

مطالعه عوامل مؤثر بر تعیین تراکم کروم ۶ ظرفیتی در هوا

دکتر فریده گل‌بابایی*^۱؛ مهندس راحله هاشمی^۲؛ دکتر آرام تیرگر^۳؛ دکتر سیدمصطفی حسینی^۴؛

دکتر سید جمال الدین شاه‌طاهری^۱

چکیده

مقدمه: کروم ۶ ظرفیتی در هوا ناپایدار بوده و در طی فرایند نمونه‌برداری، نگره‌داری و استخراج نمونه‌ها، به کروم ۳ ظرفیتی احیا می‌گردد. لذا شایسته است که در ارزیابی میزان مواجهه کارگران با کروم ۶ ظرفیتی، عوامل مؤثر بر تعیین تراکم کروم ۶ ظرفیتی مدنظر قرار گرفته و سهم احتمالی آن‌ها در احیای کروم ۶ ظرفیتی، مشخص گردد. هدف از این مطالعه تعیین اثر برخی عوامل شامل مدت زمان نمونه‌برداری، مدت زمان ماند، شرایط نگره‌داری و نوع فیلتر در تعیین تراکم کروم ۶ ظرفیتی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: برای انجام این مطالعه تجربی (آزمایشگاهی)، تعداد ۱۶۸ نمونه از یک وان آبکاری طراحی شده در مقیاس آزمایشگاهی، تهیه و مراحل نمونه‌برداری، استخراج و آنالیز نمونه‌ها مطابق با روش ۷۶۰۰ NIOSH انجام شد. نمونه‌برداری‌ها به وسیله دو نوع فیلتر PVC و BQFF در سه زمان نمونه‌برداری ۳۰، ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه انجام گرفت و پس از مرحله نمونه‌برداری، نمونه‌ها از نظر زمان ماند در چهار وضعیت مختلف یعنی، صفر (استخراج بلافاصله)، ۳، ۲۴ و ۷۲ ساعت، در دو دمای ۲۵- و ۲۰ و ۴ درجه سانتی‌گراد نگره‌داری شدند. داده‌ها با استفاده از آزمون آماری آنالیز واریانس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش طول مدت نمونه‌برداری از تراکم کروم ۶ ظرفیتی کاسته می‌گردد ($p < 0/001$)، همچنین با افزایش مدت زمان ماند نمونه، تراکم کروم ۶ ظرفیتی کاهش می‌یابد ($p < 0/001$). در فیلترهای BQFF تراکم کروم ۶ ظرفیتی بیشتر از فیلتر PVC می‌باشد ($p < 0/001$)، در حالی که شرایط نگره‌داری نمونه‌ها تأثیری در میزان احیای کروم ۶ ظرفیتی نداشت ($P > 0/01$).

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج این مطالعه می‌توان گفت به دلیل ناپایداری و اسیدی بودن میست کروم ۶ ظرفیتی در هوا، با افزایش طول مدت نمونه‌برداری، کروم ۶ ظرفیتی احیا می‌گردد. همچنین اسیدی بودن محیط فیلتر در زمان نگره‌داری نمونه‌ها و واکنش احتمالی مواد پلیمری و الیگومری داخل فیلترها با کروم ۶ ظرفیتی سبب می‌شود که با افزایش زمان ماند، کروم ۶ ظرفیتی در روی فیلترها احیا شود. به‌طور کلی فیلتر BQFF در زمان‌های نمونه‌برداری کوتاه مدت (۳۰ دقیقه) در مقایسه با فیلتر PVC کارایی بیشتری در جمع‌آوری کروم ۶ ظرفیتی دارد. با توجه به نتایج به‌دست آمده شرایط نگره‌داری نمونه‌ها تأثیری در احیای کروم ۶ ظرفیتی نداشت.

«دریافت: ۱۳۸۶/۲/۲۴ پذیرش: ۱۳۸۷/۴/۹»

کلیدواژه‌ها: کروم ۶ ظرفیتی، فیلتر نمونه‌برداری، مدت زمان نمونه‌برداری، مدت زمان ماند، دمای نگره‌داری.

۱. استاد بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران ۲. کارشناس ارشد گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳. استادیار گروه پزشکی اجتماعی، دانشگاه علوم پزشکی بابل ۴. دانشیار گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

* عهده‌دار مکاتبات: تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت حرفه‌ای، تلفکس: ۸۸۹۵۱۳۹۰ - ۰۲۱

مقدمه

کروم یکی از عناصر پرمصرف صنعتی است که عمدتاً به دو صورت کروم سه و شش ظرفیتی در محیط وجود دارد. در این میان کروم شش ظرفیتی به دلیل ایجاد رادیکال‌های آزاد در سلول‌ها دارای سمیت بالایی بوده و از سوی بسیاری از سازمان‌های معتبر بین‌المللی عامل ایجاد سرطان ریه معرفی شده است (۱). از دیگر عوارض کروم شش ظرفیتی در بدن می‌توان به سوراخ شدن تیغه بینی، آلرژی‌های پوستی و درماتیت، اختلالات معده، کبد، و کلیه اشاره نمود (۱ و ۲). طبق گزارش OSHA در سال ۲۰۰۵ در آمریکا، تقریباً ۲۵۴۷۹ نفر در تماس با کروم شش ظرفیتی در پروسه آبکاری بودند. بنابراین می‌توان صنایع آبکاری را به‌عنوان یکی از منابع عمده نشر کروم شش ظرفیتی معرفی نمود (۳). ذکر این نکته ضروری است که کروم شش ظرفیتی در هوا بسیار ناپایدار بوده و با توجه به مطالعات انجام‌شده توسط شین و همکاران، نیمه عمر کروم شش ظرفیتی ۱۳ ساعت تخمین زده شده است (۴). همچنین شبیه‌سازی کامپیوتری سیکنیور و همکاران در سال ۱۹۹۵ نشان داد که کروم شش ظرفیتی در حضور عوامل احیاکننده به کروم سه ظرفیتی احیا می‌گردد (۵). شین و همکاران احیای کروم شش ظرفیتی را در روی فیلترهای PVC بررسی نموده و به این نتیجه رسیدند که نسبت غلظت کروم شش ظرفیتی به کروم کل در نمونه‌های جمع‌آوری شده از هوا با گذشت مدت‌زمانی پس از تولید میست، افزایش زمان ماند نمونه روی فیلتر کاهش می‌یابد و علت این کاهش را به احیای کروم شش ظرفیتی نسبت داده‌اند (۴). سازمان OSHA و NIOSH فیلترهای

PVC و BQFF را مناسب‌ترین فیلترها برای جمع‌آوری کروم شش ظرفیتی و تعیین تراکم آن در هوا اعلام نمودند (۶ و ۷). کو و همکاران در یک روش ارزیابی آنالیز کروم شش ظرفیتی به این نتیجه رسیدند که عواملی چون دمای محلول استخراج، زمان ماند نمونه روی فیلتر، اسیدیته محلول استخراج و افزودن مواد اکسیدکننده به فیلتر در میزان احیای کروم شش ظرفیتی مؤثر هستند (۸). طبق گزارش آشلی و همکاران و مطالعات انجام‌شده در سازمان OSHA، pH محلول استخراج، روش استخراج، نوع فیلتر و حضور عوامل مداخله‌گر مانند آهن دو ظرفیتی، منگنز و مولیبدن، وانادیم و مس در محیط در تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی مؤثر است (۶ و ۹). در مطالعه‌ای توسط سابتی و همکاران مشخص گردید بین مقدار کروم بازیافت‌شده از فیلتر در زمان ماند ۱۸ ثانیه و ۲ هفته اختلاف معنادار وجود دارد ($P < 0.001$) (۱۰).

بنابراین با توجه به ناپایداری کروم شش ظرفیتی از سویی و مخاطرات جدی این ماده از سوی دیگر، شناسایی عوامل مؤثر بر تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی و سهم احتمالی آن‌ها در احیای کروم شش ظرفیتی از اهمیت بسیاری برخوردار است. این مطالعه با هدف بررسی اثر عواملی چون: مدت زمان نمونه‌برداری، مدت زمان ماند، شرایط نگهداری و نوع فیلتر در تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی به‌منظور تعیین مقدار واقعی مواجهه کارگران با کروم شش ظرفیتی طراحی و به اجرا در آمده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی (آزمایشگاهی) می‌باشد. در این مطالعه تعیین اثر مدت زمان نمونه‌برداری در سه سطح

میست کروم شش ظرفیتی، آماده سازی و تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی، مطابق با روش ۷۶۰۰ NIOSH انجام شد (۷). در این روش نمونه برداری ها به کمک پمپ نمونه برداری فردی (Forum UK 224-PCXR3: SKC, Bland ford) انجام شد و کالیبراسیون پمپها در دبی 2 ± 0.5 به وسیله فلومتر حباب صابون انجام پذیرفت. نمونه برداری های مورد استفاده در این بررسی از نوع روبسته و کلیه نمونه ها در ارتفاع ۵۰ سانتی متری از سطح وان جمع آوری گردید. فاصله هدهای نمونه برداری از یکدیگر با توجه به نتایج مطالعات گذشته، $7/5$ سانتی متر در نظر گرفته شد (۱۱).

فیلترهای مورد استفاده شامل: فیلترهای PVC با قطر ۲۵ میلی متر و قطر منافذ ۵ میکرومتر (OSKC, UK ۲۲۵-۸) و فیلتر BQFF با قطر ۲۵ میلی متر و ضخامت $480 \mu m$ (S&S Grade QF20, Germany) بودند. طول مدت نمونه برداری ها مطابق با اهداف مطالعه ۳۰، ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه بود. پس از انجام مرحله نمونه برداری، ۱۴۴ نمونه در زمان های مانند ۳، ۲۴ و ۷۲ ساعت در ویال های شیشه ای با درپوش پلی تترا فلئورواتیلن (PTFE) و در دو دمای نگهداری ۲۵-۲۰ و ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. تعداد ۲۴ نمونه بلافاصله پس از نمونه برداری تعیین مقدار شدند. استخراج فیلترها به کمک اسید سولفوریک 0.5 طبیعی انجام شد و مقدار جذب پس از تشکیل کمپلکس رنگی ناشی از افزودن معرف با دستگاه اسپکتروفتومتر Fullerton D4640-Beckman ساخت آمریکا در طول موج ۵۴۰ نانومتر قرائت گردید. قبل از هر بار قرائت نمونه با دستگاه اسپکتروفتومتر، منحنی کالیبراسیون مطابق با روش استاندارد NIOSH7600 رسم

(۳۰، ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه)، مدت زمان ماند نمونه ها در چهار سطح (استخراج بلافاصله، ۳، ۲۴ و ۷۲ ساعت)، شرایط نگهداری از نظر دما در دو سطح (۲۵-۲۰ و ۴ درجه سانتی گراد) و نوع فیلتر در دو سطح (فیلترهای PVC، BQFF) به منظور تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی مورد نظر بوده است.

این پژوهش از نظر آماری در کلاس طراحی آزمایش ها قرار دارد، یعنی تعداد تکرار هر یک از آزمایش های مربوطه بعد از اثردهی عوامل مختلف تعیین می گردد. با توجه به مطالعات قبلی مقادیر Δ/δ بین ۴-۶ تغییر می نماید و برای اطمینان آماری ۰/۹۵ و توان آزمون ۸۰ درصد مقدار بهینه تکرار آزمایش ها با توجه به جداول مربوطه و دقت های مذکور ۳ بار تعیین گردید. در این آزمایش، مدت زمان نمونه برداری، نوع فیلتر، زمان ماند نمونه روی فیلتر و شرایط نگهداری نمونه، هر کدام به ترتیب ۳، ۲، ۴ و ۲ سطح دارند (۴۸ آزمایش).

با توجه به این که تعداد تکرار آزمایش ها ۴ بار در نظر گرفته شد، در مجموع ۱۶۸ آزمایش انجام گرفت (به جز وضعیت استخراج بلافاصله نمونه ها که اعمال دمای ۴ درجه سانتی گراد برای آن ها قابل اجرا نبود). روش نمونه گیری به این شکل بود که در هر بار نمونه برداری از بین ۴۲ (۴۸-۶) حالت موجود، ۷ حالت انتخاب و کلیه نمونه برداری ها از هوای بالای یک وان آبکاری موجود در آزمایشگاه بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران صورت پذیرفت. یک نواختی اتمسفر کروم شش ظرفیتی در بالای وان طی مطالعه دیگری به اثبات رسیده است (۱۱). کلیه مراحل نمونه برداری از

بیشترین تراکم در مدت زمان ۳۰ دقیقه ($0/48 \pm 0/0785$) میلی‌گرم در مترمکعب) و کم‌ترین تراکم در مدت زمان ۴۸۰ دقیقه ($0/472 \pm 0/28$ میلی‌گرم در مترمکعب) به‌دست آمده‌است.

در این مطالعه نسبت تراکم کروم شش‌ظرفیتی در زمان‌های مختلف به تراکم مینا (بیشترین تراکم به‌دست آمده در زمان‌های نمونه‌برداری مختلف که در این مطالعه $0/48$ میلی‌گرم در مترمکعب می‌باشد) به‌صورت درصد، با متغیری بنام Y تعیین گردیده است و درصد احیای کروم شش‌ظرفیتی با R نمایش داده شده است ($R=100-Y$).

آنچنان‌که در جدول ۱ مشاهده می‌گردد مقدار Y در زمان نمونه‌برداری ۳۰ دقیقه ۱۰۰ درصد و در زمان‌های نمونه‌برداری ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه به‌ترتیب $68/8$ و $55/8$ درصد می‌باشد. در واقع پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه از زمان نمونه‌برداری، $31/2$ درصد و پس از گذشت ۴۸۰ دقیقه از زمان نمونه‌برداری $44/2$ درصد از کروم شش‌ظرفیتی احیا گردیده است.

گردید و مقدار $R2$ برابر با $0/998$ به‌دست آمد. راندمان بازیافت کروم شش‌ظرفیتی از فیلتر PVC و BQFF به‌ترتیب $94/98 \pm 6/5$ و $97/95 \pm 1/45$ به‌دست آمد. آزمون‌های آماری انجام‌شده در این مطالعه، آزمون آنالیز واریانس چند طرفه می‌باشد (STATA 8.0).

یافته‌ها

با توجه به اثر مشکوک برخی عوامل مرتبط با روش نمونه‌برداری و نگهداری نمونه‌ها بر تعیین تراکم کروم شش‌ظرفیتی، اثر چهار عامل طول مدت نمونه‌برداری، مدت زمان ماند، شرایط نگهداری نمونه از نظر دما و نوع فیلتر مورد بررسی قرار گرفت که در ذیل به ارایه نتایج هریک پرداخته شده است:

۱- مدت زمان نمونه برداری

نتایج مربوط به میانگین تراکم‌های به‌دست آمده در سه زمان نمونه‌برداری ۳۰، ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه در جدول ۱ ارایه گردیده است. آنچنان‌که جدول ۱ نشان می‌دهد، با افزایش طول مدت نمونه‌برداری، تراکم کروم شش‌ظرفیتی کاهش یافته است ($P < 0/001$)، به‌طوری‌که

جدول ۱ - میانگین و انحراف معیار تراکم کروم شش‌ظرفیتی (mg/m^3)، نسبت تراکم کروم شش‌ظرفیتی اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (Y) و درصد احیای کروم شش‌ظرفیتی (R) در مدت زمان‌های مختلف نمونه‌برداری

مدت زمان نمونه‌برداری* (دقیقه)	تراکم Cr^{6+} (تعداد نمونه)	نسبت تراکم Cr^{6+} اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (درصد) (Y)	درصد احیای Cr^{6+} (R)
۳۰	$0/48 \pm 0/078$	۱۰۰	۰
۱۸۰	$0/33 \pm 0/052$	۶۸/۸	۳۱/۲
۴۸۰	$0/28 \pm 0/047$	۵۵/۸	۴۴/۲

۲- مدت زمان ماند نمونه

میانگین تراکم‌های به دست آمده در زمان‌های ماند مختلف در جدول ۲ بیان شده است. مطابق با جدول ۲ با افزایش مدت زمان ماند نمونه، تراکم کروم شش ظرفیتی کاهش یافته است ($P < 0/001$)، به طوری که در استخراج بلافاصله نمونه (زمان ماند صفر) تراکم کروم شش ظرفیتی $0/42 \pm 0/107$ میلی گرم در مترمکعب و در استخراج نمونه‌ها پس از ۷۲ ساعت نگهداری (زمان ماند ۷۲ ساعت)، تراکم کروم شش ظرفیتی $0/32 \pm 0/097$ میلی گرم در متر مکعب به دست آمده است. نسبت تراکم کروم شش ظرفیتی در زمان‌های ماند مختلف به تراکم مبنا (بیشترین تراکم به دست آمده در زمان‌های ماند مختلف که در این مطالعه $0/42$ میلی گرم در متر مکعب می باشد)، (y) و درصد احیای کروم شش ظرفیتی (R)، در جدول ۲ ارایه شده است. مطابق با نتایج جدول ۲، با افزایش مدت زمان ماند نمونه، مقدار y کاهش یافته و به عبارتی درصد احیای کروم شش ظرفیتی (R) افزایش یافته است.

۳- نوع فیلتر

میانگین تراکم کروم شش ظرفیتی در فیلتر BQFF برابر $0/38 \pm 0/116$ میلی گرم در مترمکعب و در فیلتر PVC برابر با $0/34 \pm 0/088$ میلی گرم در مترمکعب می باشد. به عبارت دیگر در فیلترهای مختلف، تراکم کروم شش ظرفیتی متفاوت می باشد ($P < 0/001$). در جدول ۳ اثر مدت زمان نمونه برداری در هر فیلتر بررسی گردید. مطابق با جدول ۳ با افزایش طول مدت نمونه برداری، کروم شش ظرفیتی در روی هر دو فیلتر احیا شده است اما روند احیای کروم شش ظرفیتی در مدت زمان‌های نمونه برداری مختلف متفاوت می باشد به نحوی که درصد احیای کروم شش ظرفیتی در فیلتر BQFF در زمان‌های نمونه برداری ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه به ترتیب $33/8$ و $44/2$ می باشد، در حالی که در فیلتر PVC درصد احیای کروم شش ظرفیتی در زمان‌های نمونه برداری ۱۸۰ و ۴۸۰ دقیقه به ترتیب ۲۸ و ۳۹ درصد می باشد اما با توجه به نتایج آزمون T، بین درصد احیای کروم شش ظرفیتی در دو نوع فیلتر اختلاف معناداری وجود

جدول ۲- میانگین و انحراف معیار تراکم کروم شش ظرفیتی (mg/m^3)، نسبت تراکم کروم شش ظرفیتی اندازه گیری شده به تراکم مبنا (y) و درصد

احیای کروم شش ظرفیتی (R) در مدت زمان‌های ماند مختلف

در صد احیای Cr^{6+} (R)	نسبت تراکم Cr^{6+} اندازه گیری شده به تراکم مبنا (درصد) (y)	میانگین تراکم Cr^{6+} (mg/m^3)	تعداد نمونه‌ها	مدت زمان ماند نمونه* (ساعت)
۰	۱۰۰	$0/42 \pm 0/107$	۲۴	بلافاصله
۸	۹۲	$0/38 \pm 0/098$	۴۸	۳
۱۳/۷	۸۶/۳	$0/36 \pm 0/101$	۴۸	۲۴
۲۳	۷۷	$0/32 \pm 0/097$	۴۸	۷۲

جدول ۳- میانگین و انحراف معیار تراکم کروم شش ظرفیتی (mg/m^3)، نسبت تراکم کروم شش ظرفیتی اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (y) و درصد

احیای کروم شش ظرفیتی (R) در مدت‌زمان‌های مختلف نمونه‌برداری به تفکیک فیلترها

درصد احیای Cr^{6+} (R)	نسبت تراکم Cr^{6+} اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (درصد) (y)	تراکم Cr^{6+} (mg/m^3)	تعداد نمونه	نوع فیلتر*	مدت زمان نمونه‌برداری* (دقیقه)
۰	۱۰۰	$۰/۴۵ \pm ۰/۰۶۱$	۲۸	PVC	۳۰
۰	۱۰۰	$۰/۵۲ \pm ۰/۰۷۶$	۲۸	BQFF	
۲۸	۷۲	$۰/۳۲ \pm ۰/۰۵۱$	۲۸	PVC	۱۸۰
۳۳/۸	۶۶/۲	$۰/۳۵ \pm ۰/۰۰۵$	۲۸	BQFF	
۳۹	۶۱	$۰/۲۷ \pm ۰/۰۳۴$	۲۸	PVC	۴۸۰
۴۴/۲	۵۵/۸	$۰/۲۹ \pm ۰/۰۵۶$	۲۸	BQFF	

* اثر متقابل نوع فیلتر و مدت زمان نمونه برداری: $P < ۰/۰۰۱$

ندارد ($P > ۰/۰۵$).

که این رابطه به شرح ذیل می‌باشد:

t: مدت زمان نمونه‌برداری (دقیقه)

t': مدت زمان ماند نمونه (دقیقه)

$$y = ۱۰۴/۴۶ - ۲/۲۳\sqrt{t} - ۱/۹۴\sqrt{t'} \quad R^2 = ۰/۹۰$$

در اینجا تراکم مینا، بیشترین تراکم به‌دست‌آمده در

زمان‌های نمونه‌برداری و زمان‌های ماند مختلف در کل

نمونه‌ها یعنی $۰/۵۵$ میلی‌گرم در مترمکعب می‌باشد که این

رابطه برای دو فیلتر PVC و BQFF به صورت ذیل

می‌باشد:

فیلتر PVC:

$$y = ۱۰۴/۲۳ - ۲/۰۸\sqrt{t} - ۲/۲۵\sqrt{t'} \quad R^2 = ۰/۹۲$$

در اینجا تراکم مینا بیشترین تراکم به‌دست‌آمده در

زمان‌های نمونه‌برداری و زمان‌های ماند مختلف در فیلتر

PVC یعنی $۰/۵۲$ میلی‌گرم در مترمکعب می‌باشد.

در فیلتر BQFF:

$$y = ۱۰۴/۹۸ - ۲/۳۷\sqrt{t} - ۱/۷۷\sqrt{t'} \quad R^2 = ۰/۸۸$$

قابل ذکر است که برای محاسبه مقدار y ، تراکم مینا در هر فیلتر تراکمی می‌باشد که در زمان نمونه‌برداری ۳۰ دقیقه به‌دست‌آمده است. اثر متقابل سایر عوامل معنادار نشد.

۴- شرایط نگهداری

میانگین تراکم کروم شش ظرفیتی در دو فیلتر BQFF و PVC به ترتیب $۰/۳۷ \pm ۰/۱۰۵$ و $۰/۳۶ \pm ۰/۱۰۴$ میلی‌گرم در مترمکعب به‌دست‌آمد که اختلاف معناداری بین این دو تراکم وجود نداشت ($P > ۰/۰۵$).

۵- مدت زمان نمونه‌برداری و مدت زمان ماند نمونه

با توجه با این‌که در این مطالعه اثر دو پارامتر کمی مدت زمان نمونه‌برداری و مدت زمان ماند نمونه در مقدار y به یکدیگر وابسته می‌باشند، تأثیر این دو عامل در مقدار y در یک مدل رگرسیونی مورد بررسی قرار گرفت

میزان خطر، تأمین شرایط بهداشتی تری را برای حفظ سلامت نیروی کار ایجاب نماید، بنابراین با استفاده از آزمون دانکن (Duncan) وضعیت‌های نمونه‌برداری حایز بالاترین تراکم که فاقد اختلاف معنادار آماری با یکدیگر باشند مورد جستجو قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد زمانی که نمونه‌برداری‌ها به وسیله فیلتر BQFF و در مدت‌زمان حداکثر ۳۰ دقیقه انجام شود، بیشترین (دقیق‌ترین) تراکم به دست می‌آید، به شرطی که حداکثر زمان ماند ۳ ساعت باشد، زیرا در زمان‌های نمونه‌برداری و زمان‌های ماند بیشتر از مقادیر ذکر شده، مقداری از

در این جا تراکم مینا بیشترین تراکم به دست آمده در زمان‌های نمونه‌برداری و زمان‌های ماند مختلف در فیلتر BQFF یعنی ۰/۵۹ میلی گرم در مترمکعب می‌باشد.

در جدول ۴ مقدار y و حدود اطمینان ۹۵ درصد برای y ارایه شده است. جدول ۵ و ۶ نگاهی کلی بر یافته‌های حاصل از سنجش کروم در نمونه‌ها در سطوح مختلف عوامل مورد مطالعه است.

۶- تعیین شرایط ایتیمم

نظر به این که بیشترین تراکم به دست آمده تحت شرایط استاندارد نمونه‌برداری قادر است با بالاترین برآورد

جدول ۴- نسبت تراکم کروم شش ظرفیتی اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (y)، در زمان‌های نمونه‌برداری و زمان‌های ماند مختلف و حدود اطمینان

۹۵٪ برای y در کل نمونه‌ها

حدود اطمینان ۹۵٪ برای y		نسبت تراکم Cr^{6+} اندازه‌گیری شده به تراکم مینا (درصد)(y)	تعداد نمونه	مدت‌زمان ماند نمونه روی فیلتر* (ساعت)	مدت‌زمان نمونه‌برداری* (دقیقه)
حد بالا (درصد)	حد پایین (درصد)				
۹۸/۷۶	۸۵/۶۴	۹۲/۲	۸	بلافاصله	
۹۴/۵۱	۸۳/۱۶	۸۸/۸۳	۱۶	۳	۳۰
۸۸/۰۵	۷۷/۲۷	۸۲/۶	۱۶	۲۴	
۸۲/۸۵	۶۸/۵	۷۵/۶۸	۱۶	۷۲	
۷۹/۵۹	۶۹/۲۸	۷۴/۴۳	۸	بلافاصله	
۷۵/۰۳	۶۷/۰۹	۷۱/۰۶	۱۶	۳	۱۸۰
۶۸/۴۴	۶۱/۳۵	۶۴/۸۹	۱۶	۲۴	
۶۳/۸۳	۵۱/۹۹	۵۷/۹۱	۱۶	۷۲	
۶۲/۰۴	۴۸/۸۱	۵۵/۴۳	۸	بلافاصله	
۵۷/۷۹	۴۶/۳۱	۵۲/۰۵	۱۶	۳	۴۸۰
۵۱/۳۵	۴۰/۴۲	۴۵/۸۹	۱۶	۲۴	
۴۶/۱۳	۳۱/۶۷	۳۸/۹	۱۶	۷۲	

* اثر متقابل نوع فیلتر و مدت زمان نمونه برداری: $P > 0.05$

کروم شش‌ظرفیتی احیا می‌گردد. البته نمونه‌برداری با نمونه‌برداری ۳۰ دقیقه بوده و نمونه‌ها بلافاصله پس از فیلتر PVC نیز مفید خواهد بود، به شرطی که حداکثر زمان مرحله نمونه‌برداری استخراج و تعیین مقدار گردند.

جدول ۵- میانگین و انحراف معیار تراکم کروم شش‌ظرفیتی بر حسب مدت زمان نمونه‌برداری، زمان ماند، شرایط نگهداری با استفاده از فیلتر PVC

غلظت Cr^{6+} (mg/m^3)	شرایط نگهداری (درجه سانتی‌گراد)	تعداد نمونه	مدت زمان ماند (ساعت)	مدت زمان نمونه‌برداری (دقیقه)
0.52 ± 0.05	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.46 ± 0.04	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.47 ± 0.04	۴	۴		
0.43 ± 0.06	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۳۰
0.44 ± 0.06	۴	۴		
0.39 ± 0.04	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.40 ± 0.04	۴	۴		
<hr/>				
0.37 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.34 ± 0.03	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.36 ± 0.01	۴	۴		
0.31 ± 0.07	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۱۸۰
0.32 ± 0.06	۴	۴		
0.28 ± 0.04	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.27 ± 0.02	۴	۴		
<hr/>				
0.31 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.30 ± 0.02	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.29 ± 0.02	۴	۴		
0.26 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۴۸۰
0.27 ± 0.01	۴	۴		
0.24 ± 0.03	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.23 ± 0.04	۴	۴		

جدول ۶- میانگین و انحراف معیار تراکم کروم شش ظرفیتی برحسب مدت زمان نمونه برداری، زمان ماند، شرایط نگهداری با استفاده از

فیلتر BQFF

غلظت Cr^{6+} (mg/m^3)	شرایط نگهداری (درجه سانتی گراد)	تعداد نمونه	مدت زمان ماند (ساعت)	مدت زمان نمونه برداری (دقیقه)
0.59 ± 0.08	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.55 ± 0.07	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.53 ± 0.07	۴	۴		
0.49 ± 0.09	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۳۰
0.52 ± 0.08	۴	۴		
0.47 ± 0.08	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.49 ± 0.07	۴	۴		
<hr/>				
0.38 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.36 ± 0.02	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.37 ± 0.01	۴	۴		
0.36 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۱۸۰
0.35 ± 0.02	۴	۴		
0.26 ± 0.04	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.27 ± 0.04	۴	۴		
<hr/>				
0.33 ± 0.04	۲۵-۲۰	۴	بلافاصله	
0.31 ± 0.06	۲۵-۲۰	۴	۳	
0.29 ± 0.08	۴	۴		
0.28 ± 0.08	۲۵-۲۰	۴	۲۴	۴۸۰
0.28 ± 0.08	۴	۴		
0.27 ± 0.01	۲۵-۲۰	۴	۷۲	
0.26 ± 0.02	۴	۴		

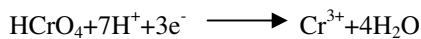
بحث

گروهی از عوامل مؤثر بر تعیین تراکم کروم صورت پذیرفت، نشان داد با افزایش طول مدت نمونه برداری از تراکم کروم شش ظرفیتی کاسته خواهد شد. در توجیه چنین نتیجه‌ای باید گفت که کروم شش ظرفیتی در هوا

طبق نتایج به دست آمده یکی از مهم ترین عوامل در تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی عامل مدت زمان نمونه برداری می باشد، نتایج حاصل از این پژوهش که در روی

بسیار ناپایدار است به طوری که در گزارشی، نیمه عمر کروم شش ظرفیتی، ۱۳ ساعت برآورد شده است (۴). در واقع کروم شش ظرفیتی در حضور عوامل احیاکننده مانند مواد آلی، اسیدها و عوامل مداخله گر، احیا شده و به کروم سه ظرفیتی مبدل می شود. به طور کلی در سیستم متشکل از اکسیژن، آب و کروم شش ظرفیتی، این عنصر ناپایدار می باشد. بنابراین در فرایند آبکاری، وجود اسید سولفوریک و آب می تواند وقوع چنین پدیده ای را امکان پذیر سازد. از سوی دیگر میست کروم شش ظرفیتی در فرایند آبکاری اسیدی بوده و با افزایش طول مدت نمونه برداری و پس از انتشار در هوا، خشک می گردد. خشک شدن میست موجب کاسته شدن از اندازه ذره و در نتیجه افزایش اسیدیته می شود که این موضوع به نوبه خود احیای کروم شش ظرفیتی را تسهیل می کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که هر چه مدت زمان نمونه برداری کوتاه تر باشد تراکم های به دست آمده به تراکم واقعی نزدیک تر خواهد بود. در مطالعاتی که تاکنون در این مورد انجام شده نیز نتیجه مشابه با نتایج این مطالعه به دست آمده است که از آن جمله می توان به مطالعه شین و همکاران در روی نمونه برداری از میست کروم پس از انتشار آن از سطح وان، اشاره نمود. آنها نیز دریافتند که افزایش زمان نمونه برداری با کاسته شدن از تراکم قرائت شده همراه است و نمونه برداری به مدت ۳۰ دقیقه تنها حدود ۸ درصد از احیاء کروم را در پی خواهد داشت حال آن که افزایش نمونه برداری برای مدتی حدود ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه به ترتیب موجب احیاء ۱۹ و ۲۳/۱ درصد از کروم شش ظرفیتی می گردد (۴).

از عوامل تأثیرگذار دیگر بر تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی زمان ماند نمونه می باشد. در این مطالعه کاسته شدن تراکم کروم شش ظرفیتی به ازاء افزایش مدت زمان ماند، گویای احیاء بخشی از کروم شش ظرفیتی می باشد. علت این پدیده را می توان چنین توجیه نمود که میست جمع آوری شده در روی فیلتر دارای خاصیت اسیدی بوده و با توجه به ناپایداری کروم شش ظرفیتی در محیط اسیدی با افزایش زمان ماند، سهم بیشتری از کروم شش ظرفیتی احیا خواهد شد.



از طرفی با توجه به نتایج دیگر مطالعات، ممکن است کروم شش ظرفیتی در طی زمان ماند با مواد پلیمری و الیگومری داخل فیلترها وارد واکنش شده و احیا گردد (۹). البته ذکر این نکته ضروری است که در این مطالعه با توجه به توصیه های OSHA و NIOSH از فیلترهای PVC و BQFF استفاده شده که از پایین ترین ریسک احیاء کروم شش ظرفیتی برخوردار بوده و در زمره مناسب ترین فیلترها برای نمونه برداری از کروم شش ظرفیتی قرار دارند. نتایج این مطالعه مشابه نتایج مطالعات شین و همکاران می باشد، آنها نتیجه گرفتند که تراکم کروم شش ظرفیتی جمع آوری شده روی فیلترهای PVC پس از گذشت ۲ و ۸ ساعت از زمان نمونه برداری به ترتیب به ۹۰/۸ و ۸۳/۱ درصد مقدار اولیه خواهد رسید (۴). همچنین در بررسی کو و همکاران راندمان بازیافت کروم شش ظرفیتی در ۴ زمان ماند ۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت به ترتیب ۸۱، ۸۲، ۸۰ و ۸۰ درصد به دست آمد (۸).

نوع فیلتر عامل دیگری است که در تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی مؤثر می باشد. همان طور که در نتایج آمده

تراکم کروم ناشی از تفاوت در روند خشک شدن و اختلاف در جنس فیلترها باشد، اما تا کنون مطالعه‌ای که به مقایسه احیای میست کروم شش ظرفیتی در دو فیلتر PVC و BQFF و تعیین تراکم آن به روش NOSH۶۰۰ پردازد انجام نشده است.

باتوجه به نتایج به دست آمده تأثیر متقابل مدت زمان نمونه برداری و نوع فیلتر معنادار گردید و شاید بتوان علت این نتیجه را چنان توجیه کرد که در فیلتر BQFF با افزایش طول مدت نمونه برداری افت فشار ایجاد شده سبب کاهش تراکم کروم جمع آوری شده روی فیلتر می گردد، اما با توجه به بالا بودن میانگین تراکم در این فیلترها نسبت به فیلتر PVC در زمان‌های نمونه برداری کوتاه مدت، این فیلترها کارایی خوبی برای تعیین تراکم کروم شش ظرفیتی دارند.

گرچه بر اساس یک قانون کلی، افزایش دما با افزایش فعل و انفعالات شیمیایی همراه است و از سویی در اغلب روش‌های استاندارد نمونه برداری، توصیه به نگهداری نمونه در دمای یخچال دارند، اما با توجه به نتایج به دست آمده در این بررسی، دمای نگهداری نمونه‌ها طی ۷۲-۰ ساعت در دو وضعیت دمای محیط (۲۵-۲۰ و ۴ درجه سانتی گراد) با اختلاف معنادار آماری همراه نبوده است، البته در این بررسی کلیه نمونه‌ها در ویال‌های شیشه‌ای با درپوش PTFE نگهداری گردید که احتمالاً بخشی از دلایل دستیابی به چنین نتیجه‌ای عدم تماس هوای آزاد یا عوامل مداخله کننده با نمونه‌های کروم بوده است. این نتیجه در انطباق کامل با نتیجه‌ای است که به وسیله اید گزارش گردیده است. ایشان راندمان بازیافت نمونه کروم در فیلترهای PVC و BQFF را پس

است، در این مطالعه میانگین تراکم کروم شش ظرفیتی در فیلتر BQFF بیشتر از فیلتر PVC بوده و به همین دلیل شاید بتوان فیلترهای BQFF را گزینه مناسب تری برای تعیین تراکم شش ظرفیتی در مقایسه با فیلترهای PVC دانست، البته در خصوص وقوع چنین پدیده‌ای موارد ذیل قابل طرح است:

فیلترهای غشایی PVC، فیلترهای آبگریز بوده و به همین دلیل شستشوی کامل آن‌ها در زمان استخراج نمونه با اسید با دشواری‌هایی همراه است و در نتیجه بازیافت کروم شش ظرفیتی از این فیلترها به خوبی صورت نمی گیرد (۱۲). می توان یکی از شواهد چنین ادعایی را، راندمان بازیافت پایین تر از فیلترهای PVC در مقایسه با BQFF ذکر نمود ($94/98 \pm 6/5$ در برابر $97/9 \pm 1/45$). از دیگر دلایل قابل طرح در خصوص برتری فیلتر BQFF، مشکلی است که در زمان خروج فیلترهای PVC از درون هد نمونه برداری رخ می دهد. بار الکترواستاتیکی به وجود آمده بین فیلتر PVC و هد نمونه بردار پلی استایرن سبب می گردد که این فیلتر به هد چسبیده و در هنگام جداسازی هد و فیلتر از یکدیگر مقداری از کروم شش ظرفیتی در روی هد باقی بماند. به تجربه دیده شده است که در بسیاری از موارد دشواری خروج فیلتر از هد و چسبیدن بخشی از فیلتر به جداره نمونه بردار، هدر رفتن مقداری از نمونه را در پی خواهد داشت.

علاوه بر خشک شدن میست کروم در هوا، همواره بخشی از خشک شدن میست جمع آوری شده در نتیجه عبور هوا از روی فیلتر اتفاق می افتد. با توجه به نتایج، ممکن است بخشی از اختلاف موجود در میانگین‌های

بین میانگین تراکم‌ها در زمان ماند ۳ ساعت با زمان ماند صفر (بلافاصله) وجود نداشت، بنابراین می‌توان نمونه‌ها را تا ۳ ساعت پس از نمونه‌برداری نگهداری نمود. البته پیشنهاد می‌گردد روند احیای کروم شش‌ظرفیتی در زمان‌های ماند بیش از ۳ ساعت، مورد بررسی بیشتری قرار گیرد، اما به‌طور کلی با توجه به نتایج حاصل شده، نگهداری نمونه‌ها تا ۲۴ ساعت منجر به احیای ۱۳/۷ درصد از کروم شش‌ظرفیتی می‌گردد.

۳- فیلتر BQFF در مقایسه با فیلتر PVC کارایی بیشتری در جمع‌آوری کروم شش‌ظرفیتی دارد، با وجود این، احیای کروم شش‌ظرفیتی، با افزایش زمان نمونه‌برداری و زمان ماند نمونه در این فیلتر نیز گریزناپذیر می‌باشد. البته یکی از معایب این فیلتر، این است که محلول استخراج شده از آن در مرحله آماده‌سازی، می‌بایست به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ گردد، در حالی که در فیلتر PVC مرحله استخراج کوتاه‌تر و آسان‌تر می‌باشد.

نگهداری نمونه‌ها در دمای یخچال کمکی به جلوگیری از احیای کروم شش‌ظرفیتی طی زمان نگهداری نمونه‌ها نکرد، بنابراین پیشنهاد می‌گردد که تأثیر عواملی چون افزودن مواد اکسیدکننده به فیلتر، برای جلوگیری از احیای کروم شش‌ظرفیتی طی زمان نمونه‌برداری و زمان ماند، در آینده مورد بررسی قرار گیرد.

در تعیین تراکم میست کروم شش‌ظرفیتی بهترین نتیجه و دقیق‌ترین تراکم با هدف تأمین حداکثر حفاظت از سلامت نیروهای کار در حالتی قابل دستیابی است که نمونه‌ها در کم‌ترین زمان ممکن، با کم‌ترین مدت ماند (کم‌تر از ۳ ساعت) و ترجیحاً با فیلتر BQFF جمع‌آوری گردند.

از ۱۵ روز در دو دمای ۲۵-۲۰ و ۴ درجه سانتی‌گراد کاملاً مشابه و فاقد اختلاف معنادار آماری گزارش نموده‌اند (۱۳).

در مطالعه‌ای که توسط شین و همکارانش صورت گرفت، فیلترهای PVC آغشته به محلول اسید کرومیک را در ۴ شرایط متفاوت (هوای اتاق، ویال درپوش‌دار در هوای اتاق، ویال درپوش‌دار در 4°C ، محلول بازی در معرض هوا، محلول بازی در 4°C) نگهداری نمودند. بیشترین احیا در نمونه‌های نگهداری شده در هوای اتاق اتفاق افتاد که میزان احیا به ترتیب ۷۵/۷ و ۷۲ درصد در ۴ و ۸ روز بود. علت این اختلاف ممکن است به دلیل تماس مستقیم فیلتر با هوای اتاق و در نتیجه خشک شدن سریع آن، نگهداری فیلترها در زمان ماند طولانی (بیش از ۳ روز) و افزودن محلول بازی به فیلتر برای کاهش احیا باشد (۴).

نتیجه‌گیری

۱- با توجه به این که با افزایش زمان نمونه‌برداری تراکم کروم شش‌ظرفیتی کاهش می‌یابد، نمونه‌برداری در زمان‌های کوتاه‌تر سبب می‌گردد که تراکم‌های به‌دست آمده به تراکم واقعی نزدیک‌تر باشد. در این مطالعه مطابق با نتایج آزمون دانکن، کمترین احیا در زمان نمونه‌برداری ۳۰ دقیقه رخ می‌دهد.

۲- با افزایش زمان ماند نمونه روی فیلتر، کروم شش‌ظرفیتی روی هر دو فیلتر احیا می‌گردد، بنابراین بیشترین و دقیق‌ترین تراکم زمانی به‌دست می‌آید که نمونه‌ها بلافاصله پس از مرحله نمونه‌برداری تعیین مقدار گردند. البته همان‌طور که اشاره گردید، اختلاف معناداری

Abstract:***Effective Factors on Determination of Hexavalent Chromium in Air***

Golbabaei, F.¹; Hashemi, R.²; Tirgar, A.³; Hoseini, M.⁴; Shahtaheri, S.J.¹

1. Professor in Occupational Health, Tehran University of Medical Sciences.

2. MSc in Occupational Health, Tehran University of Medical Sciences.

3. Assistant Professor in Occupational Health, Babol University of Medical Sciences.

4. Associated Professor in Biostatistics, Tehran University of Medical Sciences.

Introduction: *In electroplating processes, hexavalent chromium mist is emitted in air. Hexavalent chromium mist can cause lung cancer and nasal septum in workers. As Permissible Exposure Limit (PEL) of hexavalent chromium is low ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and it is used in various industries, evaluation of workers exposure to hexavalent chromium is very important. However, hexavalent chromium is relatively unstable and it can be reduced to trivalent chromium during sampling, storage, and extraction. So, factors influencing determination of Cr (VI) must be evaluated. In this study, influence of some factors such as sampling time, storage time, type of filter, and storage temperature on reduction of Cr (VI) were investigated.*

Materials and Methods: *In this study, based on experimental design, 168 hexavalent chromium mist samples were collected and analyzed according to the NIOSH 7600 method. All samples were collected by two types of filters (PVC, BQFF) at different sampling durations (30, 180, 480 min) and different storage times (0, 3, 24, 72 hours). Some samples were analyzed immediately after sampling and some of them were stored at 3, 24, and 72 hours at two different temperatures ($20-25^\circ\text{C}$, 4°C).*

Results: *Results showed that, Cr (VI) concentration was decreased with increasing the sampling time ($P_{\text{value}} < 0.001$), also, Cr (VI) concentration was decreased gradually with increasing of storage duration ($P_{\text{value}} < 0.001$). Hexavalent chromium mean concentration in BQFF filter was more than PVC filter ($P_{\text{value}} < 0.001$). Also, storage temperatures had no effect on reduction of Cr (VI) ($P_{\text{value}} > 0.05$)*

Conclusion: *Because of acidic and instability of Cr (VI) mist air, by increasing sampling time, Cr (VI) is reduced. Also, acidic media of filter at sample storage can cause possible reaction of polymeric and oligomer materials of filter media with Cr (VI), in which, with increasing storage time, Cr (VI) can be reduced on filters. On the whole, at starting sampling times (30 min) BQFF is more efficient than PVC for collection of Cr (VI). Based on the obtained results, storage conditions of samples had no effect on Cr (VI) reduction.*

Key Words: *Hexavalent Chromium, Sampling Filter, Sampling Time, Storage Time, Storage Temperature*

منابع

1. Guertin J, Jacobs J, Avakian C. Chromium (VI) hand book: independent environmental technical evaluation group (IETEG). 1st ed. Boua: CRC Press; 2005, PP. 10-26
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR). ToxFAQs for Chromium. 2001, CAS:7440-47-3
3. Detroit M. OSHA proposed PEL for Hexavalent Chromium background & out look. Washington: OSHA; 2005
4. Shin YC, Paik NW. Reduction of Hexavalent Chromium collected to PVC filters. J Am Ind Hyg 2000; 61(7): 563-7
5. Kotas J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. J Environ Pollut 2000, 107(6):263-83
6. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Hexavalent Chromium in workplace atmosphere, Method No: ID-215. 1998, PP.1-35
7. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH manual of analytical methods: Chromium Hexavalent. Method No: 7600. 1994; PP.1-4
8. Kuo HW, Lee HM, Lai JS. Evaluation of analytical method for airborne Hexavalent Chromium. Institute of Environmental Health China Medical College. 1998, PP.69-78
9. Ashley k, Howe AM, Demange M, Nygeren O. Sampling and analysis consideration for the determination of Hexavalent Chromium in workplace air. J Environ Monit 2003; (5):707-16
10. Sabty RA, Luk KK, Froines JR. The efficiency of alkaline extraction for the recovery of Hexavalent Chromium (CrVI) from paint samples and the effect of sample storage on CrVI recovery. J Analyst 2001; 127(6): 852-58
11. Tirgar A, Golbabaie F, Nourijelyani K, Shahtaheeri J, Ganjali MR, Hamed J. Design and reformance of Chromium mist generator. Braz Chem Soc 2006; 17(2):342-7
12. Health and Safety Executive (HSE). Methods for determination of hazardous substances (MDHS) 52/3 Chromium in Chromium plating mists. Sheffield: HSE; 1998, P.1-16
13. Occupational Safety and Health Administration US. Department of Labor, Hexavalent Chromium. Method No: W4001. 2001