پژوهنده (مجله پژوهشي دانشگاه علوم پزشكي شهيد بهشتي)
سال سيزدهم, شماره ۶ , پي در پي ۶۶ ، صفحات ۴۹۵ تا ۵۰۰
بهمن و اسفند ۱۳۸۷

تاريخ دريافت مقاله ۸۷/۳/۲۰
تاريخ پذيرش مقاله ۸۷/۷/۸

ابداع و اعتبار بخشي يک روش طيف سنجي براي بررسي ذرات ريز هوا برد روغن هاي معدني

دكتر منصور آذري[۱] * ، الهه توكل[۲]، زهرا يزدانخواه[۲]، علي داداش پور [۲]

چكيده

سابقه و هدف: *روغن هاي روان كننده فلز كاري به صورت ذرات بسيار ريز هوا برد در هواي محيط كار تراشكاري ها منتشر و به عنوان آلاينده هاي شيميايي خطرناک براي كارگران مطرح شده است. اين روغن ها به عنوان محرک قوي براي سيستم هاي تنفسي و پوست و سرطان زاي احتمالي طبقه بندي شده اند. با توجه به گسترش ماشين هاي تراشكاري و مواجهه روز افزون كارگران به ذرات بسيار ريز روغن و نبود روش مناسب براي اندازه گيري ميزان تماس، هدف اين مطالعه ابداع و اعتبار بخشي يک روش طيف سنجي در گستره طول موج هاي ماوراء بنفش در نظر گرفته شد.*

مواد و روش ها: *اين مطالعه در دو بخش اكتشافي و اعتبار بخشي انجام گرفت. در مرحله اول ۱۰ ميلي ليتر از روغن معدني روان كننده فلز كاري، از فرآيند صنعتي در ويال هاي شيشه اي تميز جمع آوري و براي تهيه استاندارد هاي مورد نياز در روش آناليز به كار برده شد. روغن جمع آوري شده در ابتدا دو بار توسط سانتريفوژ در دور g ۵۰۰۰ به مدت ۱۰ دقيقه از ذرات معلق پاک سازي و سپس محلول هاي استاندارد روغن با استفاده از حلال پنتان سرد در گستره غلظتي ppm ۲۰۰-۱ آماده سازي شدند. ذرات روغن هوا برد، از منطقه تنفسي كارگران بر روي فيلتر سلولزي نمونه برداري و پس از استخراج توسط حلال پنتان، مقدار آن ها توسط طيف سنج در گستره طول موج هاي ماورا بنفش nm ۳۸۰-۱۹۰ تعيين گرديد. در مرحله دوم، روش آناليز به صورت تجربي براي برقراري قانون بير (آزمون ضريب همبستگي Pearson غلظت نمونه هاي استاندارد و جذب)، تكرار پذيري پاسخ نمونه هاي مشابه و بازيافت نمونه هاي افزوده شده اعتبار بخشي گرديدند.*

يافته ها: *استاندارد هاي روغن هاي روان كننده فلزكاري از دستگاه هاي تراشكاري داراي جذب هاي حداكثر در گستره طول موج هاي nm ۲۰۲-۱۹۰ مي باشند. گستره خطي از محلول هاي استاندارد، در محدوده غلظتي ppm ۲۰۰-۵ مشاهده گرديد. ضريب همبستگي Pearson (r^2) محلول هاي استاندارد سه نوع روغن، در گستره۰/۹۹۹ تا ۰/۹۹۷ مشاهده گرديدند و ضريب تغييرات%CV سه ست نمونه هاي استاندارد در يک روز و سه روز به ترتيب در گستره ۶/۶- ۳/۴% و ۸/۶-۵/۴% اندازه گيري شدند و هم چنين ميزان بازيافت نمونه هاي معلوم به محلول هاي استاندارد در گستره ۵ ± ۹۵ درصد مشاهده شدند. روش ابداعي داراي قابليت تعيين تراكم ذرات هوا برد روغن هواي محيط در گستره غلظتي mg/m^3 ۳/۶۶- ۰/۰۹ مي باشد.*

نتيجه گيري: *روش ابداع شده به مراتب حساس تر از روش هاي معمول ديگر مي باشد و با توجه به نتايج اعتبار بخشي روش به نظر مي رسد مي تواند جايگزين روش هاي پيشين بشود.*

واژگان كليدي: *ابداع روش طيف سنجي ، ذرات ريز هوا برد ، روغن هاي معدني ، اشعه ماوراء بنفش*

۱ * . نويسنده مسؤول: دانشيار، گروه بهداشت حرفه اي ، دانشگاه علوم پزشكي شهيد بهشتي. آدرس براي مكاتبه: تهران ، بزرگراه شهيد چمران ، بلوار دانشجو ، دانشگاه شهيد بهشتي. تلفن: ۱-۲۲۴۳۲۰۴۰ . پست الكترونيک: **mrazari@hotmail.com**
۲ . كارشناس ، گروه بهداشت حرفه اي ، دانشكده بهداشت ، دانشگاه علوم پزشكي شهيد بهشتي

مقدمه

روغن هاي روان كننده ي فلز كاري (Metal Working Fluids) براي فرآيندهاي برش كاري، سايش و نورد فلزات در صنايع مختلف مورد استفاده قرار مي گيرند. كاربرد روغن براي خنک كردن و پيشگيري از تخريب قطعات فلزي و جلوگيري از زنگ زدگي و دور كردن تراشه ها مي باشد و به طور گسترده اي استفاده مي گردد (۱). روغن هاي مذكور از مواد معدني و مصنوعي تشكيل شده اند. عموماً روغن هاي معدني شامل هيدروكربن هاي آليفاتيک (C_{10}-C_{18}) و تركيبات آلي مصنوعي شامل تركيباتي از قبيل آلكيل بنزن، تركيبات حلقوي آروماتيک، استرها، فنول ها، ترپن، اسيدهاي كربوكسيليک مختلف، استرهاي فسفات و اترهاي گليكول مي باشند. افزودني هاي ديگر مانند تري اتانول آمين، دي اتانول آمين، تركيبات نيتروزآمين و مشتقات آلكانول آمين براي ممانعت از خورندگي به روغن ها افزوده مي شود (۲). ساختار روغن هاي روان كننده فلز كاري در فرآيند هاي فلزكاري متفاوت مي باشند (۳) و كارگران در فرآيند فلزكاري در معرض ذرات بسيار ريز هوا برد روغن ها از طريق سيستم تنفسي و همچنين داراي تماس پوستي مي باشند كه ممكن است به سرطان هاي تنفسي و گوارشي دچار شوند. ضمناً حساسيت پوستي و اختلال در عملكرد سيستم ريوي در تماس هاي حاد با انواع مختلف روغن هاي معدني گزارش شده است (۴).

حد مجاز تماس شغلي براي ذرات هوا برد روغن معدني توسط سازمان American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) در ميزان $5\ mg/m^3$ اعلام شده است و لازم به يادآوريست كه از زمان ارايه آن در سال ۱۹۷۲ تاكنون تغيير نكرده است (۵). با توجه به افزايش حجم اطلاعات اپيدميولوژيكي و علمي پيرامون اثرات بالقوه سرطان زايي ذرات هوا برد روغن (۸- ۶)، ACGIH اعلام نموده است كه درحال بررسي كاهش حد مجاز تماس شغلي، از ۵ به ۰/۲ ميلي گرم بر متر مكعب است (۹).

مؤسسه National Institute of Occupational Health and Safety (NIOSH) حد مجاز تماس شغلي براي ذرات روغن هوا برد توراسيک را در ميزان ۰/۴ ميلي گرم بر متر مكعب در اعلام نموده است (۱۰). روش هاي معمول نمونه برداري و آناليز ذرات روغن ريز هوا برد بر اساس روش هاي مصوب NIOSH مي باشد. بر اساس روش NIOSH به شماره ۵۰۲۶، ذرات روغن ريز هوا برد بر روي فيلتر غشايي cellulose mixed cellulose توسط پمپ نمونه بردار جمع آوري و توسط تتراكلريد كربن استخراج مي شود و پس از آن نمونه ها توسط دستگاه طيف سنج مادون قرمز Fourier Transform Infrared Spectrometry آناليز مي شوند. روش ياد شده داراي قابليت آناليز در گستره غلظت ۲/۵ الي ۱۱/۷ ميلي گرم بر متر مكعب براي نمونه هاي هوا با حجم نمونه برداري حداكثر ۵۰۰ ليتر اعتبار بخشي شده است (۱۱). در روش ديگر NIOSH به شماره ۵۵۲۴، ذرات ريز روغن هوا برد بر روي فيلتر جمع آوري شده و آناليز آن بر اساس روش وزن سنجي مي باشد. اين روش در گستره غلظت ۰/۰۵ الي ۲ ميلي گرم بر متر مكعب است ولي نيازمند به نمونه برداري در حجم ۱۰۰۰ ليتر است (۱۲).

روش هاي NIOSH داراي محدوديت هايي در آناليز ذرات روغن هوا برد است و استاندارد پيشنهادي توسط سازمان ACGIH را تحت پوشش قرار نمي دهد. به هر حال با توجه به اين واقعيت كه روغن هاي معدني به كار برده شده داراي ساختار هيدروكربني با پيوند دوگانه، اترها، استرها، فسفات ها، اسيدهاي كربوكسيليک و هيدروكربن هاي حلقوي بوده كه قادر به جذب انرژي تشعشعي در گستره طول موج هاي ماوراء بنفش علاوه بر طول موج هاي مادون قرمز مي باشند (۱۳و۱۴)، هدف اين مطالعه ابداع و اعتبار بخشي يک روش طيف سنجي جديد در گستره طول

موج هاي ماوراء بنفش براي آناليز ذرات هوا برد روغن هاي معدني در نظر گرفته شد.

مواد و روش ها

اين مطالعه با توجه به هدف تحقيق، با دو طراحي انجام گرفت. در مرحله اول تحقيق با طراحي اکتشافي براي ابداع روش و در مرحله بعدي با طراحي تجربي براي اعتبار بخشي روش انجام گرديد.

مواد شيميايي:n-petane (۹۹%) از کمپاني Merck و فيلترهاي غشايي از نوع mixed cellulose ester (MCE) به قطرmm ۳۷ و با قطر منافذ ۰/۸ ميکرون از کمپاني SKC تهيه گرديد.

- *آماده سازي محلول هاي استاندارد*

با توجه به تنوع روغن هاي معدني براي فرآيندهاي مختلف، ۱۰ ميلي ليتر از روغن معدني در ويال شيشه اي تميز جمع آوري شد. قبل از آماده سازي نمونه هاي استاندارد، ذرات احتمالي موجود در روغن ها توسط سانتريفوژ در دو نوبت به مدت ۱۰ دقيقه با سرعت g ۵۰۰۰ گرفته شد و سپس ۱ ميلي ليتر از روغن توسط ترازوي حساس براي محاسبه چگالي آن توزين گرديد. استانداردها با افزودن روغن هاي روان کننده بوسيله پيپت سمپلر در گستره ي حجمي µl۲۰۰-۵ (گستره ي جرميmg۱۷۶-۴/۴ ميلي گرم با دانسيته g/ml ۰/۸۸) از محلول استاندارد مادر ppm ۱۰۰۰۰ به فيلترها اضافه شدند و سپس روغن موجود بر روي فيلتر ها با ml ۱۰ پنتان سرد ($۴^{\circ}C$) استخراج و در دامنه غلظت ppm ۲۰۰-۵ آماده سازي گرديدند.

- *نمونه برداري پيشنهادي از هواي محيط کار*

پمپ نمونه بردار فردي SKC با فيلتر هولدر دهانه باز (open face filter holder) و نصب فيلتر غشايي MCE با قطر mm ۳۷ و قطر منافذ µm ۰/۸ يا فيلتر Poly Vinyl Chloride با قطر منافذ µm ۵ با حجمي در گستره Lit/min ۰/۵-۲/۰ کاليبره گرديد. حجم نمونه برداري در گستره Lit ۱۲۰-۴۸۰ به منظور جلوگيري از بار اضافي بر روي فيلتر توصيه مي گردد. فيلتر نمونه هاي استاندارد، مورد و شاهد با استفاده از انبرک هاي فلزي ضد زنگ، به بالن ژوژه هاي ۱۰ ميلي ليتر منتقل و با پنتان سرد شده ($۴^{\circ}C$) به حجم رسانده شدند. نمونه هاي استخراج شده توسط دستگاه طيف سنج ماوراء بنفش (Cecil CE 2021) کاليبره شده در گستره غلظتي ppm۲۰۰-۵ اندازه گيري گرديدند.

- *اعتبار بخشي روش*

روش ابداع شده با سه سري نمونه از سه نوع روغن معدني دريافت شده از دستگاه هاي تراشکاري بر اساس قانون بير در طيف نگاري (۱۵) با در نظر گرفتن ضريب همبستگي Pearson (ارتباط خطي متغير غلظت با تابع جذب انرژي تشعشعي توسط مولکول هاي ترکيب) و تکرار پذيري نتايج در يک روز و سه روز بر اساس ضريب تغييرات (Coefficient of Variation) و هم چنين باز يافت نمونه هاي روغن در گستره غلظتي ppm۲۰۰-۵ مورد بررسي قرار داده شدند.

يافته ها

محلول هاي سه روغن معدني مختلف در غلظت هاي ppm ۵۰ و در گستره طول موج هاي ηm ۳۸۰ الي۱۹۰ و براي بهترين طول موج جذب اسکن شدند و بهترين طول موج براي سه روغن معدني به ترتيب ۱۹۰، ۱۹۸ و ۲۰۲ نانومتر به دست آورده شدند. رابطه خطي جذب انرژي تشعشعي روغن معدني شماره هاي ۱، ۲ و ۳ در گستره غلظتي ppm ۲۰۰-۵ به ترتيب با فرمول هاي رگراسيون $y=0.4632+0.0213\chi$ ، $y=0.1904+0.0245\chi$ و$y=0.633+0.018\chi$ و با ضرايب همبستگي Pearson به ترتيب ۰/۹۹۷ ، ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۸ مشخص گرديدند (جدول ۱).

جدول ١- استاندارد هاي سه نمونه روغن به صورت نمايش خطي در گستره غلظتي ppm ٢٠٠-٥

شماره روغن MWFs	طول موج ماكزيمم λ_{max} nm	ضريب همبستگي پيرسون r^2	عدد P
١	١٩٠	٠/٩٩٩	<٠/٠٠١
٢	١٩٨	٠/٩٩٧	<٠/٠٠١
٣	٢٠٢	٠/٩٩٨	<٠/٠٠١

با توجه به رابطه خطي غلظت نمونه هاي استاندارد روغن در گستره ppm ٢٠٠-٥ با مقادير جذب انرژي تشعشعي و حجم نمونه برداري ٤٨٠ ليتر، ميزان تراكم ذرات ريز هوا برد روغن در دماي $^{\circ}C$ ٢٠ و فشار mmHg ٧٥٥ معادل mg/m^3 ٠/٠٩-٣/٦٦ مي باشد. تكرارپذيري روش آناليز در غلظت هاي ٥ ، ٥٠ ، ١٠٠ و ٢٠٠ بر حسب ppm در يک روز بين٦/٦-٣/٤ درصد و هم چنين ضريب تغييرات نمونه ها در گستره غلظت هاي ٥ ، ٥٠ ، ١٠٠ و ٢٠٠ برحسب ppm در چند روز متوالي در محدوده ٦/٨-٥/٤ درصد ديده شدند (جدول ٢).

ضمناً در صد بازيافت نمونه هاي روغن در گستره غلظتي ppm ٢٠٠-٥، در محدوده ٥ ± ٩٥ درصد مشاهده گرديدند. حد آشكارسازي براي تمام نمونه هاي روغن در غلظت ppm ١ مشخص گرديد.

جدول ٢- دقت آناليز نمونه هاي استاندارد روغن در يک روز و چند روز متوالي

شماره روغن **MWFs**	غلظت نمونه هاي استاندارد برحسب **ppm**	ضريب تغييرات در چند روز **CV%**	ضريب تغييرات در يک روز **CV%**
١	٥	٦/٥	٥/٨
١	٥٠	٧/٧	٣/٤
١	١٠٠	٥/٤	٤/١
١	٢٠٠	٥/٥	٤/٥
٢	٥	٧/٧	٦/٦
٢	٥٠	٥/٨	٥/٣
٢	١٠٠	٦/١	٤/٩
٢	٢٠٠	٥/٦	٣/٨
٣	٥	٨/٦	٤/٧
٣	٥٠	٦/٥	٥/٥
٣	١٠٠	٧/١	٦/٣
٣	٢٠٠	٤/٧	٥/٢

بحث

روش پيشنهادي در اين مطالعه با توجه ضرايب همبستگي Pearson به دست آمده در اين مطالعه و برقراري قانون بير در طيف سنجي مولكولي (١٤) و نتايج تكرار پذيري نمونه هاي روغن در گستره تراكم ٠/٠٩-٣/٦٦ ميلي گرم بر متر مكعب، اعتبار بخشي گرديد كه به مراتب حساس تر از

روش هـاي ارايـه شـده توسـط سـازمان NIOSH اسـت (۱۱و۱۲) و به طور کامل قابليت اندازه گيري ذرات هـوا بـرد روغـن را درحـد مجـاز تمـاس شـغلي توصـيه شـده توسـط سـازمان هـاي ACGIH و NIOSH بـه ترتيـب در تـراکم هـاي ۰/۲ و ۰/۴ ميلـي گـرم بـر متـر مکعـب را دارد (۹و۱۰). لازم بـه ذکـر اسـت کـه روش مـصوب NIOSH بـه شـماره۵۰۲۶، قابليـت انـدازه گيـري تـراکم ۰/۲ و ۰/۴ ميلي گرم بر متر مکعب را ندارد (۱۱) و روش ديگر NIOSH به شماره ۵۵۲۴ ضمن داشتن قابليت اندازه گيري تراکم هـاي ۰/۲ و ۰/۴ ميلي گرم بر متر مکعب، نيازمند به نمونـه بـرداري ۱۰۰۰ ليتر است که در بيش تر مـوارد، نمونـه بـرداري در ايـن حجم امکان پذير نمي باشد (۱۲). مزيت ديگر روش پيـشنهادي در اين مطالعه، جـايگزيني دسـتگاه طيـف سـنج گـران قيمـت (Fourier Transform Infrared Spectrometry) با طيف سنج ساده در گستره طول موج هاي ماوراء بـنفش و مرئـي (Ultra Violet &Visible Spectrometry) براي آناليز ذرات روغن هاي معدني هوا برد مي باشد. کـاربرد پنتان در اين روش براي استخراج روغن معدني از فيلترهـاي نمونـه بـرداري شـده، نـسبت بـه تتراکلريـد کـربن يـا تري کلرو تري فلئورو اتان در روش هاي پيشنهادي مؤسـسه NIOSH براي پرسنل آزمايشگاه ايمن تر است (۱۶). مزيت ديگر استفاده از پنتان، عدم جذب انرژي تشعشعي در گستره طول موج هاي ماوراء بنفش ηm ۳۸۰-۱۹۰ اسـت و حـلال بسيار خوبي براي روغن هاي معدني مي باشد. ولي بـه دليـل نقطه جوش پنتان در $^{\circ}C$ ۳۷ ، نمونه هاي آمـاده سـازي شـده مي بايست تا موقع آناليـز در يخچـال قرار نگه داري و سريعاً آناليز شوند. دقت و صـحت روش پيـشنهادي، قابـل قيـاس و بهتـر از روش هـاي ارايـه شـده توسـط مؤسـسه NIOSH مي باشـد (۱۱و۱۲) و ضـمناً ارجحيـت روش ارايـه شـده در زمينه حساسيت بـيش تـر بـه لحـاظ قابليـت جـذب انـرژي تشعشعي بيش تر مولکـولي اجـزا ترکيبـات تـشکيل دهنـده روغن هاي معدني در گستره طول مـوج هـاي مـاوراء بـنفش به جاي مادون قرمز به کـار بـرده شـده در روش ارايـه شـده توسط سازمان NIOSH مي باشد (۱۳و۱۴).

پژوهـشگران اخيـرا روش هـاي ارايـه شـده توسـط مؤسـسه NIOSH را نقد نموده اند و روش هاي جديد و پيچيده تـري را براي نمونه برداري و آناليز ذرات روغن هاي هوا بـرد مطـرح کرده اند (۱۷و۱۸). روش هاي جديد پيشنهادي ضمن داشـتن مزيت تشخيص اجزاي روغن معدني، بسيار گران قيمت و آناليز نمونه ها بسيار دشوار مي باشد و از طرفـي تـشخيص افتراقـي اجزاي روغن در استاندارد هاي حد تمـاس شـغلي مـورد نظـر نبوده است و يک استاندارد واحد براي کل اجزا روغـن در نظـر گرفته شده است (۹و۱۰). به طور کلي روش ارايه شده در اين مطالعه بر اساس هزينه کم و حساسيت بيش تر آن مي توانـد بـه عنـوان يـک جـايگزين مناسـب بـراي روش هـاي معمـول سازمان NIOSH در اندازه گيري ذرات هوا بـرد روغـن هـاي معدني مخاطره آميز به کار برده شود.

تشکر و قدرداني

از جناب آقاي مهندس ناصر ولايـي بـه لحـاظ کمـک هـاي بـي دريـغ ايـشان بـراي ويـرايش و ارايـه بهتـر ايـن مقالـه سپاسگزاري مي گردد.

REFERENCES

1. Saori U, Yuko S, Kozo Y. Metal working fluid hand dermatitis. Ind Health 2002; 40: 291-3.
2. Misra SK, Sköld Rolf O. Lubrication studies of aqueous mixtures of inversely soluble components. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2000; 170(2-3):91-106.

3. Kennedy S, Chan-Yeung M, Teschke K, Karlen B. Change in airway responsiveness among apprentices exposed to metal working fluids. Am J Respir Crit Care Med 1999; 159: 87-93.
4. Lee K, Agazadeh F, Hatipharasulu S, Ray TG. Health risk from metal working fluids in machining and grinding operations. Int J Occup Safe Ergon (JOSE) 2003; 9(1):75-95.
5. Bukowski J. Review of respiratory morbidity from exposure to mineral-oil mists. American Conference of Governmental Industrial Hygienists 2004; Cincinnati, Ohio.
6. Ameille J. Work related asthma and respiratory systems among workers exposed to metal working fluids. Am J Ind Med 1995; 27:247-56.
7. Greaves IA, Eisen EA, Smith TJ, Pothier LJ, Kriebel D, Woskie SR, et al. Respiratory health of automobile workers exposed to metal working fluids. Am J Ind Med 1997; 32(5):450-9.
8. Kennedy S.M. et al. Pulmonary responses among automobile workers exposed to aerosols of machining fluids. Am J Ind Med 1989; 15: 627-41.
9. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold Limit Values for chemicals substances and physical agents and biological exposure indices. 2007; Cincinnati, Ohio.
10. NIOSH. What you need to know about metal working fluids. U.S. department of health and human services public health service centers for disease control and prevention national institute for occupational safety and health. DHHS (NIOSH) 1998; Publication No. 98-116.
11. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Oil Mist, Mineral: Method 5026: (NIOSH) 194; Publication No. 94-113.
12. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Metal working fluids (MWFs) all categories. Method: 5524 (NIOSH) 2003; issue 1.
13. Rae CNR. UV-VIS Spectroscopy. New York: Plenum Press. 1967; Chaps 2-6.
14. Bauman RP. Absorption spectroscopy. New York: John Wiley & Sons. 1962; Chaps 6 & 8.
15. Hee Q, Shane S. Hazardous waste analysis. Direct reading instrument methods. Maryland: Government Institute: a division of ABS Group Inc. 1999; Chap 19.
16. Material Safety Data Sheet. Pentane (online), Last updated 1997. Available from: URL:http//www.siri.org/msds/tox/f/q86/q713.html
17. Simpson AL. Comparison of methods for the measurement of mist and vapor from light mineral oil-based metalworking fluids. Appl Occup Environ Hyg 2003; 18(11): 865-76.
18. Simpson AL, Groves JA, Unwin J, Piney M. Mineral oil metal working fluids (MWFs) development of practical criteria for mist sampling. Ann Occup Hyg 2000; 44(3): 165-72.