

۲۳۵۴

دانشگاه تهران  
دانشکده بهداشت

پایان نامه :

برای دریافت درجه فوق لیسانس

علوم بهداشتی (M.S.P.H.)

در رشته مهندسی بهداشتی

موضوع :

نقش کوره های آجرپزی در انتشار فلوراید در هوا

براهنمایی :

استاد ارجمند جناب آقای دکتر منصور غیاث الدین

نگارش :

مینا اموی منسی

سال تحصیلی ۳۶-۲۵۳۵



۲۳۵۴

ضمن سپاس و تشکر از مراجع بید ریغ عموم استاتند محترم دانشکده

بهداشت خاصه :

جناب آقای دکتر منصور غیاث الدین

جناب آقای دکتر کرامت الله ایماندل

جناب آقای دکتر پیرن جانبخش

که در پیشبرد دانش من و سایر دانشجویان دانشکده بهداشت  
مساعی لازم را مبذول داشته اند ، اینک به پاس زحمات آنان رساله ختم  
تحصیل خود را بحضور آنان تقدیم داشته و آرزو دارم این تحقیق مقدمه ای  
برای پژوهش های بیشتر و پدید آمدن راههای مناسبی برای جلوگیری  
از خطرات آلودگی هوا و عوارض آن باشد .

مینامو منسی

۲۳۵۴

فهرست مند رجات

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	۱- پیش گفتار
	۲- اطلاعات پایه :
۲	الف- عنصر اورین ( خواص فیزیکی و شیمیائی )
۹	ب- HF ( " " )
۱۴	۳- منابع تولید فلوراید در هوا
۱۷	۴- اهمیت موضوع مورد تحقیق با بررسی مقالات علمی
۱۷	الف- اثرات نامطلوب فلوراید روی انسان
۲۶	فلوئور و عمل آنزیمها
۲۷	کلیه
۲۹	تیروئید
۳۰	سیستم تنفسی
۳۲	پوست
۳۲	چشم
۳۳	سیستم عصبی
۳۴	قلب و سیستم قلب و عروق
۳۵	استخوان
۳۷	دندان

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴۰	ب- اثرات نامطلوب فلوراید روی حیوانات
۴۲	اثرات حاد
۴۳	اثرات مزمن
۴۵	مسمومیت حیوان بوسیله استنشاق هوای آلوده
۴۹	ج- اثرات فلوراید بر روی رستنی ها
۵۲	فاکتورهای بیولوژیکی
۵۵	تأثیر عوامل مغذی روی حساسیت گیاه
۵۶	اثرات حرارت ، رطوبت و نور روی حساسیت
۵۷	اثر خصوصیت آلوده کننده روی حساسیت
۵۷	۵- تجمع فلوراید در گیاهان
۶۳	۶- تجمع و توزیع عضوی فلوراید در رزنجیر بیولوژیکی
۶۹	۷- توزیع فلوراید و سرنوشت آن در محیط زیست
۷۱	۸- هدف
۷۳	۹- مشخصات منطقه انتخاب شده جهت نمونه برداری
۸۰	۱- نکات قابل توجه در نمونه برداری
۸۲	بافت حیوان
۸۳	بافت نرم - بافت استخوانی
۸۴	سیالات بدن

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۵	نمونه های آب
۸۵	خاک ها و مواد معدنی
۸۶	هوا
۸۶	۱- روش های نمونه گیری از هوا
۹۰	روش مورد استفاده در نمونه برداری
۹۵	۱۲- استخراج فلوراید از نمونه
۹۵	الف- تقطیر
۹۷	ب- روش دیفرانسیل
۹۷	ج- روش تبادل یون
۹۸	۱۳- روش های مختلف اندازه گیری
۹۹	الف- روش گراویمتری
۹۹	ب- روش آنزیمی
۱۰۰	ج- روش های تیتراسیون
۱۰۱	د- روش های کالریمتری
۱۰۴	ه- روش پتانسیومتری
۱۰۷	۱۴- الکتروکود انتخاب فلوراید
۱۱۳	۱۵- محلول ها و معرف های لازم
۱۱۶	۱۶- آماده کردن نمونه
۱۱۶	۱۷- وسائل مورد نیاز اندازه گیری

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۱۷	۱۸- طریقه اندازه گیری نمونه برداشته شده از هوا
۱۲۲	۱۶- نتایج بدست آمده
۱۳۶	۲۰- استاندارد های تخلیه
۱۳۹	۲۱- بهره گیری از استاندارد ها در توجیه نتایج تحقیق
۱۳۹	الف - اثر روی رستنی ها
۱۴۲	ب- اثر روی حیوانات منطقه
۱۴۴	ج - اثرات احتمالی فلوراید روی ساکنین منطقه محمودآباد
۱۴۶	۲۲- بحث پیرامون دامنه انتشار فلوراید در منطقه محمودآباد ( مشخصات مناطق مورد مطالعه )
۱۴۷	۲۳- انتشار فلوراید ( شعاع پخش )
۱۴۸	۲۴- نحوه مبارزه و جلوگیری از تخنیه فلورئور توسط کوره های فخاری به محیط زیست
۱۵۰	۲۵- خلاصه به فارسی
۱۵۳	۲۶- خلاصه با انگلیسی
۱۵۶	۲۷- منابع و مأخذ

.....

## پیش گفتار

در سال گذشته هنگام مطالعه اثرات آلوده کننده های هوا روی ارگانهای مختلف بدن و اثرات نامطلوب آن روی سلامتی حیوانات و گیاهان و زیانهای اقتصادی متعاقب آن به موضوع جالب توجه نحوه آجرهزی در ایران و نشر مواد آلوده کننده توسط این منبع برخورد و بمنظوری بودن به چگونگی این مسئله، باراهنمائی اساتید محترم گروه بهسازی محیط دانشگاه بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی به بررسی و تعیین مقدار فلوئور منتشر شده توسط کوره های آجرهزی پرداختم و در نتیجه بهتردیدم که پایان نامه خود را موضوع نقش کوره های آجرهزی در انتشار فلوراید در هوا انتخاب کنم .

.....

## فلورین

با داشتن اطلاعاتی از جدول معروف مندلیف (Periodic table)

و مشخص نمودن موقعیت فلورین در این جدول بخوبی می توان خواص و ویژگیهای این عنصر را مشخص نمود .

فلورین فعالترین و الکترونگاتیوترین عناصر میباشد و درصد ستون

هالوژنها ( F-Cl-Br-I ) که همگی دارای هفت الکترون در مدار آخر بوده و ملکول همه آنهاک واتمی است قرار گرفته .

خواص شیمیائی تمام هالوژنها بدون در نظر گرفتن میل ترکیبی آنها

تقریبا مشابه هم بوده و عناصر صدر ستون میتوانند تمام غیر فلزات پالین تو از خود را از ترکیبشان جدا کرده و جانشین آنها شوند . بنابراین فلورین میتواند بر روی بسیاری از ترکیبات اثر کرده و جای عنصر کفر الکترونگاتیو را بگیرد .

فلورین گازی به رنگ زرد روشن ، با چگالی ۱/۱۱ و دانسیته ۱/۶۹

و نقطه جوش ۱۰۸/۱- درجه سانتیگراد در نقطه ذوب ۶/۶-۱۹۱- درجه

سانتیگراد بوده و به علت داشتن فعالیت زیاد بذاتانی باهیدروژن ترکیب و

تولید اسید فلوروژنیک HF میکند . فلورین با هوم دید و گریستال سیلیکون

سلفور ، فلزات کمیابی و تعدادی از مواد آلی نظیر بنزین و الکل اتیلیک



مشمول میشود . ( ۱ ) با هیدروژن مخلوطهایی با انفجار شدید تولید می کند

که بر روی پوست سوختگی های حاد ایجاد کرده که به کندی درمان پذیر است  
اجسامی نظیر چوب و لاستیک و پنبه نسوز وقتی در مقابل جریان فلزات قرار  
قرار گیرند ، شعله ور شده و با آن واکنش می دهند . برای نگهداری آن  
از ظروف مسی و فولادی استفاده میکنند . از ترکیبات مهم و با ارزش آن فلورید

کربنهای باشند که می توان آنها را مشتقاتی از هیدروکربنها دانست که  
در آنها اتمهای فلورید جای اتمهای هیدروژن قرار گرفته اند . ترکیباتی  
مانند هیدروکربنها پلیمریزه شده و از این ترکیبات نظیر تفلن که از پلیمریزه کردن  
 $C_2F_4$  بدست می آید ، استفاده های زیادی در صنایع می شود . برای

بدست آوردن فلورین می توان HF یا NaF را الکترولیز کرد .

فلورین نه تنها از نقطه نظر کیفیت های شیمیایی بلکه از نظر فیزیولوژیکی

برای سلامتی بشر هم حائز اهمیت میباشد . بحالت آزاد در طبیعت یافت

نمی شود ، بلکه به صورت ترکیب به فرمهای ساده و کمپلکس فراوان است .

بعضی از ناخالصی در گیاهان و مواد معدنی مختلف وجود داشته و به صورت

مقادیر بسیار جزئی در گیاهان و در سنگ معدنهای ذغال سنگها و در خاک

رس و خاکهای زمین یافت میشود . در سال ۱۹۵۳ Fleischerl شخصی

نمرد که فلورین هفدهمین عنصر تشکیل دهنده پوسته زمین است. (۲)

مهمترین صخره ها و خاکهای حاوی فلوراید عبارتست از:

Fluorspar یا Fluorite

Apatite

Micas

Honblende

Topaz

Tourmaline

Biotite

Phlogopite

Lepidolitee

Muscovite

که فلورین بیشتر به صورت  $(F_2Ca)$  Fluorspar یا Fluorite

و کربنات یا فلورید مناسف آلومینیم سدیم  $(Na_3AlF_6)$  دیده می شود

میشود. در سنگهای آتش فشانی بصورت ترکیب های مختلفی نظیر فلوروسپار

اسپار  $F_2Ca$  و فلورید آپاتیت  $Ca_3F(PO_4)_3$  دیده میشود.

آنالیز نمونه هایی از سنگهای آذرین ( آتشفشانی ) نشان می دهد.

که حاوی ۳۵۰۰ تا ۲۶۰۰۰ ppm فلوراید است . سبکاز حاوی ۶۸۰۰۰ ppm

و بیوتیت (Biotite) ۳۵۰۰-۹۷۰ ppm و Phlogopite

۳۲۰۰-۳۳۰۰ ppm و Lepidolite ۱۹۰۰-۶۸۰۰۰ ppm

و Muscovite ۱۴۸۰۰-۱۷۰۰ ppm فلوراید می باشد . این اعداد

در سال ۱۹۵۶ توسط Correns بدست آمده است . (۲) توپساز

یک ترکیب معدنی فلوراید با فرمول  $Al_2F_2SiO_4$  است که بطور

تئوری حاوی ۲۱٪ فلوراید است .

Robinson و Edginton در سال ۱۹۴۶ فلوراید

موجود در مقدار زیادی از خاکها را اندازه گرفتند . در اتحاد جماهیر شوروی

مینیم ۳۰ و ماکزیمم ۳۲۰ ppm با متوسط ۲۰۰ ppm از آنالیز ۴۶ نمونه

گزارش شد و در ایالات متحده آمریکا اعداد مینیمم ۱۰ و ماکزیمم ۷۰۷۰ ppm

بامیانگین حسابی ۲۹۰ ppm تعداد نمونه مورد آزمایش ۱۳۷ مورد بوده

است . و از آزمایش ۲۳ نمونه خاک در نیوزلند بوسیله Gemmel

(۱۹۴۶) بین ۶۸ تا ۴۰۰ میانگین حسابی ۲۰۰ ppm بدست آمد . (۲)

ظهور در آب دریا و آبهای آشامیدنی هم یافت می شود . زیر ترکیبات

فلوئور در تمام نقاط دنیا پراکنده هستند و گمان می رود آبها فلوئوریک دارای فلوئور است در همه جا یافت می شود. زیرا آب همچنانکه از روی سنگها و خاکهای مختلف می گذرد نمکهای مختلفی داخل آن می شوند. یکی از این نمکها کلسیم فلوراید است که نسبتا غیر محلول است و آن مقدار جزئی از این نمک که در آب حل می شود بلا فاصله یونیزه شده و فلوئوراید باین ترتیب بصورت یون در آب وجود دارد. (۳) بنابراین مقدار آن در آبهای مختلف متفاوت می باشد و امکان دارد که در آب سبک اصلا فلوئور وجود نداشته باشد در حالیکه آبهای خیلی سخت ممکن است حاوی بیش از ده میلی گرم در لیتر فلوئور باشند. در آب دریا و اقیانوسها مقدار آن ۱ تا ۱/۵ میلی گرم در لیتر است. در مورد منشأ آبهای سطحی که شامل رودخانه ها، دریاچه ها، نهرها و شیرها می باشند، بطور کلی بیش از ۰/۳ ppm فلوئور ندارند، مگر آنکه آلوده به مواد زائد صنعتی و یا فاضلاب شده باشند.

مواد زائد صنعتی مخصوصا مواد زائد ذوب آهن - آلومینوم و مناسبع کوره شیمیائی چنانچه در آب وارد شوند باعث تغییر میزان فلوئور آن آب خواهند شد. آب چشمه ها، چاهها و تانکها که بیشتر برای آشامیدن مصرف می شوند معمولا دارای فلوئور زیادی میباشند. گاهی مقدار ۱۲-۱۰ ppm در

بعضی از چاهها گزارش شده . مخصوصا در آب بعضی از چاهها به علت وجود  
 صخره های فسفاتی فلوئورسپار و کریولیت مقدار فلوئور بالا می باشد . ( ۴ )  
 فلوئور حتی در دندان ، استخوان ، غضروف و خون و شیر حیوانات به مقدار کمی  
 وجود دارد . و در نباتاتی که در نزدیکی کارخانجات توزیع کننده ترکیبات  
 مختلف فلوراید به آسمان قرار دارند زیاد می باشد . همچنین در میوه های  
 درختانی که با محلول حشره کشهای حاوی فلوئور سمپاشی کرده باشند بیشتر  
 است . ( ۳ )

تا سال ۱۹۴۷ فلوراید تنها توسط بعضی از صنایع تولید و مصرف میشد

ولی امروزه ترکیبات بسیاری از آن به صورت های Fluorite و

Sedimentary Phosphate , Cryolite و Fluorospars

در فرایندهای مختلف صنایع مصرف می شود .

در صنایع پلاستیک سازی ، تهیه سرام حشره کش و قارچ کش و تهیه مواد

دارویی و رنگ و حلالهای پایدار و مواد خاموش کننده آتش و در ساخت رزین های

مختلف و در عمل تخمیر الکلی و در تهیه پیل اورانیم ترا فلوراید به ابرانیم

هگزا فلوراید و عنوان اکسید کننده در سوخت موشک به تنهایی یا با

کلرین تری فلوراید ، نیتروژن تری فلوراید و اکسیژن دی فلوراید مصرف میشود . ( ۲ )

فرایندهای مختلف صنایع از قبیل صنایع تولید آلومینیوم - خاک رس و کود های فسفاته و فولاد و غیره بعملت مصرف ترکیبات حاوی فلوراید، آنرا به صورت فرمهای مختلف ذره ای یا گازی درآتمسفر وارد می کنند. ترکیبات معدنی فلورین بیشتر از ترکیبات آلی آن حائز اهمیت بوده و مصرف می شود. مهمترین ترکیبات حاوی فلورین که موجبات آلودگی هوا را فراهم می کنند در جدول زیر

خلاصه شده است: ( ۵ )

ترکیب	حالت فیزیکی	فرمول	حلالیت
هیدروژن فلوراید	گاز - مایع	HF	محلول در آب
سیلیکون تترا فلوراید	گاز - مایع	SiF <sub>4</sub>	"
هیدرو فلئوسیلیسیک اسید	گاز - مایع	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	"
سدیم فلوراید	جامد	NaF	"
سدیم آلومینیوم سیلیکوفلوراید	"	Na <sub>5</sub> Al(SiF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub>	"
سدیم سیلیکوفلوراید	"	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	کمی محلول در آب
آلومینیوم فلوراید	"	AlF <sub>3</sub>	"
فلورواتیت	"	CaFCa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	"
کریولیت	"	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	غیر محلول در آب
فلورواسپارین فلوریت	"	CaF <sub>2</sub>	"

در این میان HF بیش از سایر ترکیبات حاوی فلورین در آلودگی هوا  
 و گذاشتن اثرات نامطلوب روی گیاه - انسان و حیوان حائز اهمیت است .  
 لذا لازم می داند توضیح مختصری دوباره خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیب  
 بمنظور شناسایی بهتر آن داده شود و سپس به بررسی اثرات بهداشتی آن  
 و روشهای اندازه گیری و تعیین مقدار آن در هوا پرداخت .

### HF

تنها گاز سمی حاوی فلورین در اتمسفر ، HF می باشد . فلورین بخاطر  
 فعالیت زیاد به تنهایی در طبیعت یافت نمی شود ، حتی در فرایندهای  
 شیمیایی به مقدار زیاد تولید نمی شود و فلورین گریمنها که در عمل تبرید ( خنک  
 سازی ) استفاده می شوند و به عنوان آلوده کننده آئروسولی شناخته می شوند ،  
 سمی نمی باشند .

ویژگیها و خصوصیات HF در جدول زیر خلاصه شده است :

Table 1. Properties of Anhydrous Hydrogen Fluoride

formula weight	20.006
boiling point at 760 Torr, °C	19.51
melting point, °C	93.37
density	
liquid at 25°C, g/ml	0.9878
vapor, saturated at 25°C, g/liter	3.357
vapor pressure at 25°C, psia	17.8
viscosity at 0°C, cP	0.26
surface tension at boiling point, dyn/cm	8.5
refractive index, $n_D^{25}$	1.1574
critical temperature, °C	188
critical pressure, p-fa	941
critical density, g/ml	0.29