

PBDEs

*

۱- دانشیار دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشجوی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: ۸۵/۷/۴ تاریخ پذیرش: ۸۶/۳/۲۶

پلی دی فنیل اتر برومینه‌ها به منزله بازدارنده شعله مانع از انجام سازوکار شاخه‌ای رادیکال‌های آزاد در فاز گاز طی احتراق می‌شوند. در نتیجه از این مواد بدین منظور در قطعات و تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی استفاده می‌شود. این قطعات و تجهیزات بعد از استفاده به عنوان مواد دور ریختنی وارد مراکز دفن زباله می‌شوند. مواد بازدارنده موجود در این مراکز، وارد هوا، آب و خاک می‌شوند، به طوری که باعث آلودگی این بخش‌ها می‌شوند. در این مقاله یک مدل انتقال جرمی با در نظر گرفتن واکنش‌های این مواد و انتقال آنها در بخش‌های مختلف محیط زیست انتخاب شده و نمودارهای تغییرات غلظت نسبت به زمان برای سه بخش مختلف و چهار PBDEs تجاری، یعنی Tetra-BDE، Penta-BDE، Octa-BDE، Deca-BDE ارائه شده است. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که غلظت این مواد در محیط خاک با گذشت زمان، به نسبت ثابت بوده و این ماده آلاینده برای مدت طولانی در خاک باقی می‌ماند. در مورد غلظت این مواد در آب، با وجود روند افزایشی که مشاهده می‌شود، مقدار غلظت نسبت به خاک کمتر است که می‌تواند به دلیل آب گریز بودن این مواد باشد. در ضمن، غلظت این آلاینده‌ها در هوا با زمان کاهش می‌یابد.

بازدارنده شعله - پلی دی فنیل اتر برومینه - مدل سازی - شبیه سازی - انتقال جرم - غیر دائم.

(PBDEs.1996) خیلی سمی و پایدارند و در محیط زیست انباشته می‌شوند.

آنها بخشی از آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) هستند که طبق معاهده سال ۲۰۰۱ استکهلم برای سلامتی بشر و حفظ محیط زیست باید تحت کنترل جهانی قرار گیرند. این مواد پایدار به‌طور نمایی در زنجیره مواد غذایی، زیست‌تغلیظ و زیست‌انباشته می‌شوند (Rayne et al., 2003). اخیراً خیلی از سازندگان وسایل الکترونیک مواد جدیدی را به جای PBDEs جایگزین کرده، یا بزودی جانشین می‌کنند، اما مدل‌های قدیمی‌تر این وسایل این روزها روانه محل‌های دفن زباله می‌شوند که باعث آلودگی خاک می‌شوند. شیرابه حاصل از این محل‌های دفن زباله باعث آلودگی آبها می‌شوند. در ضمن تبخیر صورت گرفته از محل‌های دفن و گازهای حاصل از سوزاندن

پلی دی فنیل اتر برومینه‌ها (PBDEs) به‌عنوان بازدارنده شعله در تجهیزات الکترونیکی، کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی، روکش‌های سیم و کابل، رابط‌ها و بردهای مدار چاپی استفاده می‌شوند (de Boer et al., 2000). رایانه‌های شخصی (PCs) به طور تقریبی شامل ۷۰٪ (۱/۱۹ Kg) آن را مربوط به ۱/۷ مواد ضد شعله‌اند که حدود ۷۰٪ (۱/۱۹ Kg) آن را مربوط به بردهای مدار چاپی آن تخمین می‌زنند (Menad et al., 1998; Danish, 1999). در تحقیقی که در امریکا انجام شده است نسبت وزن مدار مورد استفاده در رایانه و نمایشگر آن به‌طور تقریب ۲۳٪ وزن کل مواد تشکیل‌دهنده آن برآورد شده است (Pederson et al.,

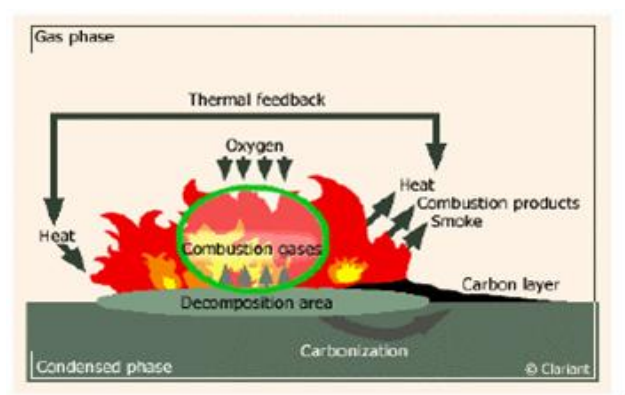
زباله‌های حاوی این وسایل در زباله سوزها باعث آلودگی هوا می‌شوند. ته‌نشینی این مواد بر روی گیاهان، و یا انتقال آنها از طریق آب به گیاهان منتج به آلودگی آنها می‌شود. بنابراین در تمام بخش‌های محیط زیست، آلودگی ناشی از آنها مشاهده می‌شود و با توجه به پایدار و سمی بودن PBDEs و زیست‌انباشتگی آنها، نگرانی جامعه جهانی را سبب شده‌اند. این نگرانی در جامعه علمی موجب تحقیقات وسیع و پرشتاب در این زمینه شده‌است و مدل‌سازی و شبیه‌سازی این مواد پایدار از نتایج آن است. تاکنون کوشش‌هایی به منظور مدل‌سازی تشکیل و انتقال POPS صورت گرفته‌است که این کوشش‌ها منجر به ارائه چهار گروه کلی در رابطه با مدل‌سازی شده‌است (Wania and Mackay, 1999):

- ۱- مدل‌های توصیف کننده فرایندهای خاص، مثل مدل‌های تبادل هوا-سطح
- ۲- مدل‌های ارزیابی‌کننده، نظیر مدل‌های استفاده شونده برای ارزیابی رفتار زیست‌محیطی کلی و طبقه بندی مواد شیمیایی.
- ۳- مدل‌های انتقال در اتمسفر، یا آب.

۴- مدل‌های چند بخشی در ابعاد محلی، منطقه ای و جهانی. در مدل‌های چند بخشی، بخش‌های مختلف نظیر آب، هوا و خاک را در نظر می‌گیرند. این مدل‌ها تا کنون پیشرفت‌های زیادی کرده‌اند. مدل‌های اولیه تعادلی بوده‌اند و، یا تغییرات زمانی در آنها لحاظ نشده‌است. در ضمن واکنش‌های تجزیه و انتقال مواد در آنها معمولاً در نظر گرفته نشده‌است. این مدل‌ها بر اساس فوگاسیته هستند. در جدیدترین آنها، سیستم غیر تعادلی و غیر یکنواخت به کار برده شده‌است و فرایندهای انتقال و واکنش‌های تجزیه مواد در نظر گرفته شده‌اند (Mackay et al., 1996).

تا به حال هیچ مدل انتقال جرمی برای مراکز دفن زباله‌ای که مواد بازدارنده شعله، نظیر PBDEs موجود در قطعات و تجهیزات الکترونیکی و الکترونیکی در آنها دفن می‌شوند، ارائه نشده‌است. از آنجاکه این مواد ضمن انجام واکنش و تبدیل به مواد دیگر، بین بخش‌های مختلف محیط زیست، نظیر هوا، آب و خاک جابه‌جا می‌شوند بنابراین مدل‌سازی آنها پیچیدگی خاصی دارد که این مقاله به این موضوع مهم پرداخته است و در آن مدل‌سازی و شبیه‌سازی انتقال جرمی غیر دائم تشکیل این مواد ارائه شده‌است.

بازدارنده‌های شعله ترکیباتی هستند که به مواد پلیمری اضافه می‌شوند تا بازدارندگی در شعله‌ها را افزایش دهند (Danish, 1999; Alaei et al., 2003). این مواد را می‌توان به چهار خانواده تقسیم کرد (Danish, 1999; Alaei and Wenning, 2002): ۱- بازدارنده‌های شعله معدنی (برای مثال تری اکسید آلومینیوم، هیدروکسید آلومینیوم، پلی فسفات آلومینیوم) ۲- بازدارنده‌های شعله هالوژنه (به طور مثال بازدارنده‌های شعله برومینه یا BFRs) ۳- بازدارنده‌های شعله اورگانو فسفر (بیشتر بر پایه استر فسفات) ۴- بازدارنده‌های شعله آلی بر پایه نیتروژن. بازدارنده‌های شعله برومینه به خانواده بازدارنده‌های شعله هالوژنه تعلق دارند. بازدارنده‌های شعله می‌توانند به صورت فیزیکی یا شیمیایی در فازهای جامد، مایع، یا گاز بنا به نوع طبیعت‌شان عمل کنند (Danish, 1999). بازدارنده‌های شعله هالوژنه به طریق شیمیایی از سازوکار شاخه‌ای رادیکال‌های آزاد که در فاز گاز در طول احتراق اتفاق می‌افتد جلوگیری می‌کنند (شکل شماره ۱).



(۱)

(Tohka and Zevenhoven, 2002)

بازدارنده‌های شعله، فرایند احتراق را به وسیله سرد کردن (فرایندهای گرماگیر) یا تشکیل لایه حفاظتی (پوشش) یا به وسیله رقیق‌سازی (پرکننده‌ها) کند کرده و حتی متوقف می‌کنند (Troitzsch, 1998). سازوکار عمل بازدارنده‌های شعله هالوژنه به این صورت است که رادیکال‌های پر انرژی H و OH تشکیل شده به وسیله شاخه‌ای شدن زنجیره:



PBDEs

صنعت این ترکیبات را به علت هزینه کم، پایداری دمایی و بازدهشان (که بدان وسیله اتم‌های هالوژن به طور شیمیایی گسترش آتش را کاهش و کند می‌کنند)، استفاده می‌کند. (Darnerud et al., 2001). PBDEs خود به تعدادی گروه هم سنخ، یا هومولوگ تقسیم بندی می‌شوند که هر گروه هومولوگ نیز از تعدادی اجزا هم‌جور تشکیل شده‌اند (جدول شماره ۱).

() :

(Hale, et al., 2003; Covaci, et al., 2003)

tri-BDEs	BDE-۲۸
tetra-BDEs	BDE-۴۷, BDE-۶۶, BDE-۷۱, BDE-۷۵, BDE-۷۷
penta-BDEs	BDE-۴۷, BDE-۸۵, BDE-۹۹, BDE-۱۰۰, BDE-۱۵۳, BDE-۱۵۴
hexa-BDEs	BDE-۱۳۸, BDE-۱۵۳, BDE-۱۵۴
hepta-BDEs	BDE-۱۸۳, BDE-۱۹۰
Octa-BDEs	BDE-۱۵۳, BDE-۱۸۳ و Octa-BDE و Nona-BDE ناشناخته
Deca-BDEs	BDE-۲۰۹

چهار محصول تجاری عمده PBDE که به عنوان بازدارنده شعله استفاده می‌شوند نیز حاوی درصدهایی از این هومولوگ‌ها هستند که در (جدول شماره ۲) ارائه شده‌است.

مدل انتقال جرمی غیر دائمی که در این مقاله برای تشکیل و انتقال PBDEs در سه محیط هوا، آب و خاک ارائه می‌شود اصولاً بر پایه مدل انتقال جرمی چند بخشی است.

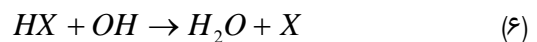
به وسیله آنها حذف می‌شوند. بازدارنده‌های شعله ابتدا به:



تجزیه می‌شوند که X، Cl یا Br است. رادیکال‌های هیدروژن برای تشکیل هالید هیدروژن با هیدروکربن واکنش می‌دهند:



که سپس از سازوکار زنجیری رادیکالی جلوگیری می‌کنند:



رادیکال‌های پر انرژی H و OH در واکنش با HX حذف شده و با رادیکال کم انرژی X جایگزین می‌شوند. بنابراین اثر بازدارنده شعله واقعی به وسیله HX ایجاد می‌شود.

هالید هیدروژن مصرف شده، به وسیله واکنش با هیدروکربن مطابق واکنش (۴) دوباره تولید می‌شود. بنابراین HX در نهایت به عنوان کاتالیزور منفی عمل می‌کند (Troitzsch, 1998; Tohka and Zevenhoven, 2002).

بازده هالوژن به منزله بازدارنده شعله مطابق با اندازه هالوژن افزایش می‌یابد (F < Cl < Br < I) (Troitzsch, 1998; Alae et al., 2003). با وجود این ترکیبات یدینه پایدار نیستند و با اندکی افزایش دما تجزیه می‌شوند.

ترکیبات فلئورینه پایدارند، اما در دماهای خیلی بالای مؤثر در بازداری شعله تجزیه می‌شوند. بنابراین فقط ترکیبات آلی برومینه و کلرینه به علت پایداری و توانایی مقاومت در دماهای بالا بدون تجزیه شدن، بازدارنده‌های شعله مؤثرند.

معیار انتخاب بازدارنده شعله شامل تأمین پایداری در طول حیات محصول و سازگاری با یک پلیمر است (Alae et al., 2003; Tohka and Zevenhoven, 2002).

بازدارنده‌های شعله برومینه (BFRs) با جانشین کردن برم با هیدروژن در مولکول‌های دی‌فنیل تشکیل می‌شوند. PBDEs پایدارترین نوع BFR ها هستند و به طور وسیعی در طبیعت یافت می‌شوند. آنها بشدت چربی دوست‌اند، به طوری که قادرند به شکل چشمگیری در انسانها و حیوانات تجمع کنند (Hale et al., 2003).

فرایندهای انتقال جرمی مذکور را می‌توان با توجه به شکل شماره (۲) بهتر درک کرد.

در این مدل برای توصیف انتقال جرم کلی ماده شیمیایی مورد نظر، فرایندهای تبادل بین بخش‌ها، انتقال جرم در اثر جابه‌جایی بخش مورد نظر و فرایندهای واکنشی همزمان در نظر گرفته می‌شوند.

(WHO, 1994) PBDE () :

PBDE	Tetra-BDE	Penta-BDE	Hexa-BDE	Hepta-BDE	Octa-BDE	Nona-BDE	Deca-BDE
TetraBDE	۴۱-۴۱/۷	۴۴/۴-۴۵	۶-۷	-	-	-	-
PentaBDE	۲۴-۳۸	۵۰-۶۰	۴-۸	-	-	-	-
OctaBDE	-	۱۰/۵-۱۲	-	۴۳/۷-۴۴/۵	۳۱/۳-۳۵/۳	۹/۵-۱۱/۳	۰-۰/۷
DecaBDE	-	-	-	-	<3	-	۹۷-۹۸

متطابق شکل شماره (۲)، اگر محیط مورد مطالعه شامل n بخش باشد، انتقال جرم در هر بخش به چند حالت انجام می‌شود. دو حالت آن ناشی از ورود و خروج ماده شیمیایی از طریق جابه‌جایی توده‌ای در بخش مورد نظر است. از طرفی بین هر دو بخش نیز انتقال جرم انجام می‌شود. انتقال جرمی که از بخش i به بخش j صورت می‌گیرد، دارای ضریب انتقال جرم k_{ij} است و ضریب انتقال جرم از بخش j به بخش i ، k_{ji} است. برای به دست آوردن معادله موازنه جرم باید به این مطلب نیز توجه داشت که ممکن است ماده شیمیایی مورد نظر در هر بخش از طریق واکنش شیمیایی تولید، یا مصرف شود. بنابراین باید رابطه‌ای نیز برای واکنش شیمیایی لحاظ شود.

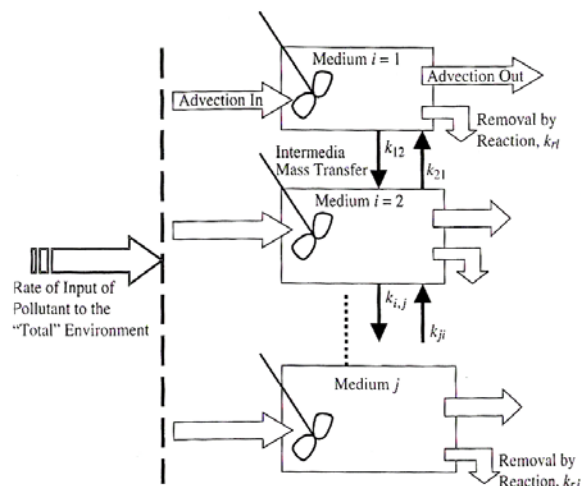
(Ramaswami, 2005) () :

شایان ذکر است که در مدل‌سازی مورد نظر، شرایط به صورت غیر دائم بوده و فقط تغییرات زمانی در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب برای بررسی تغییرات جرم هر ماده در بخش‌های مورد نظر، معادله موازنه جرم به صورت رابطه ۷ است.

این معادله، میزان تجمع ماده بر حسب زمان را به فرایندهای واکنشی و انتقالی ماده و فرایند جابه‌جایی، وابسته می‌سازد. مدل در بردارنده سه بخش خاک، آب و هواست. موازنه جرم برای هر کدام از سه بخش فوق و به ازای هر ماده شیمیایی مثل A به وسیله این رابطه ارائه می‌شود:

$$V_i \frac{dC_i^A}{dt} = Q_i C_{i,upstream}^A + IA_i \left(\sum_{j=2}^{n-1} k_{ji} C_j^A \right) - V_i k_{r,i} C_i^A - Q_i C_{i,downstream}^A - IA_i \left(\sum_{j=2}^{n-1} k_{ij} C_i^A \right) \quad (7)$$

که V_i حجم هر بخش، C_i^A غلظت گونه A در بخش i ، $C_{i,upstream}^A$ غلظت گونه A در جریان ورودی به بخش i ، Q_i دبی حجمی جریان ورودی و خروجی از بخش i ، $C_{i,downstream}^A$ غلظت گونه A در جریان خروجی از بخش i ، IA_i مساحت فصل مشترک بین



PBDEs

$$k_{sw} = k_{diffusion(s \rightarrow w)} + k_{soil\ runoff} \quad (13)$$

که k_{aw} ضریب انتقال جرم کلی از هوا به آب، k_{wa} ضریب انتقال جرم کلی از آب به هوا، k_{as} ضریب انتقال جرم کلی از هوا به خاک، k_{sa} ضریب انتقال جرم کلی از خاک به هوا، k_{ws} ضریب انتقال جرم کلی از آب به خاک، k_{sw} ضریب انتقال جرم کلی از خاک به آب، $k_{diffusion}$ ضریب انتقال جرم ناشی از نفوذ مولکولی ماده، $k_{raindissolution}$ ضریب انتقال جرم ناشی از شست و شو با باران، $k_{drydeposition}$ ضریب انتقال جرم ناشی از ته نشینی خشک، $k_{wetdeposition}$ ضریب انتقال جرم ناشی از ته نشینی مرطوب و $k_{soilrunoff}$ ضریب انتقال جرم ناشی از runoff خاک هستند.

برای تعیین مشخصه‌های موجود در روابط (۸) الی (۱۳) باید روابطی ارائه داد. برای $k_{raindissolution}$ می‌توان نوشت (Ramaswami, 2005):

$$k_{raindissolution} = u_{rain} / K_{aw} \quad (14)$$

که در آن u_{rain} نرخ ریزش باران و K_{aw} ضریب توزیع هوا-آب هستند. مشخصه آخر از رابطه (۱۵) تعیین می‌شود (Scheringer, 1996):

$$K_{aw} = \frac{KH}{R \times T} \quad (15)$$

در این رابطه KH ثابت قانون هنری، R ثابت قانون گازها و T دماست. برای $k_{drydeposition}$ می‌توان نوشت (Ogura et al, 2003):

$$k_{drydeposition} = F_{cp} \times V_{dpw} \quad (16)$$

$$F_{cp} = Kp \times tsp / (Kp \times tsp + 1) \quad (17)$$

$$Kp = 10^9 \times 10^{(mt/T+bt)} \quad (18)$$

در روابط بالا، F_{cp} کسر وابسته به ذره ماده شیمیایی، V_{dpw} سرعت ته نشینی خشک از فاز ذرات اتمسفر به آب، Kp ضریب توزیع گاز-ذره و tsp غلظت کل ذرات معلق‌اند.

بخش‌ها، $k_{r,i}$ ثابت سرعت واکنش ماده در بخش i و k_{ji} و k_{ij} به ترتیب ضرایب انتقال جرم بین بخش‌های i و j و برعکس هستند. در این مدل‌سازی برای محاسبه ضرایب انتقال جرم، علاوه بر انتقال جرم ناشی از نفوذ ماده، انتقال جرم غیرنفوذی نیز در نظر گرفته می‌شود. بنابراین در شش حالت، انتقال جرم در نظر گرفته می‌شود که به طور خلاصه همراه با فرایندهای مربوط به آن در جدول شماره (۳) آورده شده‌اند.

():

هوا ← آب	نفوذ، حل شدن در باران، ته نشینی مرطوب، ته نشینی خشک
آب ← هوا	فقط نفوذ
هوا ← خاک	نفوذ، حل شدن در باران، ته نشینی مرطوب، ته نشینی خشک
خاک ← هوا	فقط نفوذ
آب ← خاک	فقط نفوذ
خاک ← آب	نفوذ، runoff خاک

با توجه به جدول شماره (۳) برای محاسبه مقدار ضریب انتقال جرم، برای انتقال هر ماده روابط زیر را می‌توان نوشت:

$$k_{aw} = k_{diffusion(a \rightarrow w)} + k_{raindissolution} + k_{drydeposition} + k_{wetdeposition} \quad (8)$$

$$k_{wa} = k_{diffusion(w \rightarrow a)} \quad (9)$$

$$k_{as} = k_{diffusion(a \rightarrow s)} + k_{raindissolution} + k_{drydeposition} + k_{wetdeposition} \quad (10)$$

$$k_{sa} = k_{diffusion(s \rightarrow a)} \quad (11)$$

$$k_{ws} = k_{diffusion(w \rightarrow s)} \quad (12)$$

بخش هوا و آب با استفاده از روابط (۲۳) و (۲۴) به دست آورد (Ramaswami, 2005).

$$\frac{1}{k_{diffusion(w \rightarrow a)}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{K_{aw} k_a} \quad (23)$$

$$k_{diffusion(a \rightarrow w)} = k_{diffusion(w \rightarrow a)} / K_{aw} \quad (24)$$

در این رابطه k_a و k_w به ترتیب ضرایب انتقال جرم سمت هوا و آب هستند. به منظور تعیین ضرایب انتقال جرم ناشی از نفوذ ماده بین بخش‌های خاک-هوا و خاک-آب، از رابطه زیر استفاده می‌شود (Ramaswami, 2005):

$$k_j = \frac{D_{m,j}}{\delta_j} \quad (25)$$

بنابراین رابطه، ضریب انتقال جرم برای بخش‌های مذکور برابر با نسبت ضریب نفوذ مولکولی ماده مورد نظر در بخش j ، $D_{m,j}$ ، به ضخامت لایه انتقال جرم در بخش j ، δ_j است.

پس از تعیین ضرایب انتقال جرم سمت هوا، آب و خاک از رابطه (۲۵)، با استفاده از روابط زیر می‌توان ضرایب انتقال جرم نفوذی بین بخش‌های خاک-آب و خاک-هوا را به دست آورد (Ramaswami, 2005):

$$\frac{1}{k_{diffusion(s \rightarrow a)}} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{K_{as} k_a} \quad (26)$$

$$k_{diffusion(a \rightarrow s)} = k_{diffusion(s \rightarrow a)} / K_{as} \quad (27)$$

$$\frac{1}{k_{diffusion(s \rightarrow w)}} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{K_{sw} k_w} \quad (28)$$

$$k_{diffusion(w \rightarrow s)} = k_{diffusion(s \rightarrow w)} / K_{sw} \quad (29)$$

در روابط فوق، k_s ضریب انتقال جرم سمت خاک بوده و K_a و K_w به ترتیب ضرایب توزیع خاک-آب و هوا-خاک هستند. ضرایب توزیع در روابط (۲۶) الی (۲۹) از روابط زیر به دست می‌آیند (Scheringer, 1996):

برای $k_{wetdeposition}$ رابطه (۱۹) ارائه شده است (Ogura et al, 2003):

$$k_{wetdeposition} = J \times W_t \quad (19)$$

در رابطه بالا، J نرخ بارش و W_t نسبت شست‌وشو (washout) کلی است. در مدل‌سازی تبادل جرم بین آب و هوا برای مواد آلی نیمه فرار^۲ (Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs)، با ضریب توزیع، K_{aw} کمتر از 0.01، مقاومت هر دو لایه آب و هوا در نظر گرفته می‌شود. در این حالت، فرض می‌شود که ضخامت هر دو لایه آب و هوا توسط سرعت باد کنترل می‌شود. ضرایب انتقال جرم فازهای آب و هوا برای ترکیبات آلی نیمه فرار می‌توانند از روابط توسعه یافته برای انتقال اکسیژن در آب و انتقال بخار آب در هوا تعیین شوند. رابطه تجربی بین ضریب انتقال جرم سمت آب برای اکسیژن، $k_l^{O_2}$ ، و سرعت باد، u_{10} ، که ۱۰ متر بالای سطح زمین اندازه گیری شده باشد بر حسب متر بر ثانیه، به صورت زیر است (Ramaswami, 2005):

$$k_l^{O_2} (cm/s) = 4 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-5} \times [u_{10} (m/s)]^2 \quad (20)$$

رابطه تجربی مشابهی نیز برای ضریب انتقال جرم سمت هوا برای بخار آب، $k_g^{H_2O}$ ، به صورت زیر وجود دارد:

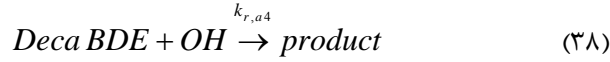
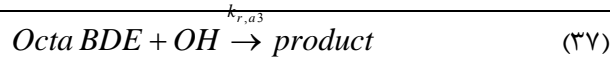
$$k_g^{H_2O} (cm/s) = 0.2 \times u_{10} (m/s) + 0.3 \quad (21)$$

با استفاده از ضریب تصحیح جرم مولکولی طبق رابطه زیر (Ramaswami, 2005)، و روابط (۲۰) و (۲۱) می‌توان ضریب انتقال جرم برای هر ماده شیمیایی آلاینده را به دست آورد.

$$\frac{k_j^A}{k_j^B} = \frac{D_{m,j}^A}{D_{m,j}^B} = \left(\frac{MW^B}{MW^A} \right)^{1/2} \quad (22)$$

که در آن MW جرم مولکولی ماده، D_m ضریب نفوذ مولکولی، k ضریب انتقال جرم و j معرف هر بخش است. پس از تصحیح ضرایب انتقال جرم با کمک جرم مولکولی مواد می‌توان ضریب انتقال جرم ناشی از نفوذ مولکولی ماده را برای دو

PBDEs



بنابراین سرعت هر واکنش فوق به صورت رابطه (۳۹) است:

$$R_a^j = K^j C_a^j \quad (39)$$

$$K^j = k_{r,a} C^{OH} \quad (40)$$

که در آن R_a معرف سرعت واکنش بوده و j عددی است بین ۱ تا ۴ که نشان دهنده ماده شیمیایی مورد نظراست. $k_{r,a}$ ثابت سرعت واکنش در بخش هواست. C_a^j غلظت هر ماده در بخش هوا و C^{OH} غلظت رادیکال هیدروکسیل در هواست. مقادیر K^j بعد از محاسبه به صورت زیرند:

$$K^1 = 7.521e - 7 \text{ (1/s)},$$

$$K^2 = 4.123e - 7 \text{ (1/s)},$$

$$K^3 = 1.735e - 7 \text{ (1/s)},$$

$$K^4 = 2.527e - 8 \text{ (1/s)}$$

همچنین واکنش‌هایی که در بخش آب رخ می‌دهند به صورت زیر هستند:



که $k_{r,w1}$ الی $k_{r,w10}$ ثابت سرعت واکنش‌های (۴۱) الی (۵۰) هستند و برای آنها مقادیر زیر با توجه به زمان نیمه عمر چهار گونه PBDE در نظر گرفته شدند:

$$k_{r,w1} = 1.337e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w2} = 1.337e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$K_{as} = \frac{K_{aw}}{0.41 \times F_{oc} \times K_{ow}} \quad (30)$$

$$K_{sw} = 0.41 \times F_{oc} \times K_{ow} \quad (31)$$

در روابط (۳۰) و (۳۱)، F_{oc} کسر کربن آلی در خاک و K_{ow} ضریب توزیع آب - اکتانول می‌باشند.

برای محاسبه ضرایب نفوذ مولکولی که در بعضی از روابط فوق وجود داشت، از روابط زیر استفاده می‌شود (Benites, 2002):

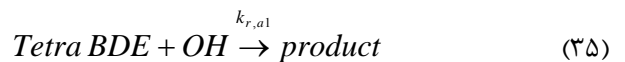
$$D_{m,w} = 1.25 \times 10^{-12} \times (V_b^{-0.19} - 0.292) \times T^{1.52} \times \left(\mu_w \left(\frac{9.58}{V_b} - 1.12 \right) \right) \quad (32)$$

$$D_{m,s} = \frac{D_{m,w}}{5} \quad (33)$$

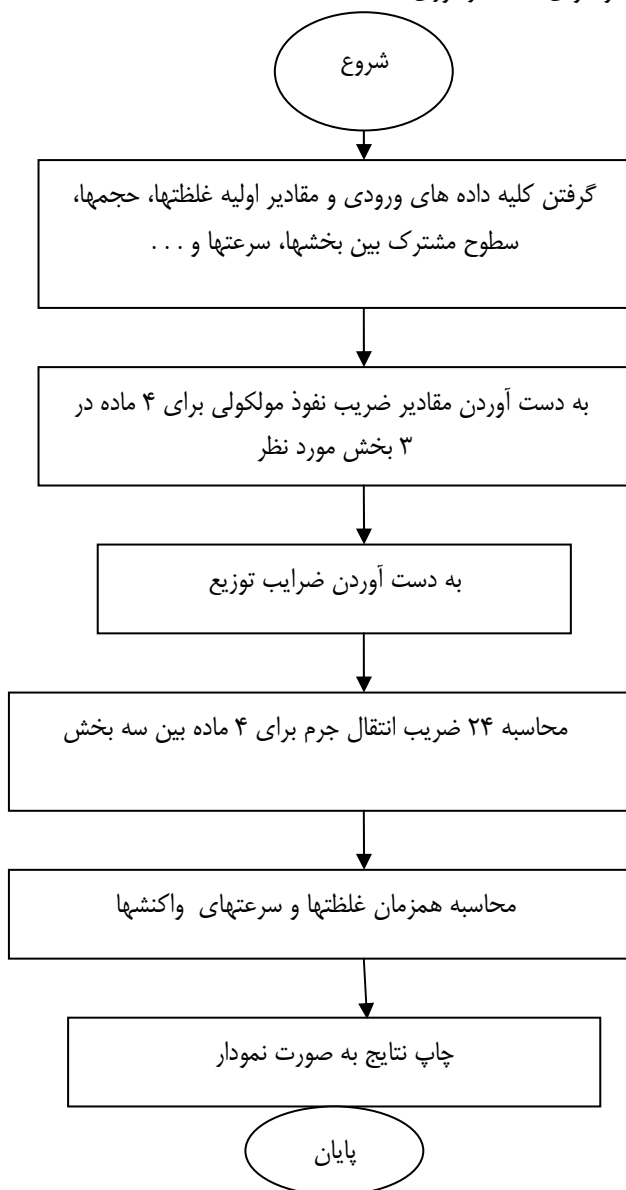
$$D_{m,a} = \frac{10^{-7} \times T^{1.75} \times (MW^{-1} + 29^{-1})^{0.5}}{P \times \left(V_b^{1/3} + 14.8^{1/3} \right)^2} \quad (34)$$

که در آن $D_{m,w}$ ، $D_{m,s}$ و $D_{m,a}$ به ترتیب ضرایب نفوذ در هوا، آب و خاک بوده، P فشار اتمسفریک، μ_w ویسکوزیته آب و V_b حجم مولی حل شونده در نقطه جوش نرمال است.

فقط چهار PBDE تجاری عمده، یعنی (1) Tetra-BDE، (2) Penta-BDE، (3) Octa-BDE و (4) Deca-BDE برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی در این مقاله مد نظرند و مولکول‌های PBDE بزرگتر به مولکول‌های PBDE کوچکتر در بخش‌های آب و خاک تجزیه می‌شوند (Kastanek et al., 1999)، در ضمن هر چهار PBDE در هر سه بخش به محصولات غیر از PBDE تجزیه می‌شوند؛ سرعت واکنش‌های تجزیه در فاز هوا به صورت درجه دو بوده و در فازهای آب و خاک درجه یک است. روابط سرعت واکنش این مواد در بخش هوا به صورت زیرند (Kwok et al., 1995):



برای حل معادلات مطابق الگوریتم شکل شماره (۳) باید داده‌های ورودی مورد نیاز در ابتدا وارد برنامه شوند. از آنجا که شبیه‌سازی برای مرکز دفن زباله شهر ونکوور کانادا صورت گرفته است، بنابراین داده‌های مربوط به خاک (محل دفن زباله) و آب (شیرابه زباله) از گزارشهای موجود در این مرکز استخراج شده‌است. اطلاعات مربوط به هوا از پایگاه اطلاعاتی آب و هوای کانادا گردآوری شده است.



(۳):

PBDE

$$k_{r,w3} = 1.337e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w4} = 2.228e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w5} = 2.228e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w6} = 4.457e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w7} = 1.337e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w8} = 2.228e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w9} = 4.457e - 8 \text{ (1/s)}$$

$$k_{r,w10} = 1.337e - 7 \text{ (1/s)}$$

به این ترتیب رابطه کلی سرعت واکنش برای هر ماده در آب به صورت زیر است:

$$R_w^1 = R_{w3} + R_{w5} + R_{w6} - R_{w10} \quad (51)$$

$$R_w^2 = R_{w2} + R_{w4} - R_{w6} - R_{w9} \quad (52)$$

$$R_w^3 = R_{w1} - R_{w4} - R_{w5} - R_{w8} \quad (53)$$

$$R_w^4 = -R_{w1} - R_{w2} - R_{w3} - R_{w7} \quad (54)$$

که R_w^1 سرعت واکنش کلی (حاصل از تولید و مصرف) برای ماده (1)، یعنی Tetra-BDE است. به همین ترتیب R_w^2 برای Penta-BDE، R_w^3 برای Octa-BDE و R_w^4 برای Deca-BDE هستند. R_{w10} الی R_{w1} نیز مبین سرعت واکنش‌های (۴۱) الی (۵۰) هستند. روابط سرعت واکنش در بخش خاک مشابه روابط مربوط به بخش آب است.

هدف اصلی از شبیه‌سازی در این مقاله، به دست آوردن روند تغییرات غلظت چهار گونه تجاری PBDES نسبت به زمان در سه محیط آب، خاک و هواست.

به همین منظور می‌توان از معادله (۷) برای هر چهار گونه در هر سه بخش استفاده کرد که به این ترتیب دوازده معادله دیفرانسیلی به دست می‌آید. از حل عددی این دوازده معادله می‌توان تغییرات غلظت با زمان را به دست آورد. برای این منظور با استفاده از نرم افزار MATLAB برنامه‌ای رایانه‌ای نوشته شد که در آن با کمک روش حل عددی صریح اویلر، این دوازده معادله حل می‌شوند. الگوریتم اصلی این برنامه به صورت شکل شماره (۳) است.

PBDEs

$$W_t(4)=1.05e6$$

$$K_{ow}(1)=10^{6.77}$$

$$K_{ow}(2)=10^{6.57}$$

$$K_{ow}(3)=10^{6.29}$$

$$K_{ow}(4)=10^{6.265}$$

$$Vb(1)=287.7 (cm^3/gmole)$$

$$Vb(2)=311 (cm^3/gmole)$$

$$Vb(3)=380.9 (cm^3/gmole)$$

$$Vb(4)=427.5 (cm^3/gmole)$$

اگر برنامه رایانه‌ای اجرا شود، می‌توان غلظت‌های PBDEs را در سه محیط هوا، آب و خاک به دست آورد و سپس منحنی‌هایی مطابق شکل‌های شماره (۴، ۵ و ۶) برای غلظت‌های این مواد بر حسب زمان به ترتیب برای هوا، آب و خاک رسم کرد.

بر طبق شکل شماره (۴)، غلظت هر چهار ماده در هوا با گذشت زمان کاهش می‌یابد و در نهایت تقریباً ثابت و ناچیز می‌شود. کاهش این مواد در اثر انتقال جرم آنها از هوا به خاک و آب و احیاناً تجزیه شیمیایی است. در نمودار مربوط به ماده Tetra-BDE در هوا، غلظت در ساعات ابتدایی کاهش یافته و در ساعات بعدی به مقدار بسیار کمی افزایش می‌یابد. این افزایش ناچیز غلظت در ساعات بعدی می‌تواند ناشی از تبخیر، یا تصعید آن از دو بخش دیگر، و یا تجزیه PBDE های سنگین تر طی واکنش شیمیایی و تبدیل آنها به این PBDE سبک باشد. در منحنی‌های مربوط به بخش آب در شکل شماره (۵)، غلظت PBDEs با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

این نتیجه نشان‌دهنده روند رو به رشد غلظت این ماده در آب در اثر انتقال آن از بخش‌های دیگر، بویژه بخش هوا بوده و مشاهده می‌شود در مدت بیست و چهار ساعت مقدار غلظت به فرض Tetra-BDE در اولین نمودار مربوط به آب، تقریباً صد برابر شده است. علت دیگری که برای این افزایش غلظت می‌توان در نظر گرفت، تبدیل مواد سنگین تر به مواد سبک‌تر است.

زیرا در منحنی آخر این شکل که مربوط به ماده Deca-BDE است، غلظت این ماده در مدت بیست و چهار ساعت تقریباً ده برابر شده است. با وجود انتقال این مواد به بخش آب، افزایش کمتر غلظت در این نمودار نسبت به نمودارهای دیگر این شکل نشان می‌دهد که ماده Deca-BDE

بقیه داده‌های مورد نیاز نیز به‌طور عمده از مقالات به دست آمده است. بعضی از ثوابت مورد استفاده در برنامه به صورت زیر هستند:

$$IA_{as}=277160 m^2$$

$$IA_{wa}=21420 m^2$$

$$IA_{sw}=1680 m^2$$

که IA_{as} مساحت فصل مشترک بین هوا و خاک، IA_{wa} مساحت فصل مشترک بین آب و هوا و IA_{sw} مساحت فصل مشترک بین خاک و آب است. همچنین حجم هر یک از بخش‌های آب، هوا و خاک به صورت زیر در نظر گرفته شد:

$$V_{water}=4284 m^3$$

$$V_{air}=278231650.3 m^3$$

$$V_{soil}=554320 m^3$$

سایر مقادیر در نظر گرفته شده در برنامه به شرح زیرند:

$$T = 281.7 K$$

$$R=8.3144 (J/Kmol.K)$$

$$\mu_w=1.350 (cp)$$

$$P=1 atm$$

$$u_{rain}=2.315e-8 (m/s)$$

$$KH(1)=5.8e-1 (Pa.m^3/Kmol) \quad KH(2)=2.4e-1 (Pa.m^3/Kmol)$$

$$KH(3)=1.7e-2 (Pa.m^3/Kmol) \quad KH(4)=2.8e-3 (Pa.m^3/Kmol)$$

$$V_{dpw}(1)=5.9e-2 (m/s)$$

$$V_{dpw}(2)=7.9e-2 (m/s)$$

$$V_{dpw}(3)=1.5e-2 (m/s)$$

$$V_{dpw}(4)=6.3e-2 (m/s)$$

$$J = 2.315 \times 10^{-8} (m/s)$$

$$u_{10}=2.315 (m/s)$$

$$k_{soilrunoff} = 5 \times 10^{-5} (m/s)$$

$$F_{oc} = 0.03$$

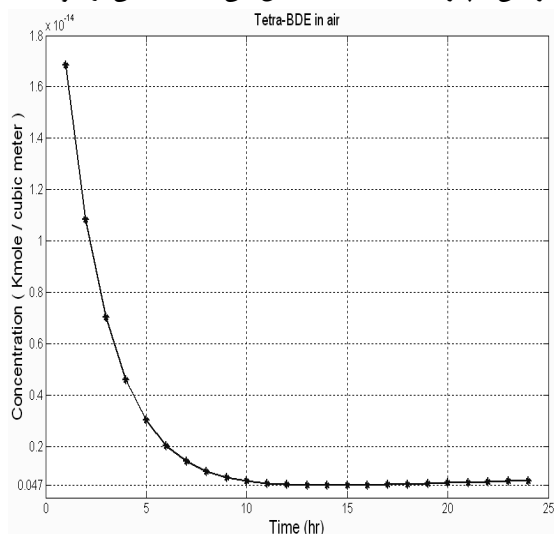
$$W_t(1)=1.7e6$$

$$W_t(2)=5.5e6$$

$$W_t(3)=4.5e5$$

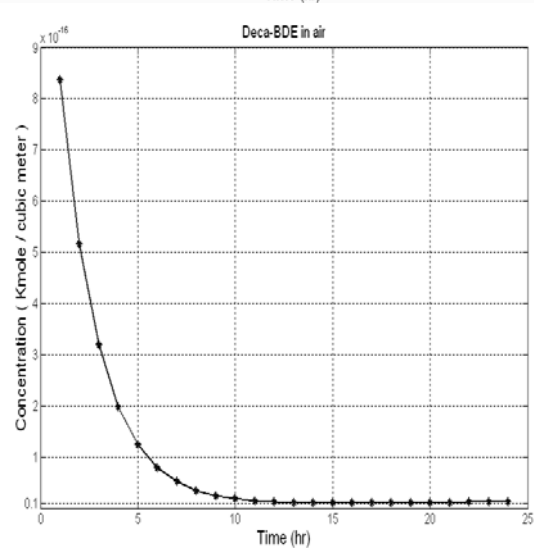
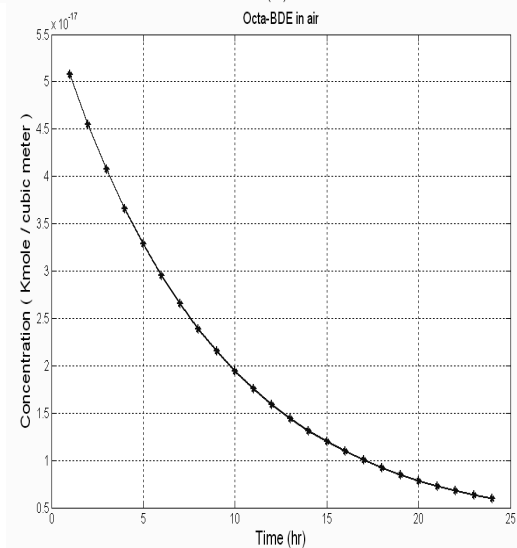
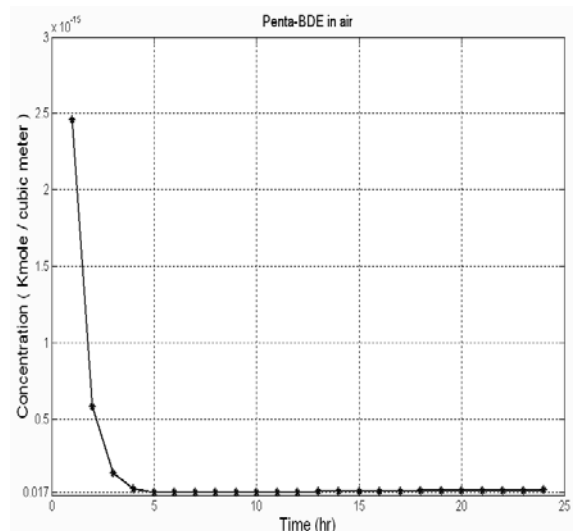
نشان دهنده کاهش آهسته پنتا و اکتا برمودی فنیل اتر با گذشت زمان در خاک می‌باشد که ناشی از انتقال آنها به آب و تبدیل آنها به Tetra-BDE و محصولات دیگر است.

نمودارهای مربوط به نرخ تغییرات ماده Tetra-BDE و Deca-BDE در بخش خاک به صورت صعودی است اما تغییرات آنها نیز بسیار آهسته و در مدت ۲۴ ساعت به نسبت ثابت است. علت اصلی افزایش اندک Tetra-BDE تبدیل Octa-BDE و Penta-BDE به آن است. اما دلیل اصلی افزایش ناچیز Deca-BDE، انتقال این ماده سنگین از هوا به خاک است.



به مواد سبک‌تر تجزیه شده و به همین دلیل افزایش غلظت آن کمتر از افزایش غلظت Penta-BDE یا Tetra-BDE است. با وجود این به دلیل اینکه غلظت اولیه آن در این بخش بیشتر از غلظت اولیه سه ماده دیگر است، بنابراین غلظت نهایی آن نیز بیشتر است و بخش آب را بیشتر از سه ماده دیگر آلوده می‌کند.

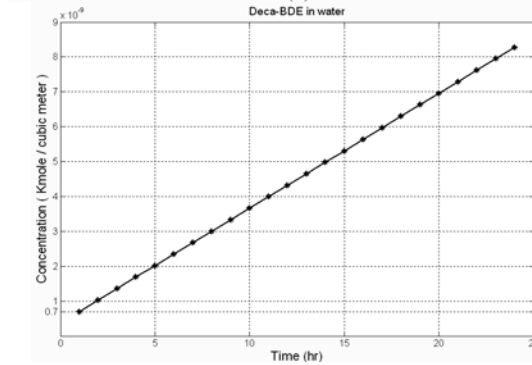
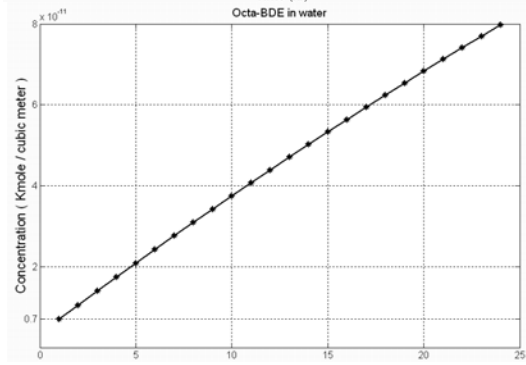
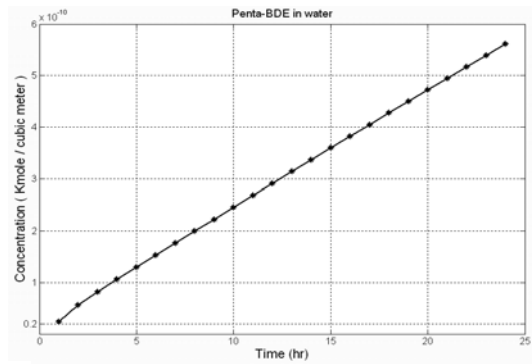
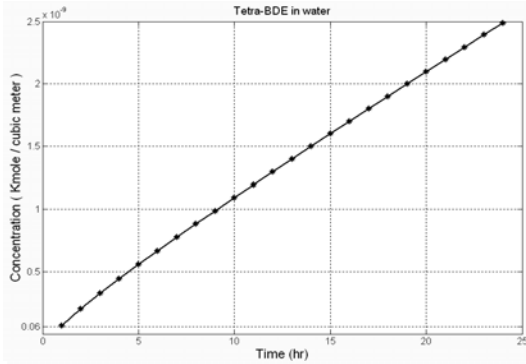
در شکل شماره (۶) که مربوط به غلظت‌های بخش خاک است، کاهش و همچنین افزایش غلظت‌ها مشاهده می‌شود. البته این کاهش و افزایش در مدت بیست و چهار ساعت بسیار کم است. این شکل



PBDE

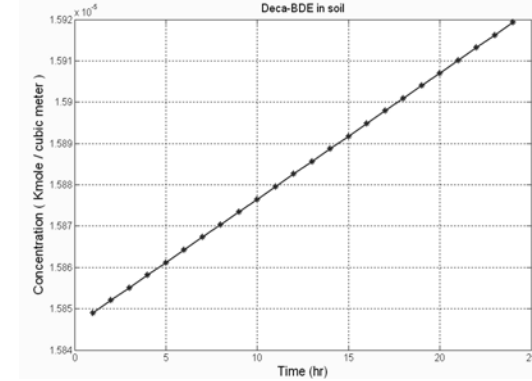
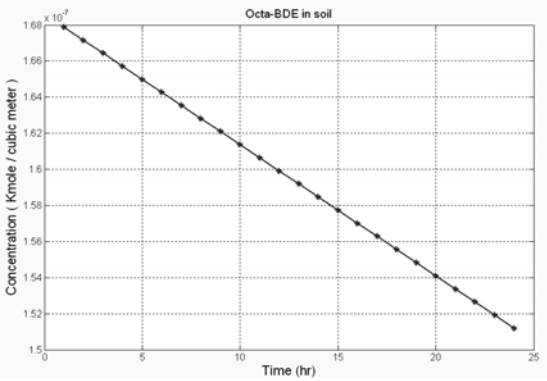
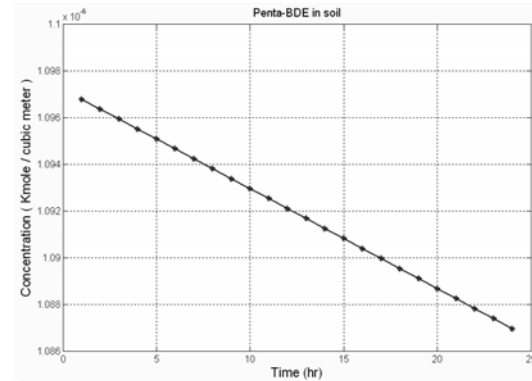
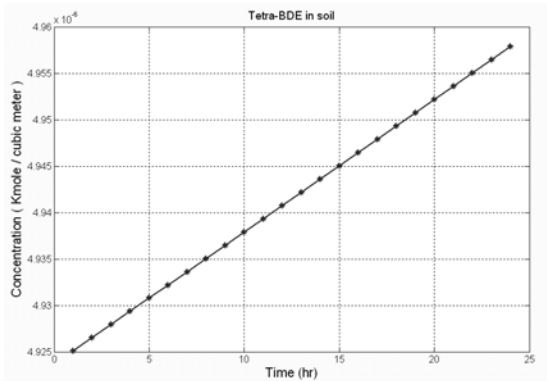
() :

PBDEs



PBDE

:()



PBDE

:()

بازدارندگی شعله به وسیله پلی دی فنیل اتر برومینه ها توسط مولکول هیدروکسید برم ایجاد می شود که در نتیجه رادیکال های پر انرژی H و OH با رادیکال کم انرژی برم جایگزین می شوند و رادیکال برم ایجاد شده، مانع از انجام مناسب واکنش های رادیکالی احتراق می شود.

چهار پلی دی فنیل اتر برومینه تجاری مهم در محصولات الکترونیکی و الکترونیک به منزله بازدارنده شعله وجود دارند که به علت پایدار و سمی بودن و زیست انباشتگی از اهمیت زیست محیطی ویژه ای برخوردارند و باعث آلودگی های زیست محیطی، نظیر آلودگی هوا می شوند.

Alaee, M. and Wenning, R.2002. The Significance of Brominated Flame Retardants in the Environment: Current understanding, issues and challenges, *Chemosphere*, Vol. 46, pp .579-582.

Alaee, M., et al.2003. An Overview of Commercially used Brominated Flame Retardants, their Applications, their use Patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environment International*, Vol. 29, pp. 693-689.

Benites, J.2002. Principles and modern applications of mass transfer operations, Wiley-Interscience: New York.

Covaci, A. ; Voorspoels, S. and de Boer, J.2003. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples – a review, *Environment International*, Vol. 29, pp. 735-756.

Danish EPA.1999. Brominated Flame Retardants: Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, Env Project No. 494/1999.

Darnerud, P.O., et Al. 2001. "PBDEs: Occurrence, Dietary Exposure and Toxicology," *Environmental Health Perspectives Supplements* Vol. 109, pp. 49-68.

De Boer, J., de Boer, K., and Boon, J. P.2000. Polybrominated Biphenyls and Diphenyl ethers, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3 Part K. New Types of Persistent Halogenated Compounds. Ed. J. Paasivirta, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Hale, R., et al.2003. Polybrominated diphenyl flame retardants in the North American Environment, *Environment International*, Vol. 29, pp. 771-779.

Kastanek, F., et al. 1999. Biodegradation of poly chlorinated biphenyls and volatile chlorinated hydrocarbons in contaminated soils and ground water in field condition, international biodeterioration and biodegradation, Vol. 29(6), pp. 39-47.

Kwok, E. S. C.; Atkinson, R.; Arey, J. 1995. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with Dichlorobiphenyls, 1-Chlorodibenzo-*p*-dioxin, 1,2-Dimethoxybenzene, and Diphenyl ether: Estimation of OH radical reaction rate constants for PCBs, PCDDs, and PCDFs, Environ. Sci. Technol, 29, 1591-1598.

Mackay, D., et al. 1996. Assessing the fate of new and existing chemicals: a five-stage process, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 15, No. 9, pp. 1618-1626.

Menad, N., Björkman, B., and Allain, E.G. 1998. Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 24, pp 65-85.

Ogura, I., Masunaga, S., Nakanishi, J. 2003. Analysis of atmosphere behavior of PCDDs/PCDFs by a one compartment box model, Chemosphere Vol. 52(4), pp. 399-412.

Pederson, S., et al. 1996. MCC Technical Report: Electronics Industry Environmental Roadmap, Appendix I – Composition of Typical Desktop Computer System; MCC-ECESM-001-96. Microelectronics and Computer Technology Corporation.

Ramaswami, A., B. Milford, J. and Small, M. 2005. Integrated environmental modelling, pollutant transport, fate, and risk in the environment, publ: John Wiley and sons.

Rayne, S., Ikonomou, M.G. and Antcliffe, B. 2003. Rapidly Increasing Polybrominated Diphenyl Ether Concentrations in the Columbia River System from 1992 to 2000, Environmental Science and Technology Vol. 37 Issue 13, pp. 2847-2854.

Scheringer, M. 1996. Persistence and spatial range as endpoint of an exposure-based assessment of organic chemicals, environmental science and technology Vol. 30(5), pp. 1652-1659.

Tohka, A. and Zevenhoven, R. 2002. Brominated Flame Retardants: A Nuisance in Thermal Waste Processing? TMS Fall 2002 Extractions and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economical Aspects, Helsinki University of Technology, Laboratory for Energy Engineering and Environmental Protection. Luleå, Sweden.

Troitzsch, J. 1998. Overview of Flame Retardants: Fire and Fire Safety, Markets and Applications, Mode of Action and Main Families, Role in Fire Gases and Residues, Chimica Oggi, Vol. 16.

Wania, F. ; Mackay, D.1999. The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment, *Environmental Pollution*, Vol. 100, pp. 223-240.

WHO .1994. Brominated Diphenyl Ethers. IPCS, *Environmental Health Criteria* 162, World Health Organization, Geneva.