شامل شناسایی، موضوعات ایمنی (نگهداری، انبارداری و غیره) و همچنین طرح پاسخ اضطراری

٤. ناآگاهی بازرسان و دست اندرکاران ایمنی و زیست محیطی

٥. عدم دسترسی به روش های دفع ایمن PCB

٦. عدم قطعیت در مقادیر PCB موجود

۷. نبود ظرفیت لازم برای آنالیز PCB در سطح کشور – استان

بطور کل دلایل و ضرورت حذف کلر در روغن آسکارل در کشور و دنیا عبارتند از[۱۰-۱٦]:

- ✓ این ترکیبات جزو یکی از دوازده گروه ترکیبات آلی پایدار قرار دارند.
- ✓ جزو ترکیبات مشکوک به سرطان هستند.
- ✓ به راحتی تجزیه زیستی در آنها رخ نمی دهد.
- ✓ خاصیت تجمع زیستی بالایی در بافت چربی دارند
- ✓ پایداری بالایی در محیط به لحاظ تجزیه پذیری پایین، حلالیت کم و آبگریزی بالایی دارند
- ✓ هم اکنون امحای ترکیبات پلی کلرینه بی فنیل به عنوان یکی از چالش های محیط زیستی کشور است و در این زمینه هزینه های فزاینده ای برای امحای آن در حال صرف است.
- ✓ مواجهه با این ترکیبات در محیط های صنعتی دور از انتظار نیست.

✓ با توجه به پروتکل منع استفاده از این مواد، یکی از موضوعات اساسی حذف و امحای ایمن این ترکیبات است.

۱-۸. فرضیه ها

- اتانل و ایزواکتان بواسطه اهداکنندگی خوب الکترون و حلالیت بطور محسوسی (۹۰٪ بـه بالا) فرایند فوتولیز آسکارل را تسریع می نمایند.
- استفاده از H_2O_2 بطور محسوسی (۹۰٪ به بالا) فرایند تجزیه آسکارل را تسریع می نماید.

۱-۹. اهداف

۱-۹-۱. هدف کلی

- تجزیه روغن آسکارل با روش فوتولیز با استفاده از اتانل و ایزواکتان

۱-۹-۲. اهداف اختصاصی

- تعیین اثر اکسیدکننده قوی H_2O_2 روی میزان حذف
- تعیین اثر اتانل بر کارایی میزان حذف
- تعیین اثر ایزواکتان بر کارایی میزان حذف
- تعیین اثربخشی زمان بر کارایی میزان حذف
- تعیین اثر توان پرتو UV بر کارایی میزان حذف

۱-۱۰. روش فوتولیز و کاربرد آن در حذف PCB

هر کدام از روش های حذف قابلیت ها و محدودیت هایی دارند که استفاده از آنها را به عنوان یک روش کارا و موثر متمایز یا محدود می کند. ترکیبات PCB جزو یکی از دوازده ترکیب گروه POPs یا ترکیبات آلی پایدار است. ترکیبات آلی پایدار به واسطه مشخصه های خاص شان نظیر سمیت، پایداری، تجمع زیستی و پراکندگی آنها دور از منبع تولیدشان از دیگر ترکیبات شیمیایی متمایز هستند[۱۷]، لذا سعی می شود تا از تولید، استفاده، حمل و نقل و انبار این گونه ترکیبات محدود شود. همچنین تلاش می شود تا بهترین روش حذف و انهدام برای این ترکیبات مورد استفاده قرار گیرد. در کشور ایران روغن های آسکارل به عنوان بیشترین ترکیبات PCB مورد استفاده در بخش صنعت می باشند لذا مواجهه شغلی و ریخت و پاش های زیست محیطی دور از انتظار نیست و می تواند با توجه به مخاطرات مربوطه شان به عنوان ترکیبات گروه POP به عنوان چالش ها و نگرانی های شغلی و زیست محیطی در این بخش مطرح باشند. به همین دلیل، روش های را باید برای حذف و امحای ایمن این مواد مطالعه، تدوین و اجرا نمود. روش فوتولیز می تواند روش موثر و کارا برای حذف کلر در ترکیبات PCB باشد به شرط آنکه پارامترهای عملیاتی واکنش های فوتولیز به خوبی طراحی شده باشد. در این مطالعه، پارامترهای اساسی از جمله نوع حلال و شدت پرتو روی نمونه های روغن آسکارل بررسی می شود تا بتوان بهینه ترین نقطه حذف را با توجه به پارامترهای عملیاتی تعریف کرد. بطور خلاصه دلایل استفاده از روش فوتولیز عبارتند از:

۱. امکان استفاده تجاری از این روش وجود دارد.
۲. امکان کار بر روی مقادیر زیاد وجود دارد.
۳. عدم استفاده از سوخت.
٤. برای غلظت های کم مناسب است.
۵. روش فوتولیز می تواند روش مبتنی بر دوستدار محیط زیست و کار باشد.
٦. امکان استفاده مجدد از مواد یا خاک های آلوده شده پس از تصفیه وجود دارد.
۷. انتشار آلودگی کم و نادر است.

۸. تقریبا حذف کامل امکان پذیر است لذا مشکل مواد خطرناک پایان می یابد.

۹. روش فوتولیز می تواند روش های کارا و موثر با توجه بهینه نمودن شرایط عملیاتی فرایند حذف باشد.

۱-۱۱. نقش UV در فوتولیز آسکارل

بیشتر فرایند های فوتولیز یا فوتوشیمیایی در طول موج های بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر رخ می دهد که این طول موج ها با توجه به فرکانس، انرژی های متفاوتی دارند. مطالعات نشان می دهد که این طول موج ها، طول موج موثر برای شکستن پیوندهای کربن – کربن، کربن – کلر، کربن – هیدروژن موثر هستند. بطور کل تاثیر تابش UV روی PCB می تواند شامل تجزیه، هالوژن زدایی، سمیت زدایی و معدنی نمودن ترکیب باشد. در حقیقت، فوتولیز شکستن پیوندهای شیمیایی با استفاده از فوتون های کافی است. در فوتولیز ترکیبات PCB تعامل بین پرتو های پر انرژیUV در طول موج ۲۵٤ نانومتر با اتم ها یا مولکول های PCB صورت می گیرد. حاصل این تعامل برانگیختگی یا ارتقاء الکترون از سطح پایدارش با انرژی کمتر به سطح بالاتر صورت می گیرد. بوسیله این فرایند یعنی جذب انرژی، الکترون به اربیتال های اتم PCB منتقل می شود. در نتیجه الکترون در حالت برانگیختگی قادر به انتشار انرژی به شکل امواج الکترومغناطیس است. لذا پرتاب الکترون از مولکول PCB برانگیخته شده به داخل واسطه صورت میگیرد که منجر به تشکیل یون رادیکال PCB می شود.

این واکنش ها گام اول در وقایع فوتوشیمیایی است که پدیده جذب نامیده می شود. حالت پایدار مولکول PCB نماینده مولکولی با ساختار الکترونی با حداقل انرژی است و حالت برانگیخته ساختارهای الکترونی مولکولی با انرژی بالاتر است. مولکول برانگیخته می تواند انرژی اش را از طریق فرایندهای فوتوفیزیکی یا مسیرهای فوتوشیمیایی از دست دهد[۱، ٤-٦، ۸-۹، ۱۸-۳۲].