

اثر فاضلاب کارخانه چرم سازی بر میزان کروم و تعیین شکل‌های شیمیایی آن در خاک

حمیدرضا محمد پوران^{۱*} - امیر فتوت^۲ - غلامحسین حق‌نیا^۳ - اکرم حلاج‌نیا^۴ - محمود چمساز^۵

تاریخ دریافت: ۸۷/۳/۱

تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۵

چکیده

کروم جزء فلزاتی است که به دلیل ویژگی‌های خاص، کاربردهای متعددی در صنایع گوناگون دارد. به موازات گسترش استفاده از این فلز، ورود آن به محیط زیست نیز افزایش یافته که این مسأله به طور بالقوه خطرات زیست محیطی متعددی را در بردارد. در بخش اول این پژوهش که با هدف بررسی اثر پساب کارخانجات چرم‌سازی بر رفتار کروم در خاک صورت گرفت، بخشی از خاک‌های تحت تأثیر فاضلاب تصفیه نشده شهرک چرم‌شهر مشهد مورد ارزیابی قرار گرفتند و مقدار کروم کل، کروم ۶ ظرفیتی و نسبت توزیع کروم در شکل‌های تبادل‌ی، مواد آلی، کربناتی و باقیمانده این خاک‌ها بررسی شد. بخش دوم این پژوهش با هدف بررسی اثر مقدار کروم وارد شده به خاک، بافت خاک و مقدار ماده‌آلی بر توزیع کروم در شکل‌های مختلف در طول زمان انجام شد. در این بخش روند احیاء شدن کروم ۶ ظرفیتی نیز با گذشت زمان مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی خاک‌های تحت تأثیر فاضلاب در منطقه چرم‌شهر، آلودگی این خاک‌ها با کروم تا عمق ۴۵ سانتیمتری از سطح مشاهده شد. در عصاره‌گیری پی در پی این خاک‌ها مشخص شد که در حدود ۹۰٪ از کروم در شکل باقیمانده قرار دارد. ترتیب توزیع کروم در شکل‌های مختلف این خاک‌ها به صورت زیر بود.

شکل باقیمانده < شکل کربناتی < شکل موادآلی > شکل تبدالی

نتایج نشان داد که زمان اثر بسیار مهمی بر توزیع کروم در شکل‌های مختلف، بخصوص در زمان کوتاه از ورود کروم به خاک دارد. اگرچه تیمارهای اعمال شده به جز موارد معدودی از نظر آماری تأثیر معنی‌داری بر توزیع کروم در شکل‌های مختلف نداشتند، ولی از مهمترین نتایج این بخش می‌توان به افزایش سهم کروم در شکل تبدالی با افزایش مقدار کروم وارد شده به خاک اشاره کرد که از دیدگاه زیست محیطی دارای اهمیت بسیار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کروم، ماده آلی، شکل شیمیایی، زمان

مقدمه

مشخص می‌نماید. از جمله آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی فلزات سنگین هستند که خطرناک بودن آنها از جهات گوناگون مانند سرطان‌زایی و ایجاد صدمات ژنتیکی به خاطر پخش آنها در محیط‌های مختلف آب و هوا، خاک و گیاهان محرز شده است (۲ و ۳). کروم یکی از فلزاتی است که به صورت بسیار گسترده‌ای در صنعت استفاده شده و هر روز کاربردهای تازه‌ای برای آن شناخته می‌شود. ویژگی‌های منحصر بفرد کروم و کاربردهای متعدد آن در صنعت، این عنصر را بالقوه به یکی از آلاینده‌های عمده زیست محیطی تبدیل کرده‌است (۵).

کروم در طبیعت اغلب به شکل کروم ۳ ظرفیتی دیده می‌شود و کروم ۶ ظرفیتی موجود در محیط زیست غالباً در اثر فعالیت‌های صنعتی به محیط زیست وارد شده است (۳۴). کروم ۳ ظرفیتی عمدتاً در خاک به شکل اکسیدهای کم محلول و نسبتاً غیرفراهم وجود دارد. حالیت کروم ۳ ظرفیتی در خاک به pH وابسته است و در pH های بیشتر از

توسعه روزافزون صنایع منجر به تولید فاضلاب‌هایی شده است که دفع و نشت آنها به آب‌های مورد مصرف کشاورزی و خاک مسایل پیچیده زیست محیطی را به وجود آورده است. کنترل آلودگی محیط زیست و نیاز به استفاده مجدد از پسابها، لزوم استفاده از روش‌های تصفیه را در محل تولید پساب و قبل از ورود آنها به محیط زیست

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه

فردوسی مشهد

(Email: hamidpouran@yahoo.com)

* - نویسنده مسئول:

۲- دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۴- کارشناس ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۵- دانشیار گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد

شکلهای شیمیایی فلزات سنگین در خاکها به ما کمک می‌کند تا ارزیابی بهتری از ایجاد خطرات زیست محیطی احتمالی و پویایی فلزات سنگین در خاک داشته باشیم (۳۲).

وجود ۱۷٪ صنایع چرم کشور در شهرک چرمشهر واقع در حاشیه شهر مشهد و حجم بالای پساب تولیدی این صنایع تهدیدی برای محیط زیست منطقه است. مصرف بالای کروم در فرآوری چرم (میانگین ۸۰ کیلوگرم برای هر تن پوست خام) و غلظت بالای آن در پساب خروجی (به‌طور میانگین ۶۳ میلی‌گرم در لیتر) خطر آلودگی را برای خاکهای تحت تأثیر فاضلاب این صنایع به وجود می‌آورد. با توجه به اینکه در کشورمان در زمینه آلودگی کروم در خاک مطالعات بسیار کمی صورت گرفته، این تحقیق با هدف بررسی اثر فاضلاب صنایع چرم بر مقدار کروم کل و کروم ۶ ظرفیتی در خاک و نحوه توزیع آن در شکلهای مختلف و بررسی رفتار کروم در دو خاک با بافت متفاوت، در دو سطح مواد آلی، انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های خاک از منطقه ای برداشت شد که چندین سال متوالی به عنوان محل تخلیه نهایی فاضلاب کارخانجات چرم که به صورت مجتمع در ۳۵ کیلومتری شهر مشهد واقع شده‌اند مورد استفاده قرار می‌گرفته است. در زمان انجام این تحقیق فاضلاب این شهرک بدون هیچ گونه تصفیه ای توسط یک خط لوله اصلی به خارج از چرمشهر (منطقه‌ای که قرار بود در آینده تصفیه‌خانه‌ای احداث شود) منتقل شده و به فضای باز ریخته می‌شد. محل تخلیه فاضلاب، بخشی از بستر رود کشف رود (به گفته مردم منطقه) می‌باشد که در زمانهای متفاوت و با توجه به میزان نزولات جوی ممکن است در آن آب جریان داشته باشد. قابل ذکر است که در حال حاضر تصفیه‌خانه این شهرک فعال می‌باشد.

نمونه برداری به صورت مرکب، از ناحیه ای که تحت تاثیر فاضلاب قرار داشته است به عنوان خاک فاضلاب خورده و ناحیه ای که تحت تاثیر فاضلاب خروجی قرار نگرفته بود به عنوان خاک شاهد و از سه عمق ۱۵-، ۳۰-۱۵ و ۴۵-۳۰ سانتی متری و با سه تکرار انجام شد.

نمونه‌های خاک بعد از انتقال به آزمایشگاه در مجاورت هوا خشک شدند. نمونه‌های هوا-خشک بعد از خرد کردن کلوخه‌ها از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری (۱۳) تعیین گردید. pH در گل اشباع و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع مطابق روشهای معمول اندازه گیری شد (۲۶). ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با استفاده از روش چاپمن (۱۰)، مواد آلی خاک به روش والکلی-بلک (۳۵) و مقدار کربنات کلسیم معادل به روش خنثی سازی با اسید (۲۷) تعیین شد. برای عصاره گیری

۴/۵ به نحو کاملاً محسوسی کاهش می‌یابد. کروم ۳ ظرفیتی می‌تواند در pHهای بالا با لیگاندهای آلی شامل، اکسالات، سترات، مالات، EDTA، DTPA و پلیمرها کمپلکسهای پایدار تشکیل دهد. حضور کمپلکسهای آلی می‌تواند به طور معنی‌داری بر غلظت کل کروم ۳ ظرفیتی موجود در محلول خاک مؤثر باشد (۱۶). کروم ۶ ظرفیتی به طور قابل توجهی از کروم ۳ ظرفیتی محلولتر و متحرکتر بوده و جذب آن در pHهای خنثی تا قلیایی کمتر از pHهای اسیدی می‌باشد (۷). اکسید شدن کروم ۳ ظرفیتی به کروم ۶ ظرفیتی می‌تواند به طور جدی برای محیط زیست خطرناک باشد که این مسأله به دلیل تحرک و سمیت بسیار بالای کروم شش ظرفیتی در محیط می‌باشد (۲۱). کروم ۶ ظرفیتی موجود در خاک تقریباً در اغلب شرایط محیطی به صورت یک آنیون محلول وجود دارد (۱۱). با اینحال کروم ۶ ظرفیتی از لحاظ ترمودینامیکی در خاک پایدار نیست و به راحتی در محیطهای طبیعی خاک به کروم ۳ ظرفیتی تبدیل می‌شود (۹).

تبدیل کروم ۶ ظرفیتی به ۳ ظرفیتی در خاکها، احتمالاً در نتیجه احیا شدن بوسیله آهن ۲ ظرفیتی در محلول خاک، سطوح مینرالها، ترکیبات گوگردی احیاء شده و یا مواد آلی صورت می‌گیرد (۶). همچنین احیاء کروم ۶ ظرفیتی بوسیله مواد آلی در خاکهای اسیدی از خاکهای قلیایی سریعتر است (۹). به دلیل اینکه کروم ۶ ظرفیتی به راحتی به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌شود، می‌توان انتظار داشت در اغلب شرایط در خاکها کروم ۳ ظرفیتی به عنوان شکل اصلی کروم در خاک مشاهده شود (۷).

سمیت کروم می‌تواند با احیاء شدن کروم ۶ به کروم ۳ ظرفیتی و افزایش مقدار جذب آن در خاک کاهش یابد. در این ارتباط مواد آلی به عنوان ترکیبات الکترون دهنده می‌توانند نقش مؤثری در احیاء کروم ۶ ظرفیتی داشته باشند. تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که روند تبدیل کروم ۶ به کروم ۳ ظرفیتی با افزایش مواد آلی شدت می‌یابد. که این امر قابلیت نگهداری کروم در خاک را افزایش داده و باعث می‌شود جذب آن توسط گیاهان و همچنین انتقال کروم به سفره‌های آب زیرزمینی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کند (۸ و ۲۳).

جذب سطحی کروم ۳ ظرفیتی در خاکها همبستگی زیادی با ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار رس خاک دارد و خاکهایی که ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتری دارند معمولاً کروم ۳ ظرفیتی بیشتری را نگهداری (جذب سطحی) می‌کنند. تحرک کروم در خاک با افزایش مقدار رس کاهش می‌یابد که این مسأله به نوع رس موجود در خاک نیز مرتبط است به طوری که هر چه سطح ویژه رس افزایش یابد قدرت نگهداری فلزات سنگین نیز افزایش پیدا می‌کند (۲۴، ۳۰ و ۳۱).

تغییرات شرایط زیست محیطی مانند اسیدی شدن، تغییر پتانسیل اکسید و احیا و یا افزایش لیگاندهای آلی می‌تواند باعث تحرک فلزات سنگین و حرکت آنها از فاز جامد به فاز محلول شود. از اینرو تشخیص

کارخانه کود آلی مشهد تهیه شد. در این کارخانه بخشی از زباله های خانگی شهر مشهد جهت تهیه کمپوست مورد استفاده قرار می گیرد. ۱۰۰ گرم از نمونه های خاک تیمار شده درون ظروف پلاستیکی

جای داده شدند و رطوبت خاک بوسیله آب مقطر به رطوبت معادل ظرفیت مزرعه رسانده شد. با توجه به اینکه پس از نمونه برداری در زمان های ۴۸ ساعت، ۱۰ و ۲۰ روز نمونه ها حذف می گردید جمعاً ۷۲ واحد آزمایشی تهیه شد. در تمام طول دوره آزمایش رطوبت نمونه های خاک در محدوده ظرفیت مزرعه (رطوبت معادل) حفظ شده و نمونه ها در دمای آزمایشگاه نگهداری گردیدند.

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی به صورت فاکتوریل و با سه تکرار انجام شد. به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده های آزمایش از نرم افزار MSTAT C استفاده گردید و مقایسه میانگین ها با استفاده از آزمون چند دامنه ای دانکن انجام شد.

نتایج و بحث

برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک تحت تاثیر فاضلاب و خاک شاهد در سه عمق مختلف در جدول ۱ و برخی خصوصیات فاضلاب شهرک چرم شهر در جدول ۲ آورده شده است. خاکهای منطقه در رده انتی سول قرار گرفت. خاک شاهد خاکی است که تحت تاثیر فاضلاب قرار نداشته و به عنوان پایه ای برای مقایسه اثرات فاضلاب استفاده شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود مقدار کروم سه و شش ظرفیتی در فاضلاب مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران (۱) در رابطه با حد مجاز غلظت کروم در استفاده از فاضلابهای صنعتی و شهری به منظور رها سازی در محیط یا استفاده در کشاورزی که در جدول ۳ آورده شده است بسیار بیشتر است.

با توجه به جداول ۱ و ۲ تغییر در قابلیت هدایت الکتریکی خاک تحت تاثیر فاضلاب به دلیل قابلیت هدایت الکتریکی بالای فاضلاب دور از انتظار نبود. وجود ترکیبات آلی در فاضلاب موجب اختلاط مقدار مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک تحت تاثیر فاضلاب نسبت به خاک شاهد گردیده است. افزایش مقدار کربنات کلسیم معادل در اعماق ۳۰-۱۵ و ۴۵-۳۰ در خاک تحت تاثیر فاضلاب می توان به دلیل آبشویی این ترکیبات در اثر فاضلاب از افق بالایی و تجمع آن در افقهای پایین تر باشد.

مقدار زیاد کروم در پساب بالقوه خطر آلودگی با کروم را در خاک تحت تاثیر آن نشان می دهد. در خاکهای تحت تاثیر فاضلاب مقدار بالای کروم اندازه گیری شده موید این مطلب است. به طوریکه مقدار کروم در خاک تحت تاثیر فاضلاب (۴۵-۰ سانتی متر) در یک هکتار در حدود ۱۱۳۰ کیلو گرم محاسبه می گردد. این در حالی است که بر

کروم کل در نمونه های خاک از روش تیزاب سلطانی استفاده شد (۲۸). مقدار کروم کل در عصاره ها بوسیله دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو ۶۷۰ تعیین گردید.

برای تعیین کروم ۶ ظرفیتی از روش جیمز وهمکاران (۱۵) استفاده شد. با استفاده از این روش مجموع کروم ۶ ظرفیتی محلول، تبادل و غیر قابل تبادل تعیین می گردد. در این روش به ۲/۵ گرم خاک ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲۸ مولار کربنات سدیم (Na_2CO_3) و ۰/۵ مولار سود اضافه شده و نمونه ها به مدت یک ساعت تکان داده شدند. سپس نمونه ها به مدت یک ساعت بر روی حمام بخار در دمای ۹۰-۹۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند و بعد از سرد شدن با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. در نهایت مقدار کروم ۶ ظرفیتی در نمونه ها با استفاده از روش دی فنیل کربازید یا دی پی سی در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد. برای تعیین شکل های شیمیایی کروم در خاک از روش عصاره گیری پی در پی اسپوزیتو و همکاران (۲۹) استفاده گردید. در این روش شکل های محلول، تبادل و جذب شده، پیوند یافته با مواد آلی، کربناتی و باقیمانده اندازه گیری شد. به این ترتیب که از محلول ۰/۵ مولار نیترات پتاسیم برای جداسازی شکل محلول و تبادل، از محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم به منظور جداسازی شکل متصل به مواد آلی، از محلول اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ۰/۰۵ مولار جهت استخراج شکل کربناتی و از اسید نیتریک ۴ مولار برای جداسازی شکل باقیمانده (Residual) استفاده شد. غلظت کروم در عصاره ها به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

در بخش دوم تحقیق جهت تهیه تیمارهای آزمایش دو نمونه خاک، با بافتهای متفاوت انتخاب گردید. در این مطالعه اثر فاکتورهای بافت خاک در دو سطح (سبک و سنگین)، مقدار کروم در دو سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، مقدار ماده آلی در ۲ سطح صفر درصد (مقدار اولیه) و ۱ درصد (مقدار اولیه بعلاوه یک درصد کمپوست شهری) و همینطور زمان در ۳ سطح ۴۸ ساعت، ۱۰ روز و ۲۰ روز بر روی تغییرات کروم در شکل های مختلف بوسیله عصاره گیری پی در پی و همچنین روند تبدیل شدن کروم ۶ ظرفیتی به کروم ۳ ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه تیمار کروم از نمک $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ به عنوان ترکیب حاوی کروم استفاده شد. لازم به ذکر است دلیل استفاده از این ترکیب ایجاد تیمار کروم ۶ ظرفیتی بود، تا علاوه بر بررسی توزیع کروم در شکل های مختلف در طول زمان روند تبدیل ظرفیت کروم ۶ به کروم ۳ ظرفیتی نیز بررسی گردد. کمپوست مورد استفاده در این تحقیق از

۱۵-۰ سانتی متری اندازه گیری شد که نشان دهنده حرکت تدریجی کروم به اعماق پایین تر می باشد. تفاوت کروم شش ظرفیتی در عمق ۳۰-۴۵ سانتی متری با اعماق بالاتر ناچیز بود.

عصاره گیری متوالی روشی سودمند برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک است. اطلاعات بدست آمده از این طریق در جهت پیشگویی زیست فراهمی و تبدیل شکل‌های شیمیایی فلزات به یکدیگر ارزشمند است. در شکل ۱ میانگین درصد توزیع کروم در خاک تحت تاثیر فاضلاب در شکل‌های شیمیایی مختلف و در سه عمق نمونه برداری شده آورده شده است.

طبق گزارش‌های دفتر سازمان حفاظت محیط زیست ایران حد مجاز مقدار کروم بر حسب کیلو گرم در هکتار برای کمیته اقتصادی اروپا ۵۰، کشور آلمان ۲۰۰، شمال شرق آمریکا ۱۰۰ و هلند ۵۰۰ گزارش شده است (۱). در خاک شاهد مقدار کروم در حد دقت اندازه گیری این فلز با دستگاه جذب اتمی نبود که در جدول با عدد صفر مشخص گردیده است. کروم شش ظرفیتی تمایل بسیار زیادی به احیا شدن دارد و بسیار سریع به کروم سه ظرفیتی تبدیل می شود (۳) بر این اساس در خاک تحت تاثیر فاضلاب مقدار کروم شش ظرفیتی نسبت به مقدار کروم کل بسیار کوچک بود. بیشترین مقدار کروم کل در عمق

(جدول ۱) - برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های تحت تاثیر فاضلاب و شاهد

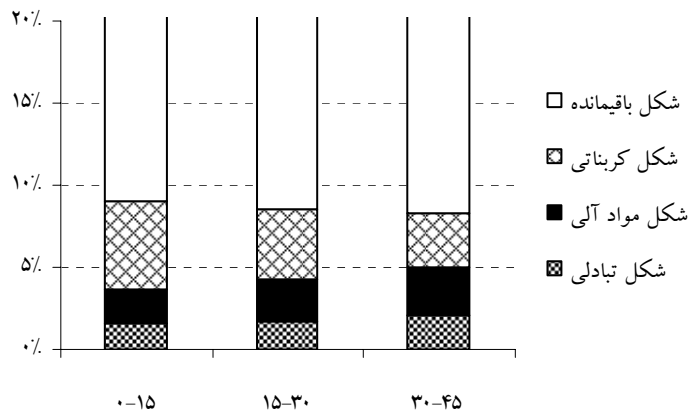
Cr (VI) (mg kg ⁻¹)	Total Cr (mg kg ⁻¹)	pH	CCE (%)	OM (%)	CEC (cmol c kg ⁻¹)	EC (dS m ⁻¹)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	عمق	خاک
۱/۶۵	۲۱۸/۹۴	۸	۱۴/۰۵	۱/۳۵	۹/۷۷	۱۲/۵	۱۲/۷	۳۲/۸	۵۴/۵	۰-۱۵	
۱/۶۵	۱۸۲/۰۱	۸/۳	۲۰/۳	۱/۴۲	۱۱/۸۹	۱۲/۷	۱۳/۵	۳۷	۴۹/۵	۱۵-۳۰	تحت تاثیر فاضلاب
۱/۹۲	۱۷۹/۹۸	۸	۲۲/۰۶	۱/۲	۱۱/۷۷	۱۲/۶	۱۴	۳۷	۴۹	۳۰-۴۵	
.	.	۸/۱	۱۶/۳	۰/۲۷	۷/۵۹	۲/۷	۱۱/۸	۲۲/۸	۶۴/۴	۰-۱۵	
.	.	۸/۲	۱۸	۰/۳۳	۹/۸۵	۲/۵	۱۲/۷	۱۵/۵	۷۱/۸	۱۵-۳۰	شاهد
.	.	۸/۲	۱۸	۰/۲۵	۹/۲۵	۲	۱۱/۲	۱۸/۳	۷۰/۵	۳۰-۴۵	

(جدول ۲) - برخی خصوصیات فاضلاب شهرک چرم شهر

Cr (VI) (mg L ⁻¹)	Total Cr (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	BOD (mg L ⁻¹)	مقدار کل نمک‌های محلول (mg L ⁻¹)	pH	EC (dS m ⁻¹)
۰/۹	۳۵	۱۵۰۰	۳۰۰۰	۴۲۰۰	۸/۷۵	۲۲/۷

(جدول ۳) - بیشترین غلظت مجاز کروم سه و شش ظرفیتی در فاضلاب

استفاده در کشاورزی			تخلیه به آب‌های سطحی			شکل کروم
هند	فرانسه	ایران	هند	فرانسه	ایران	
۲	۱/۵	۲	۲	۱/۵	۲	Cr (III) (mg L ⁻¹)
۲	۰/۱	۱	۰/۱	۰/۱	۰/۵	Cr (VI) (mg L ⁻¹)



(شکل ۱) - درصد توزیع کروم در شکل‌های مختلف در سه عمق ۱۵-۰، ۳۰-۱۵ و ۴۵-۳۰ سانتی متری

(جدول ۴) - برخی از خصوصیات خاکهای مورد مطالعه

مشخصات خاک	خاک شماره ۱	خاک شماره ۲
درصد آهک	۷/۹	۲۱/۳
درصد مواد آلی	۱/۵۶	۱/۴
درصد رس	۱۸/۱۲	۵۵/۶۲
درصد شن	۶۲/۵	۱۱/۸۷
درصد سیلت	۱۹/۳۷	۳۲/۵
EC (dS m ⁻¹)	۲/۵۲	۵/۶۶
CEC (cmole kg ⁻¹)	۸/۶۹	۲۰/۶۵
pH	۷/۹۷	۷/۱۶

(جدول ۵) - برخی از خصوصیات کمپوست زباله شهری

درصد کربن آلی	درصد نیتروژن کل	EC dSm ⁻¹ (۱:۵)	pH (۱:۵)	C/N
۲۶/۲۳	۱/۲۳	۷/۴	۶/۸۷	۲۱/۳۲ : ۱

(جدول ۶) - تاثیر تیمارهای کروم، ماده آلی و بافت خاک بر مقدار کروم (درصد) در شکل‌های مختلف در زمانهای صفر، ۱۰ و ۲۰ روز

شکل باقیمانده	شکل کربناتی		شکل ماده آلی		شکل تبادل		زمان صفر	زمان ۱۰ روز	زمان ۲۰ روز	زمان صفر	زمان ۱۰ روز	زمان ۲۰ روز
	۲۰ روز	۱۰ روز	۲۰ روز	۱۰ روز	۲۰ روز	۱۰ روز						
Cr VI 200 (mg kg ⁻¹)	۳۵/۴a	۲۵/۸ab	۷/۸c	۹/۹ab	۹ab	۴/۳b	۱۱/۵a	۱۰/۶a	۶/۲b	۴۳/۳c	۵۴/۷b	۸۱/۷a
Cr VI 400 (mg kg ⁻¹)	۳۰/۲a	۱۶/۲b	۴/۸cd	۵/۹ab	۱۰/۸ab	۳/۴b	۱۰/۵a	۱۱/۸a	۶/۵b	۵۳/۵c	۶۱/۲b	۸۵/۴a
ماده آلی ۰٪	۳۲/۵a	۱۸/۴b	۵/۶c	۷/۲ab	۱۱/۹ab	۳/۵b	۹/۱a	۱۲/۶a	۵/۹b	۵۱/۲c	۵۷/۱b	۸۵/۱a
ماده آلی ۱٪	۳۱/۵a	۲۰/۷b	۶c	۷/۵ab	۸/۳ab	۴b	۱۲/۵a	۱۰/۱a	۶/۹b	۴۸/۶c	۶۰/۹b	۸۳/۱a
بافت سبک	۳۰/۴a	۱۸/۹b	۳/۶d	۱۱/۸ab	۱۴/۷a	۴/۹b	۱۱/۲a	۱۰/۹a	۵/۸b	۴۶/۶c	۵۵/۵b	۸۵/۷a
بافت سنگین	۳۳/۶a	۲۰/۲b	۸/۱c	۲/۹b	۵/۶b	۲/۴b	۱۰/۵a	۱۱/۹a	۷b	۵۳/۱c	۶۲/۴b	۸۲/۵a

هر یک از شکل‌ها به طور جداگانه تجزیه آماری شده اند و حروف غیر مشترک لاتین نشانه معنی دار بودن میانگینها می باشد.

برخی از خصوصیات اندازه گیری شده خاکهای مورد مطالعه در جدول ۴ آورده شده است.

جهت تهیه تیمار ماده آلی از کمپوست زباله شهری استفاده شد که برخی از خصوصیات آن در جدول ۵ آورده شده است. تاثیر تیمارهای کروم، ماده آلی و بافت خاک بر مقدار کروم (درصد) در شکل‌های مختلف در زمانهای صفر، ۱۰ و ۲۰ روز در جدول ۶ آورده شده است. افزایش مقدار کروم از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم باعث افزایش مقدار کروم در شکل تبدلی در هر سه زمان گردید اگرچه این افزایش معنی دار نبود. کاهش مقدار کروم در طول زمان در هر دو تیمار معنی دار بود. انتظار می رود روند کاهش درصد کروم موجود در شکل تبدلی و یا خروج آن از این شکل و انتقال آن به شکل‌های دیگر با گذشت زمان ادامه یابد، تا در نهایت به تعادل رسیده و به یک مقدار ثابت در خاک برسد. کاهش کروم در شکل تبدلی منجر به کاهش فراهمی کروم برای گیاهان می گردد که این

در آزمایشی که توسط والتر و همکاران (۳۶) در خاکهای تحت تاثیر فاضلاب شهری انجام گرفت کروم تنها در شکل باقی مانده قابل اندازه گیری بود. در این ارتباط در تحقیق مک گراث (۲۲) در مطالعه بر روی خاکهایی که در دراز مدت تحت تاثیر فاضلاب بوده اند بیش از ۸۰ درصد کروم در شکل باقیمانده اندازه گیری شد. نتایج مشابه در مطالعه کروم در شکل‌های مختلف در ۱۲ خاک کشاورزی در ترکیه توسط للی (۱۹) نیز بدست آمد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود در هر سه عمق در خاک تحت تاثیر فاضلاب بیش از ۹۰ درصد کروم در شکل باقیمانده مشاهده شد. ترتیب توزیع کروم در شکل‌های مختلف به صورت شکل باقیمانده < شکل کربناتی < شکل مواد آلی < شکل تبدلی بود. در بخش دوم مطالعه روند توزیع کروم شش ظرفیتی در شکل‌های مختلف در سه زمان و تحت تاثیر تیمارهای بافت، مقدار ماده آلی و مقدار کروم بررسی گردید.

و همکاران، (۴) مقدار کروم در شکل مواد آلی را برای خاکهای شنی ۷٪ و برای خاکهای رسی ۷/۸٪ گزارش کردند. کوژه ارژن و استاپر، (۱۷) مقدار کروم اندازه‌گیری شده در شکل آلی را ۳۰ روز پس از افزودن کروم را در خاک رسی ۷٪ و در خاک شنی ۸/۲٪ گزارش کردند.

با توجه به جدول ۶ درصد کروم موجود در شکل مواد آلی با گذشت زمان برای سطح صفر ماده آلی روند صعودی و نزولی داشته ولی برای تیمار یک درصد ماده آلی با گذشت زمان، پیوسته روند صعودی خود را حفظ کرد. سطوح مختلف کروم، بافت خاک و افزایش ماده آلی تاثیر معنی داری بر مقدار کروم در شکل کربناتی نداشت. با این حال، درصد کروم موجود در شکل کربناتی خاک شنی بمراتب بیشتر از خاک رسی بود. در زمان صفر، درصد کروم موجود در شکل تبدالی در بافت سبک ۲ برابر بافت سنگین بود. افزایش درصد کروم برای هر دو بافت تا زمان ۱۰ روز ادامه یافت و بعد از آن درصد کروم موجود در شکل کربناتی در هر دو بافت کاهش پیدا کرد. استوارت و همکاران، (۳۰) به تاثیر ترکیبات حاوی کربن غیر آلی مانند کربنات کلسیم بر زیست فراهمی کروم در خاک اشاره کردند و بر این عقیده اند که با افزایش کربنات کلسیم فراهمی کروم برای گیاهان کاهش می‌یابد.

بیشترین درصد کروم در شکل کربناتی برای هر دو سطح ماده آلی در زمان ۱۰ روز اندازه‌گیری شد. برای هر دو سطح ماده آلی درصد کروم در شکل کربناتی از زمان صفر تا ۱۰ روز افزایش یافته و پس از آن کاهش پیدا کرد. کوژه ارژن و استاپر، (۱۷) تاثیر ماده آلی را بر افزایش کروم در شکل کربناتی گزارش کردند به طوری که پس از ۳۰ روز از افزودن کروم به خاک درصد کروم در شکل کربناتی خاک پیتی (سرشار از مواد آلی) ۱۲/۸٪ و خاک با مواد آلی کم (Cambisols) ۲/۲٪ اندازه‌گیری شد.

افزایش درصد کروم در شکل باقیمانده در طول زمان افزایش معنی داری داشت. تاثیر سطوح مختلف کروم در هر یک از زمانها معنی دار نبود. تنها در زمان صفر تاثیر بافت خاک بر مقدار کروم در شکل باقی مانده معنی دار بود که در بافت سنگین بیش از بافت سبک مشاهده شد. کوژه ارژن و استاپر، (۱۷) درصد کروم موجود در شکل باقیمانده را ۳۰ روز پس از افزودن کروم به خاک در خاک شنی ۲۲/۱ و در خاک رسی ۳۲/۳ درصد گزارش کردند. در مطالعه بالاسوی و همکاران، (۴) درصد کروم در شکل باقیمانده در خاک شنی ۶۰/۷ و در خاک رسی ۵۹/۷ گزارش شد.

افزایش یک درصد ماده آلی تاثیر معنی داری بر مقدار کروم در شکل باقیمانده نداشت.

تاثیر تیمارهای آزمایش بر مقدار کروم شش ظرفیتی در طول زمان در جدول ۷ آورده شده است.

مسئله از دیدگاه کاهش خطر آلودگی و سمیت، برای گیاهان قابل توجه است (۲۲).

فوی و پسی، (۱۲) با تاکید بر این که در بسیاری از موارد، غلظت کل یک فلز سنگین اطلاعات مفیدی در ارتباط با پتانسیل آلودگی آن فلز در خاک در اختیار ما قرار نمی‌دهد، به اهمیت شکل تبدالی و نقش این شکل در آلوده شدن گیاهان یک منطقه به فلزات سنگین از جمله کروم اشاره کردند. لیلینگن و ویتو، (۲۰) بر اهمیت شکل تبدالی به عنوان یکی از عوامل اصلی در زیست فراهمی کروم برای گیاهان تاکید و خطرات احتمالی موجود در ارتباط با غلظتهای بالای کروم را برای محیط زیست منطقه خاطر نشان کردند.

در مقایسه تاثیر بافت خاک بر مقدار کروم در شکل تبدالی تاثیر معنی داری بین دو خاک وجود نداشت. در زمان صفر، سهم کروم موجود در شکل تبدالی در بافت سبک بیشتر بود. در فاصله زمانی کوتاه از ورود کروم به خاک شدت خروج کروم از شکل تبدالی در بافت سبک بیش از بافت سنگین بود، به طوری که در زمان ۱۰ روز، سهم کروم در شکل تبدالی بافت سنگین از بافت سبک بیشتر شد. مقدار کروم موجود در شکل تبدالی برای هر دو بافت سبک و سنگین در طول زمان کاهش پیدا کرد.

کوژه ارژن و استاپر، (۱۷) به بررسی اثر بافت خاک بر توزیع کروم ۶ ظرفیتی در شکل‌های مختلف در دو بافت سبک و سنگین پرداختند. آنها درصد کروم موجود در شکل تبدالی را در زمان ۳۰ روز پس از اعمال تیمار کروم در خاک رسی ۵۵/۱٪ و در خاک شنی ۵۶/۴٪ گزارش کردند. مطالعات مختلف نشان می‌دهد که خواص رسها تاثیر قابل توجهی در افزایش مقدار فلزات سنگین در شکل تبدالی دارند (۱۸ و ۸).

در این تحقیق افزودن یک درصد ماده آلی تاثیر معنی داری بر مقدار کروم در شکل تبدالی نداشت.

کوژه ارژن و استاپر، (۱۷) در گزارش خود چنین ذکر کردند که در خاکهای سرشار از مواد آلی (Peat Soils) پس از گذشت ۳۰ روز از افزودن کروم به خاک تنها ۰/۵٪ آن در شکل تبدالی قرار داشت، در حالی که این مقدار برای خاکهای Cambisols که دارای مواد آلی کمی بودند به ۸۴/۲٪ رسید. آنها چنین عنوان کردند که دلیل چنین امری انتقال کروم از شکل تبدالی به شکل مواد آلی بوده و افزایش مواد آلی باعث کاهش کروم در شکل تبدالی و افزایش آن در شکل مواد آلی شده است. نتایج مشابه در برخی مطالعات دیگر هم بدست آمده است (۸ و ۱۴). با توجه به جدول ۶ در این تحقیق نیز کاهش مقدار کروم در شکل تبدالی و در مقابل افزایش مقدار آن در شکل مواد آلی در تیمارهای مختلف در طول زمان می‌تواند موید این مطلب باشد. سطوح مختلف کروم، بافت خاک و افزایش یک درصد ماده آلی در هر یک از زمانها تاثیر معنی داری بر مقدار کروم بالاسوی

(جدول ۷) - تاثیر تیمارهای کروم، ماده آلی و بافت خاک بر مقدار کروم ۶ ظرفیتی در طول زمان

	زمان صفر	زمان ۱۰ روز	زمان ۲۰ روز
Cr VI 200 (mg kg ⁻¹)	۵۸a	۳۰/۹b	۱۳/۶c
Cr VI 400 (mg kg ⁻¹)	۵۷/۲a	۲۹/۲b	۱۱/۱c
ماده آلی ۰	۵۶a	۳۰/۷b	۱۳/۲c
ماده آلی ۱٪	۵۹/۳a	۲۹/۲b	۱۱/۵c
بافت سبک	۵۶/۳a	۳۱/۱b	۱۲/۵c
بافت سنگین	۵۸/۶a	۲۹/۱b	۱۲/۳c

حروف غیر مشترک لاتین نشانه تفاوت معنی دار میانگینها می باشد.

نتیجه گیری

اگرچه در حدود ۹۰ درصد کروم اندازه گیری شده در خاک تحت تاثیر فاضلاب کارخانجات چرم در شکل باقیمانده مشاهده شد با این حال با توجه به مقدار بسیار بالای کروم افزوده شده به خاک، مقدار کروم موجود در شکل‌های تبادل‌ی و آلی نیز بالقوه برای محیط زیست منطقه نگران کننده می باشد. نتایج نشان داد که زمان اثر بسیار مهمی بر توزیع کروم در شکل‌های مختلف خاک، بخصوص در کوتاه مدت دارد. افزایش کروم به خاک موجب افزایش سریع مقدار آن در شکل تبادل‌ی گردید که در طی زمان به تدریج از مقدار آن در این شکل کاسته شد. مقدار کروم در شکل باقیمانده در طول زمان افزایش پیدا کرد. توزیع درصد کروم در شکل‌های مختلف در دو سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم معنی دار نبود. بافت خاک و افزودن یک درصد ماده آلی نیز تغییرات معنی داری بر توزیع کروم در شکل‌های مختلف موجب نشد.

در طول زمان مقدار کروم شش ظرفیتی به طور معنی داری کاهش پیدا کرد. اگرچه در هر یک از زمانها سطوح مختلف کروم، بافت خاک و ماده آلی بر مقدار کروم شش ظرفیتی تاثیر معنی داری نداشت. همانطور که گفته شد کروم شش ظرفیتی به مراتب سمی تر، متحرک تر و خطرناکتر از کروم سه ظرفیتی می باشد. بنابراین بررسی روند احیا شدن کروم شش ظرفیتی از زمان ورود به خاک و با گذشت زمان از اهمیت خاصی برخوردار است (۲۵). هم اکنون احیای کروم شش ظرفیتی موجود در خاک و تبدیل آن به کروم سه ظرفیتی به عنوان یکی از راههای برطرف کردن آلودگی خاک در نظر گرفته می شود (۳۳). تحقیقات نشان می دهد که مواد آلی می تواند نقش مثبتی در کاهش سمیت و احیای کروم شش ظرفیتی داشته باشد (۸ و ۳۳). علاوه بر تاثیر بافت خاک و مواد آلی برخی تحقیقات به تاثیر فعالیت میکروارگانیسمها و شرایط مناسب برای فعالیت آنها بر تغییر کروم در خاک اشاره می کند (۳۳).

منابع

- ۱- معاونت تحقیقاتی سازمان حفاظت محیط زیست. ۱۳۷۳. استاندارد خروجی فاضلابها، انتشارات دفتر آموزش زیست محیطی
- ۲- مصدقی‌نیا، ع.، واعظی، ف. ارزیابی جنبه‌های عملی و اقتصادی کاهش کروم در پساب صنایع آبکاری. ۱۳۷۰. طرح پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت
- 3- Anonymous. 1998. Phytoaccumulation of chromium, Uranium and plutonium in Plant Systems, Amarillo National Resource Center for Plutonium (ANRCP)-1998-3
- 4- Balasoio, C., Zagury, G. Deschenes. L. 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition, Science of the Total Environment, 280:239-255
- 5- Barnhart, J. 1997. Chromium Chemistry and Implications for Environmental Fate-and Toxicity, Journal of Soil Contamination, 6:561-569
- 6- Bartlett, R. 1991. Chromium cycling in soils and water, Environmental Health Perspectives, 92:17-24
- 7- Bartlett, R. James, B. 1983. Behavior of chromium in soil: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms, Journal of Environmental Quality, 12:177-181
- 8- Bolan, N. Adriano, D. Natesan, R. Koo, B. 2003. Effects of Organic Amendments on the Reduction and Phytoavailability of Chromate in Mineral Soil, Journal of Environmental Quality, 32:120-128
- 9- Cary, E. Allawya, W. Olsen, O. 1977. control of chromium concentrations in food plants, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 25:305-309
- 10- Chapman, H. D. 1965. cation exchange capacity, In: Methods of Soil Analysis, Agronomy 9, C. A. Black

- (eds). American Society of Agronomy., Inc., Madison WI, 891-901.
- 11- Fendorf, S. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67:55-71
 - 12- Foy, G. Pacey, G. 2000. Specific extraction of chromium (VI) using supercritical fluid extraction, *Talanta*, 51: 339-347
 - 13- Gee. G.W. Bauder, J.W. 1982. Hydrometer Method. in: Klute, A. (Ed), *Methods of Soil Analysis: Physical Properties*, Part 1, second ed. Agron Monogr, No 9. Madison WI: ASA and SSSA., 383-314.
 - 14- Hungrui, M. A. Wang, X. Zhang, C. 2003. Cr(III) accumulation and phytoavailability in alkaline soils contaminated by tannery sludge, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 15:15-21
 - 15- James, B. R. Petura, J. C. 1995. "Hexavalent Chromium Extraction From Soils - A Comparison Of 5 Methods." *Environmental Science & Technology*, 29(9): 2377-2381
 - 16- Kumpiene, J. Montesinos, I. C. Lagerkvist, A. Maurice, C. 2007. Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil, *Chemosphere*, 67: 410-417.
 - 17- Kuzeh Erzen, N. Stupar, J. 2003. Fractionation of Chromium in Soils Treated with Aqueous Solutions of Cr(VI) and Ce(III), *Acta Chim Slov*, 50:67-81
 - 18- Lavado, R. Porcelli, C. 2000. Contents and main fractions of trace elements in Typic Argiudolls of Argentinean Pamps, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 12:67-69
 - 19- Leli, N. K. 2004. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. *Chemosphere*, 57: 1473-1478
 - 20- Lilleengen, B. Wibeto, G. 2002. Graphite furnace atomic absorption spectrometry used -for determination of total, EDTA and acetic acid extractable chromium and cobalt in soils, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372: 187-195
 - 21- Makino, T. Kamewada, K. Hatta, T. Takahashi, Y. Sakurai, Y. 1998. Determination of Optimal Chromium Oxidation Conditions and Evaluation of Soil Oxidative Activity in Soils, *Journal of Geochemical Exploration*, 64:435-441
 - 22- McGrath, S. P. Cegarra, J. 1992. Chemical Extractability Of Heavy-Metals During And After Long-Term Applications Of Sewage-Sludge To Soil. *Journal of Soil Science*, 43(2): 313-321
 - 23- Natesan, R. Bolan, S. 2002. Sequestration and bioavailability of chromium in soils, the 17th world soil science conference, Thailand, Symposium no 47, Paper no 1796
 - 24- PanssarKallio, M. Reinikainen, S. Oksanen, M. 2001. Interaction of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, *Analytica Chimica Acta*, 439:9-17
 - 25- Reddy, K. Parupudi, U. Devulapalli, S. Xu, C. 1997. Effect of Soil composition on the removal of chromium by electrokinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 55:135-158
 - 26- Rhoades, J. D. 1982. In *Methods of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties*, Part 2. 2nd Ed. Agron. Monogr. No.9. A. L. Page (eds). ASA and SSSA, Madison WI, pp.167-179
 - 27- Richards, L.A. 1969. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Agriculture Handbook No: 60
 - 28- Rudel, H. Terytze, K. 1999. Determination of Extractable Chromium(VI) in Soils Using a Photometric Method, *Chemosphere*, 39:697-708
 - 29- Sposito, G. Lund, L. J. 1982. Trace-Metal Chemistry In Arid-Zone Field Soils Amended With Sewage-Sludge, I: Fractionation Of Ni, Cu, Zn, Cd, And Pb In Solid-Phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2): 260-264.
 - 30- Stewart, M.A. Jardine, P.M. Barnett, M.O. Mehlhorn, T.L. Hyder, L.K. McKay, L.D. 2003. Influence of Soil Geochemical and Physical Properties on the Sorption and Bioaccessibility of Chromium(III), *Journal of Environmental Quality*, 32:129-137
 - 31- Sterckeman, T. Douay, F. Baize, D. Fourier, H. Proix, N. Schwartz, C. Carignan, J. 2006. Trace element distribution in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*. 57: 392-410.
 - 32- Sutherland, R. Tack, F. Tolosa, C. Verloo, M. 2000. Operationally defined metal fraction in road deposited sediments, Honolulu, Hawaii, *Journal of Environment Quality*, 29: 1431-1439
 - 33- Tokunaga, T. Wan, J. Firestoem, M. Haze, T. Olson, K. 2003. In Situ Reduction of Chromium(VI) in Heavily Contaminated Soils through Organic Carbon Amendment, *Journal of Environmental Quality*, 32:1641-1649

- 34- United States Environmental Protection Agency, October 2000, Technical Fact Sheet For Chromium Hazards and Alternatives
- 35- Walkley, A. Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Journal of Soil Science*, 34: 29-38.
- 36- Walter, I. Cuevas, G. 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application, *Science of The Total Environment*, 226(2-3): 113-119
- 37- Watanabe, T. Hirayama, T. 2001. Genotoxicity of Soil, *Journal of Health Science*, 47:433-438

The effect of leather processing industries waste water on chromium and its fractions in soil

H.R. Mohammad Pouran* – A. Fotovat – G.H. Haghnia – A. Halajnia – M. Chamsaz¹

Abstract

Chromium is among the metals that has numerous applications in various industries due to its specifications. Widespread use of this metal in different industries has unfortunately been accompanied by its increased release into environment and this entails numerous environmental hazards. In the first phase of the research that was conducted to evaluate the effect of the leather processing companies' sewage on chromium behavior on soil, samples of soil affected by the sewage of leather processing companies were studied. Hexavalent chromium and chromium distribution ratio in exchangeable organic, carbonated and residual fractions of these soils were examined. The second phase of this research was conducted to assess the effect of time, chromium, soil texture and soil organic matter on chromium distribution in soil fractions. In this phase of the research also the reduction process of hexavalent chromium with time was evaluated. In the evaluation of the soils affected with chromium in Charmshahr area of Mashhad the contamination was observed in 45-centimeter depth of the soil. In sequential extractions of these soils it was shown that 90% of the chromium was in the residual fraction. The chromium distribution order in various fractions of these soils was as follows:

Exchange fraction > Organic fraction > Carbonated fraction > residual fraction

The results showed that time had an important effect on the chromium distribution in various soil fractions especially in short term. Treatments of this section had not a significant effect on the chromium distribution in various fractions statistically except in limited cases. Among the most important results of this phase, we can cite the increased contribution (percentage) of chromium to exchangeable fraction with increased level of chromium in soil and this is so important from the environmental point of view.

Key words: Chromium, Organic matter, Fraction

(* - Corresponding author Email: hamidpouran@yahoo.com)

1 - Former MSC Student and academic staff of Ferdowsi University of Mashhad, respectively