بررسي هيدروكربورهاي پلي‌آروماتيک (PAH) در فرآيندهاي بازيافت چوب‌هاي تيمارشده با كرئوزوت. بخش دوم: جداسازي هيدروكربورهاي پلي‌آروماتيک حلال‌شويي‌شده از چوب‌هاي تيمارشده فرسوده به روش كروماتوگرافي مايع(HPLC)

علي‌نقي كريمي*[١]، محسن شيخ‌الاسلامي[٢]، سيداحمد ميرشكرايي[٣]، داود پارساپژوه[١]، علي‌اكبر عنايتي[۴]
[١] استاد گروه علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[٢] فارغ التحصيل دوره دكتري، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[٣] استاد دانشگاه پيام نور، ايران
[۴] دانشيار گروه علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
(تاريخ دريافت: ٨۵/٧/١٨، تاريخ تصويب: ٨۶/٣/١)

چكيده

تغييرات غلظت تعدادي از هيدروكربورهاي پلي آروماتيک (PAH) به دست‌آمده از حلال‌شويي خرده چوب‌هاي حاصل از تراورس‌هاي كار كرده‌ي تيمار شده با كرئوزوت در طي زمان به روش كروماتوگرافي مايع بررسي گرديد. غير قطبي بودن و نداشتن تجانس شيميايي اين تركيب‌ها با اجزاء ساختاري چوب موجب نفوذ كمتر اجزاء PAH در ديواره فيبر و تجمع بيشتر در خلل و فرج چوب مي‌شود كه براحتي با استفاده از حلال‌هاي آلي قابل استخراج مي‌باشند. بعضي از تركيبات PAH استخراج شده در مدت زمان ١، ٢، ۴ و٧ ساعت حلال شويي، به روش كروماتوگرافي مايع (HPLC) در مرحله معكوس ستون HPLC شناسايي و تعيين غلظت شدند و تغييرات غلظت آنها بررسي شد. نتايج نشان دادند كه اغلب هيدروكربورهاي پلي آروماتيک بررسي شده به گونه مؤثري در مدت زمان يک ساعت با حلال‌هاي آزمون از خرده چوب‌هاي تيمار شده استخراج مي شوند. زمان‌هاي طولاني تر موجب افزايش قابل توجه استخراج اين تركيب‌ها نمي‌شود.

واژه‌هاي كليدي: كرئوزوت، هيدروكربورهاي پلي آروماتيک، حلال شويي، زمان، كروماتوگرافي مايع با بازدهي آلي

نويسنده مسئول:* تلفن: ٠٢۶١-٢٢۴٩٣١١ فاكس: ٠٢۶١-٢٢۴٩٣١١ Email: karimi@nrf.ut.ac.ir

مقدمه

کرئوزوت را مخلوطي از هيدروکربورهاي آروماتيک (تک‌حلقه و چند حلقه‌اي)، ترکيبات فنولي و ترکيبات آروماتيک هتروسيکلي حاوي نيتروژن، گوگرد و اکسيژن تشکيل مي‌دهد. ۸۵-۷۵ درصد از ترکيبات کرئوزوت مربوط است به هيدروکربورهاي آروماتيک دو يا چند حلقه‌اي (PAH)[1] (۴)که حدود ۴۰-۲۰ درصد از آنها به ۱۶ ترکيب از هيدروکربورهاي پلي آروماتيک نسبت داده مي‌شود که در سازمانهاي حفاظت محيط زيست مانند (EPA)[2] جزو آلوده کننده‌ها مطرح مي باشند(۸). اين ترکيب‌ها از تقطير روغنهاي به دست‌آمده از زغال سنگ در دماهاي بالا ايجاد مي شوند و در چوب‌هاي تيمار شده با کرئوزوت علاوه بر افزايش دوام چوب، عامل ثبات و ماندگاري ساير ترکيب‌هاي سبک و فرار حفاظت کننده چوب مي باشند(۱۰). وجود اين مواد در سازه‌هايي که در معرض آبشويي مي باشند، اهميت بيشتري دارد.

اغلب ترکيبات هيدروکربورهاي پلي آروماتيک حتي در غلظت‌هاي کمتر از $_{PPm}$۱۰۰ قسمت درميليون (ppm) مخاطره آميزند. مثل بنزواپايرن که امروزه مصرف مجاز آن در واحدهاي اشباع چوب به کمتر از ۰/۰۵ درصد وزني چوب محدود مي‌شود (۱).

بعضي از عوامل طبيعي استخراج عبارتند از باران و يا جريان آب، نور، دماي طولاني مدت و هوازدگي که به ترتيب موجب آبشويي، تجزيه شيميايي، تبخير و تصعيد ترکيبات حفاظتي مي شوند. اين عامل‌ها به مرور زمان سبب تغيير غلظت و کاهش ترکيب‌هاي هيدروکربورهاي پلي آروماتيک در چوب‌هاي تيمار شده با کرئوزوت مي شوند (۸). ترکيب‌هاي متنوع کرئوزوت به دليل تفاوت در ميزان دماي تبخير، ميزان قطبي بودن و حل شدگي در حلال‌هاي مختلف، در مواجهه با چنين عواملي تغييرات غلظت بيشتري را در چوب‌هاي تيمار شده‌ايجاد مي نمايند (۶).

استفاده از چوب به عنوان صافي طبيعي آلودگي ترکيبات آلي قابل تبخير (VOCs)[3] مدت‌ها است که مورد آزمون قرار گرفته است (۹). شواهد نشان داده است که تخلخل و ميزان قطبي‌بودن اجزاء ساختاري چوب بر ميزان جذب و دفع ترکيبات PAH تأثير گذارند. اين متغيرها از طريق تغيير بافت چوب يا به وسيله تيمارهاي شيميايي مانند رنگبري و هيدروليز موجب کاهش يا افزايش جذب هيدروکربورهاي پلي آروماتيک مي شوند (۵).

بررسي‌هايي راجع به آبشويي هيدروکربورهاي پلي‌آروماتيک از چوب‌هاي اشباع شده با کرئوزوت انجام شده است (۲و۷). در اين تحقيق ميزان استخراج بعضي از اين ترکيب‌ها از چوب‌هاي اشباع شده، به روش غوطه‌وري در حلال‌هاي آلي و با استفاده از فن کروماتوگرافي بررسي شد. به دليل سرطان زا بودن بعضي از اين ترکيب‌ها، مطرح نمودن اين مسئله در طراحي فرآيندهاي بازيافت داراي اهميت است.

مواد و روش‌ها

اثر حلال‌هاي متانول، متيلن کلرايد و اتر پترول بر مقدار استخراج تعدادي از هيدروکربورهاي پلي آروماتيک در فرآيند استخراج کرئوزوت از چوب‌هاي تيمار شده بررسي گرديد. اين ترکيب‌ها عبارتند از نفتالين، فلوئورن، فنانترن، آنتراسن، پايرن، بنزواآنتراسن و بنزواپايرن.

بدين‌منظور، ۸۰ گرم چيپس چوب اشباع شده با کرئوزوت به ابعاد تقريبي ۴×۱۸×۲۲ ميلي‌متر درون بالني به حجم ۱۰۰۰ ميلي ليتر قرار داده شد و سپس عمل حلال شويي با۷۵۰ ميلي ليتر حلال در حالت جوش و دور هم زن آهسته انجام شد. در فاصله‌هاي زماني يک، دو، چهار و هفت ساعت از فرآيند استخراج تعدادي از چيپس‌هاي چوبي از بالن تقطير بيرون آورده شده ، در شرايط خلأ خشک و سپس آسياب شدند. کرئوزوت موجود در پنج گرم از ذرات عبور يافته از الک آزمايشگاهي نمره ۴۰ و بجاي مانده بر روي الک نمره ۶۰ به مدت چهار ساعت با مخلوط

۱- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

۲- U.S. Environmental Protection Agency

۳-Volatile Organic Compounds

حلال‌هاي تولوئن و متانول به نسبت ٨:٢ (٨) مطابق با استاندارد EN 1014-2 (٣) استخراج گرديد.

٢٠ ميكروليتر از هر محلول را با مخلوط استونيتريل و آب به نسبت (٧٠:٣٠) رقيق نموده و براي جداسازي ناخالصي‌ها از ريزصافي (ميكروفيلتر) عبور داده شد. محلول‌ها را در ظروف ويژه (ويال) جمع آوري و به منظور تعيين غلظت هيدروكربورهاي پلي آروماتيک، در سه مرحله متوالي به دستگاه كروماتوگرافي مايع با ويژگي‌هاي زير تزريق گرديد.

نوع دستگاه:	HPLC; Knauer Technology
نوع ستون:	Eurosfer - 100 C 18
طول	250 mm
قطر	4 mm
مرحله حامل:	Water (%30); Acetonitryle(%70)
سرعت جريان	1 ml/min

پيك‌هاي مربوط به تركيبات نفتالين، فلوئورن، فنانترن، آنتراسن و پايرن با آشكارساز فرابنفش (UV) در طول موج ٢۵۴ نانومتر و پيک‌هاي مربوط به تركيبات بنزوآآنتراسن و بنزوپايرن با آشكارساز فلوئورسانس در طول موج ٣٧٣ نانومتر مطابق با شكل ١ از پيک‌هاي ساير تركيب ها متمايز گرديد.

براي اندازه‌گيري مقادير غلظت، ابتدا با غلظت‌هاي مشخصي از هر تركيب، منحني كاليبراسيوني متناسب با سطح زير پيک تهيه و سپس با استفاده از مقادير سطح پيک هيدروكربورهاي پلي آروماتيک موجود در كرئوزوت استخراج شده و معادله خطي منحني كاليبراسيون، غلظت تركيبات مورد نظر اندازه‌گيري شدند. از غلظت هيدروكربورهاي موجود در محلول‌هاي استخراج شده از خرده چوب‌هاي تيمار شده با كرئوزوت قبل از مرحله حلال شويي، براي محاسبه ميزان خروج هيدروكربورهاي پلي آروماتيک در طي زمان استفاده شد. جدول ١ مقادير غلظت هيدروكربن‌هاي پلي آروماتيک (PAHs) را در مدت زمان طي فرآيند استخراج نشان مي‌دهد.

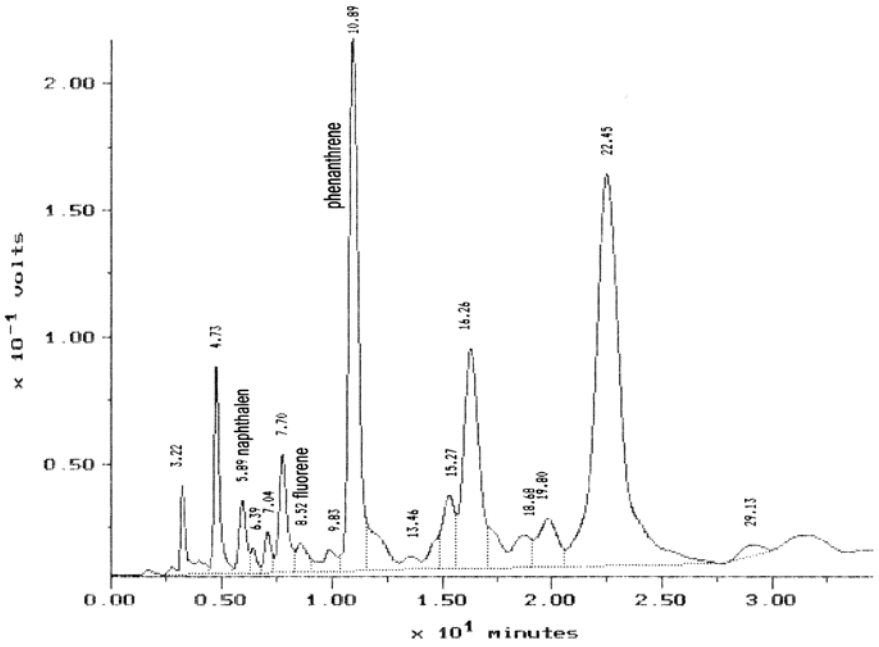
نتايج

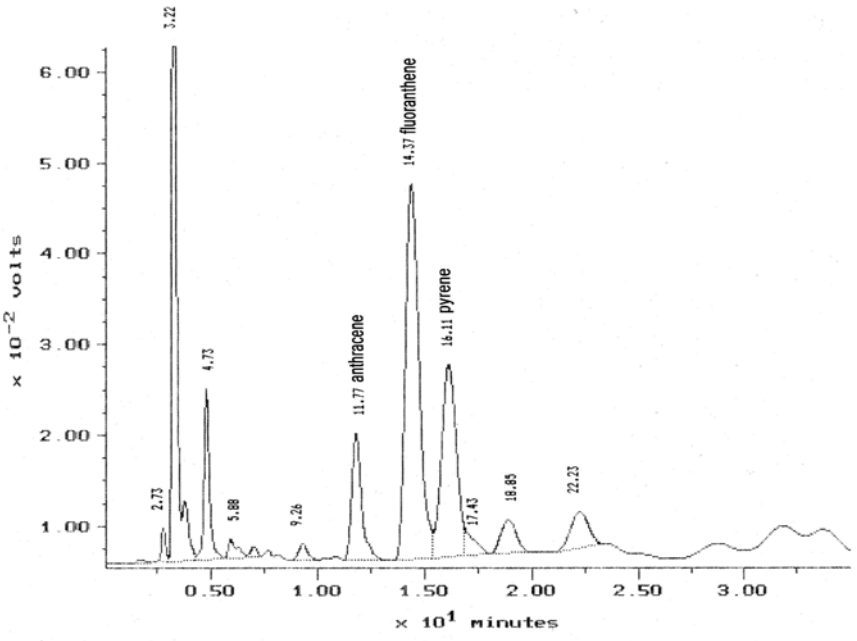
متانول غلظت بيشتري از ميزان تركيبات كرئوزوت را در يک ساعت استخراج مي نمايد و افزايش مدت زمان فرآيند استخراج موجب افزايش كارايي فرآيند نمي‌شود. فقط تركيب پايرن تا رسيدن به بيشترين ميزان استخراج به تدريج حلال شويي مي‌شود. بيشترين مقدار استخراج با متانول مربوط به هيدروكربورهايي با تعداد حلقه بيشتر و كمترين مقدار آن مربوط به نفتالين و آنتراسن است.

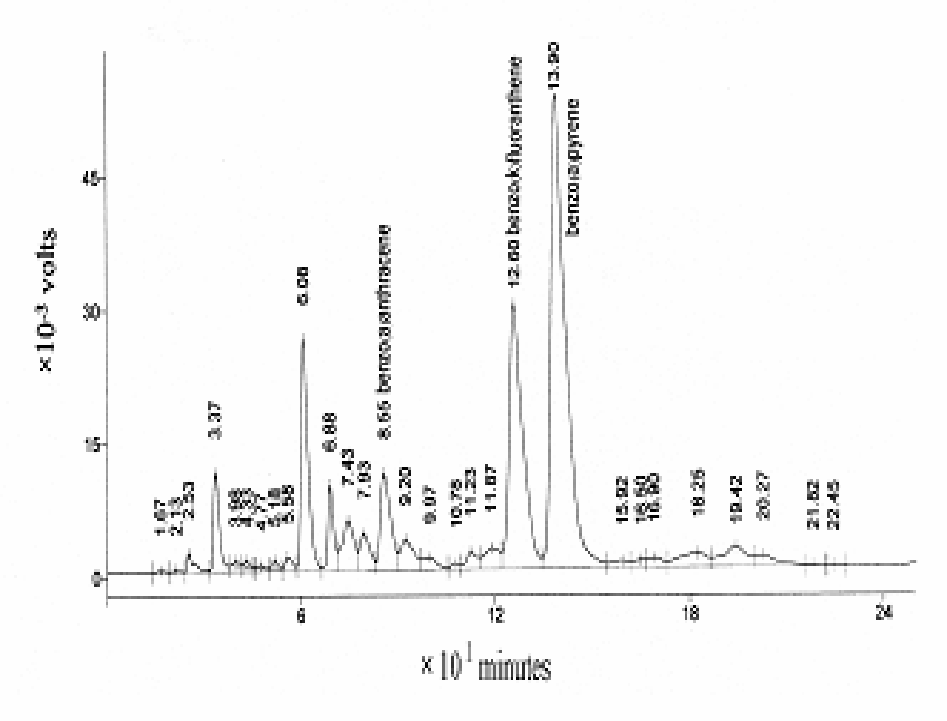
متيلن كلرايد نيز مانند متانول بيشترين بازدهي استخراج هيدروكربورها را در همان ساعت‌هاي اوليه دارد اما با افزايش زمان، خروج تدريجي هيدروكربورها مشاهده مي‌شود. سرعت استخراج نفتالين و فلوئورن در اين مدت بسيار كمتر از ساير تركيبات است.

اترپترول همانند حلال‌هاي ديگر موجب استخراج مؤثر هيدروكربورهاي پلي آروماتيک در مدت زمان يک ساعت مي شود. در مقايسه با ساير تركيبات و حلال‌هاي ديگر، نفتالين و فلوئورن به ميزان كمتري با اين حلال استخراج مي شوند.

با اينكه فنانترن داراي غلظت بيشتري نسبت به تركيب‌هاي ديگر است، با حلال‌ها به طور مؤثرتري نيز حلال شويي مي‌شود. تركيب‌هاي سنگين مولكول مانند بنزوپايرن نسبت به ساير تركيب‌ها با وزن مولكولي پائين مانند نفتالين و فلوئورن، سريع‌تر و به ميزان بيشتري استخراج مي‌شوند (شكل ٣). ماندگاري بيشتر تركيب‌هاي نفتالين، فلوئورن و آنتراسن در چوب مي تواند به دليل قطبي بودن بيشتر و ساختار مولكولي كوچكتر اين تركيب‌ها باشد كه احتمال، نفوذ و انتشار بيشتري را در بين اجزاء ساختاري چوب باعث مي‌شود. نتايج بدست آمده از همه حلال‌ها نشان مي‌دهند كه بجز بعضي از هيدروكربورها، بيش از دو سوم تركيبات PAH در مدت زمان كمتر از يک ساعت از چوب استخراج مي شوند. چنين برداشت مي‌شود كه نفوذ اين گونه تركيب‌ها در ديواره فيبر كمتر است و غلظت بيشتر تركيبات و جريان حجمي حلال‌ها در حفره‌ها و فضاهاي بين سلولي به ويژه در آوندها باعث تسريع و افزايش كارايي فرآيند استخراج شده است.


× 10⁻¹ volts
× 10¹ minutes
3.22
4.73
5.89 naphthalen
6.39
7.04
7.70
8.52 fluorene
9.83
10.89 phenanthrene
13.46
15.27
16.26
18.68
19.80
22.45
29.13


× 10⁻² volts
× 10¹ minutes
2.73
3.22
4.73
5.88
9.26
11.77 anthracene
14.37 fluoranthene
16.11 pyrene
17.43
18.85
22.23



شكل ١- پيک‌هاي هيدروکربورهاي پلي آروماتيک

بحث

امروزه استفاده از چوب‌هاي فرسوده کارکرده تيمار شده با کرئوزوت، به دليل مخاطراتي نگراني‌هايي چون سرطان زا بودن اغلب بعضي از ترکيبات موجود در کرئوزوت مانند مثل بنزوآآنتراسن و بنزواپايرن بدون در نظر گرفتن مسائل زيست محيطي، ممنوع مي‌باشد. بجز نفتالين و فلوئورن، ساير هيدروکربورهاي پلي آروماتيک به ميزان قابل توجهي در مدت زمان کمتر از يک ساعت با حلال‌هاي متانول، متيلن کلرايد و اتر پترول از چوب استخراج مي شوند به‌طوري‌که از اين طريق راه مي‌توان اين گونه ضايعات چوبي را در فرآيندهاي بازيافت به کار برد.

سپاسگزاري

از همکـــاري خـــانم مهنـــدس ايزديـــار در تجزيـــه نمونه‌هاي HPLC تشکر و قدرداني مي‌شود.

جدول ۱- اثر مدت زمان حلال شويي بر تغيير غلظت ترکيبات **PAH** موجود در پنج گرم چوب تيمار شده با کرئوزوت

حلال / PAHs	متانول			متيلن کلراید			اترپترول		
زمان (ساعت) / شرح	۱	۲	۳	۱	۲	۳	۱	۲	۳
نفتالين	*۲۳۴۶			*۴۴۹۹			*۳۵۶۹		
۱	۱۶۰۳	۷۴۳	۳۱/۷	۳۳۹۸	۱۱۰۱	۳۲/۴	۲۱۵۸	۱۴۱۱	۳۹/۵
۲	۱۳۸۶	۹۶۰	۴۰/۹	۲۵۱۳	۱۹۸۶	۴۴/۱	۳۴۶۳	۱۰۶	۲۱
۴	۱۵۳۳	۸۱۳	۳۴/۷	۵۹۸	۳۹۰۱	۸۶/۷	۲۶۱۶	۹۵۳	۲۶/۷
۷	۱۹۶۴	۳۸۲	۱۶/۳	۱۰۹۵	۳۴۰۴	۷۵/۷	۲۳۹۹	۱۱۷۰	۳۲/۸
فلوئورن	*۲۸۵			*۴۴۳			*۵۸۰		
۱	۷۹	۲۰۶	۷۲/۳	۲۶۳	۱۸۰	۴۰/۶	۲۱۷	۳۶۳	۶۲/۶
۲	۸۸	۱۹۷	۶۹/۱	۱۸۳	۲۶۰	۵۸/۷	۳۹۸	۱۸۲	۳۱/۴
۴	۷۱	۲۱۴	۷۵/۱	۱۲۲	۳۲۱	۷۲/۵	۲۶۹	۳۱۱	۵۳/۶
۷	۷۳	۲۱۲	۷۴/۴	۱۴۸	۲۹۵	۶۶/۶	۳۴۰	۲۴۰	۴۱/۴
فنانترن	*۲۷۴۴			*۴۹۲۳			*۵۱۹۷		
۱	۲۹۲	۲۴۵۲	۸۹/۴	۲۲۸	۴۶۹۵	۹۵/۴	۱۸۷	۵۰۱۰	۹۶/۴
۲	۴۰۶	۲۳۳۸	۸۵/۲	۱۴۴	۴۷۷۹	۹۷/۱	۳۶۵	۴۸۳۲	۹۳
۴	۳۰۴	۲۴۴۰	۸۸/۹	۱۵۸	۴۷۶۵	۹۶/۸	۲۹۸	۴۸۹۹	۹۴/۳
۷	۲۹۱	۲۴۵۳	۸۹/۴	۲۳۲	۴۶۹۱	۹۵/۳	۲۸۱	۴۹۱۶	۹۴/۶
آنتراسن	*۳۲۱			*۴۹۷			*۶۱۲		
۱	۱۱۶	۲۰۵	۶۳/۹	۱۴۸	۳۴۹	۷۰/۲	۱۳۹	۴۷۳	۷۷/۳
۲	۱۴۹	۱۷۲	۵۳/۶	۹۰	۴۰۷	۸۱/۹	۲۱۸	۳۹۴	۶۴/۴
۴	۱۱۴	۲۰۷	۶۴/۵	۱۰۴	۳۹۳	۷۹/۱	۱۶۷	۴۴۵	۷۲/۷
۷	۱۳۳	۱۸۸	۵۸/۶	۱۲۳	۳۷۴	۷۵/۳	۱۸۰	۴۳۲	۷۰/۶
پايرن	*۱۲۶			*۱۴۸			*۲۴۱		
۱	۳۲	۹۴	۷۴/۶	۳۷	۱۱۱	۷۵	۲۰	۲۲۱	۹۱/۷
۲	۱۳	۱۱۳	۸۹/۷	۲۰	۱۲۸	۸۶/۵	۳۴	۲۰۷	۸۵/۹
۴	۱۰	۱۱۶	۹۲/۱	۱۵	۱۳۳	۸۹/۹	۳۵	۲۰۶	۸۵/۵
۷	۵	۱۲۱	۹۶/۰	۱۹	۱۲۹	۸۷/۲	۳۹	۲۰۲	۸۳/۸
بنزوآنتراسن	*۱۸۱			*۲۱۰			*۲۴۳		
۱	۴۲	۱۳۹	۷۶/۸	۵۲	۱۵۸	۷۵/۲	۱۷	۲۲۶	۹۳
۲	۵۴	۱۲۷	۷۰/۲	۲۱	۱۸۹	۹۰	۵۱	۱۹۲	۷۹
۴	۴۵	۱۳۶	۷۵/۱	۳۳	۱۷۷	۸۴/۳	۴۳	۲۰۰	۸۲/۳
۷	۵۴	۱۲۷	۷۰/۲	۴۲	۱۶۸	۸۰	۵۶	۱۸۷	۷۷

ادامه جدول ١- اثر مدت زمان حلال شويي بر تغيير غلظت تركيب‌هاي PAHs موجود در پنج گرم چوب تيمار شده با كرئوزوت

حلال / PAHs	متانول			متيلن كلرايد			اترپترول		
زمان (ساعت) / شرح	١	٢	٣	١	٢	٣	١	٢	٣
بنزوا پايرن	*٢٠٣			*٢٠۶			*٣۴٢		
١	٩	١٩۴	٩۵/۶	٢٠	١٨۶	٩٠/٣	٢۶	٣١۶	٩٢/۴
٢	٧	١٩۶	٩۶/۶	١٢	١٩۴	٩۴/٢	۴٧	٢٩۵	٨۶/٣
۴	۵	١٩٨	٩٧/۵	۴	٢٠٢	٩٨/١	٢٩	٣١٣	٩١/۵
٧	١٠	١٩٣	٩۵/١	٢۴	١٨٢	٨٨/۴	٣٢	٣١٠	٩٠/٧

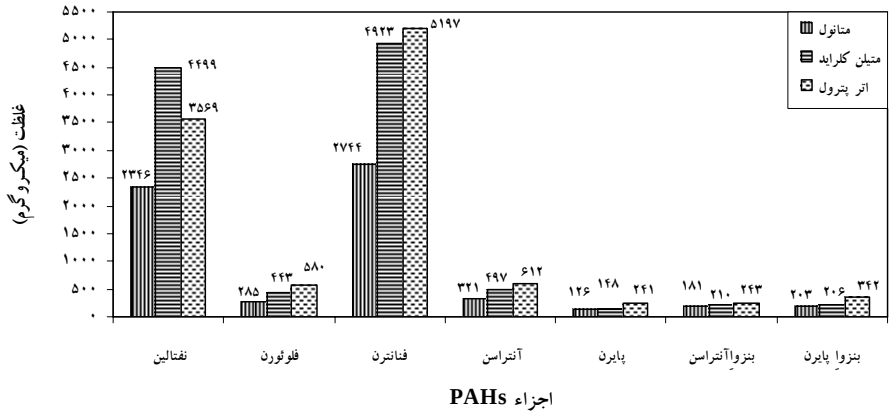
توضيحات:

١- مقدارهيدروكربورهاي باقي مانده درچوب بعد از مدت زمان استخراج (ميكروگرم)

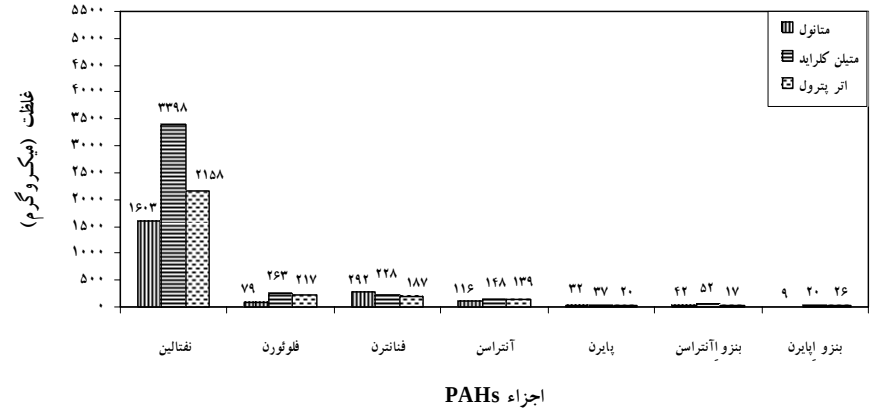
٢- مقدار هيدروكربورهاي خارج شده با حلال (ميكروگرم)

٣- ميزان استخراج (درصد)

*- مقدار تركيب دركرئوزوت اوليه (ميكروگرم)



(الف)



(ب)

شكل ٣- مقايسه مقدار تركيب‌هاي موجود در چوب‌هاي تيمار شده فرسوده كاركرده و نيمدار قبل (الف)
و پس از يک ساعت حلال شويي (ب) با سه نوع حلال

منابع

1- Ankalam E, M Lipp, A Müller, J Van Eijk, M Van Leemput & G Van Steertegem, 1997. Results of collaborative trials concerning the analysis of benzo-a-pyrene in creosote. Fresenius J Anal Chem 357:1076-1080.

2- Becker. L, G Matuschek, D Lenoir & A Kettrup, 2001. Leaching behaviour of wood treated with creosote, Chemosphere (42)301-308.

3- European Standard EN 1014-2, 1995. Wood preservatives, sampling and analysis creosote and creosoted timber.

4- Anonymous, 2002. Help elimination dangerous wood presevatives, Beyond Pesticides/National Coalition Against the Misuse of Pesticides, 2002. 22(1)11-13.

5- Huang L, T B Boving & B Xing, 2006. Sorption of PAHs by aspen wood fibers as affected by chemical alterations. Environ. Sci.Technol. 40(10),3279-3284.

6- Ingram, L.L., Jr. & K Tarlton, 2005. Effect of physical properties of pentachlorophenol and creosote components on vaporization from treated wood: Review of prior data, Forest Prod. J. 55(6):86-89.

7- Kang SM, JJ Morrell, J Simonsen & S Lebow, 2005. Creosote movement from treated wood immersed in fresh water. Forest Prod. J,55(12).

8- Kohler M & T Künniger, 2003. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from creosote railroad ties and their relevance for life cycle assessment. Holz Roh Werkstoff, (61)117-124.

9- Mohseni M & DG Allen, 1998. Biofiltration of mixtures of volatile organic compounds emitted from pulp and paper industries. TAPPI Proceedings, International Environmental Conference & Exhibit 183-193.

10- Richardson B A, 1937. Wood preservation, second edition; Published by E &FN Spon, an imprint of Chapman & Hall.

Study on Poly-aromatic Hydrocarbons (PAH) in Recycling of Creosote-treated Timbers
Part 2: Analysing PAHs, solvent extracted from creosote-treated solid wood using HPLC technique

A. N. Karimi[*1], M. Sheikholeslami[2], A. Mirshokraie[3], D. Parsapajouh[1] and A. A. Enayati[4]
[1] Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran
[2] Ph. D. Graduate, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran
[3] Professor, Payam e Noor University, I. R. Iran
[4] Associate Prof, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I.R. Iran
(Received 10 October 2006, Accepted 22 May 2007)

Abstract
Extraction of poly-aromatic hydrocarbons (PAH) from creosote-treated wood products by methanol, methylene chloride and petroleum ether was studied as a function of various times using liquid chromatography. The non-polarity of polycyclic aromatic hydrocarbons and the lack of chemical consistency between these compounds and wood ingredients are the reasons for the weak penetration of these agents into wood cell walls in which causing Main portion of accumulated compounds in the pores of the treated wood could be easily extracted by the organic solvents. Extracted creosote, after 1, 2, 4 and 7 hours solvent extraction, was analyzed by HPLC technique using reversed phase chromatography and concentration of a number of PAH were determined. The results showed that the main portion of PAH are leached out from waste treated-wood at the first hour of extraction process. Longer extraction time does not considerably enhance PAH extraction.

Keywords: Creosote, PAH, Solvent Extraction, Time, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

* Corresponding author: Tel: 0261-2249311 , Fax: 0261-2249311 ,E-mail: karimi@nrf.ut.ac,ir