

## بررسی میزان کروم کل و شش ظرفیتی محلول و غیر محلول سیمان تپ او ۲ در کارخانجات سیمان کشور، سال‌های ۸۳-۱۳۸۲

دکتر منصور رضا زاده آذری<sup>\*</sup>، ممد رضا فرخ زاده<sup>پ</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** ترکیبات شش ظرفیتی کروم به صورت محلول و غیر محلول که به مقادیر قابل ملاحظه‌ای در سیمان یافت می‌شوند از سوی مؤسسات بین‌المللی به عنوان عوامل سرطان‌زا در انسان شناخته شده‌اند. با توجه به عدم اطلاع از مقادیر ترکیبات شش ظرفیتی کروم در سیمان کارخانجات کشور، این تحقیق در سال‌های ۳-۱۳۸۲ انجام گرفت.

**مواد و روش‌ها:** این تحقیق به روش توصیفی در چهار کارخانه بوشهر، هرمزگان، اردبیل و داراب انجام گرفت و نمونه‌های توده براساس روش شماره ۹۰۱ NIOSH از مراحل هشت گانه خط تولید به صورت احتمالی طبقه‌بندی نمونه‌برداری و به روش‌های ۷۶۰۰ و ۷۰۲۴ NIOSH آنالیز شدند. مقادیر ترکیب کروم کل و ترکیبات شش ظرفیتی محلول و غیر محلول آن به تفکیک کارخانجات و مراحل تولید تعیین شد و مورد قضاوت آماری قرار گرفت.

**یافته‌ها:** مقدار کروم کل در محصول نهایی سیمان چهار کارخانه بوشهر، هرمزگان، اردبیل و داراب به ترتیب  $7/15 \pm 1/7$ ،  $9/10 \pm 0/10$ ،  $6/28 \pm 2/3$  و  $8/39 \pm 4/3$  میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار کروم شش ظرفیتی محلول به ترتیب  $1/40 \pm 2/5$ ،  $1/43 \pm 7/8$ ،  $1/40 \pm 2/4$  و  $1/10 \pm 2/4$  میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار کروم شش ظرفیتی غیر محلول به ترتیب  $0/25 \pm 1/3$ ،  $3/31 \pm 9/5$ ،  $3/76 \pm 5/2$  و  $2/2 \pm 2/7$  میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شدند. کروم کل کارخانه سیمان بوشهر در بالاترین حد و کارخانه سیمان اردبیل در کمترین سطح از سایر کارخانه‌ها بود که این اختلاف از لحاظ آماری نیز معنی‌دار است ( $p < 0/001$ ). کروم شش ظرفیتی محلول و غیر محلول کارخانه سیمان بوشهر در حد بالاترین و کارخانه سیمان اردبیل در کمترین سطح از سایر کارخانه‌ها بود که این اختلاف در هر دو مورد از لحاظ آماری معنی‌دار است ( $p < 0/001$ ).

**نتیجه‌گیری:** میزان ترکیبات کروم شش ظرفیتی در محصول نهایی کارخانجات سیمان ایران به مراتب بیشتر از سیمان کشورهای اروپایی است و این امر می‌تواند سلامت شاغلین در صنعت سیمان و کارگران ساختمانی را تحت تأثیر قرار دهد. از اینرو، روش‌های جدید تولید سیمان جهت کاهش ترکیبات یاد شده در سیمان کشور توصیه می‌شود.

**واژگان کلیدی:** کروم کل، کروم شش ظرفیتی محلول، کروم شش ظرفیتی غیر محلول، استاندارد سیمان و کوره سیمان

### مقدمه

برای جانوران و گیاهان ممکن است مخاطره‌آمیز باشد (۲). ترکیبات کروم شش ظرفیتی با توانایی اکسیداسیون بیشتر، به مراتب سمی‌تر گزارش شده‌اند (۳). کروم در هوای محیط‌های کاری نظیر صنایع تولید فروکرومات، فرآیند تصفیه سنگهای معدنی حاوی کروم، کارخانه‌های تولید کننده مواد شیمیایی نسوز، صنایع تولید سیمان و فرآیندهای احتراق حاصل

کروم یکی از فراوان‌ترین عناصر پوسته زمین است. کروم به صورت عنصر در محیط زیست یافت نمی‌شود و در حالت‌های اکسیداسیون در گستره Cr+۲ تا Cr+۶ در طبیعت وجود دارد که پایدارترین اشکال آن کروم سه و شش ظرفیتی است (۱). ترکیب سه ظرفیتی در مقدار کم به صورت ریز مغذی برای متابولیسم گلوکز، چربی و پروتئین پستانداران مورد نیاز است ولی مقادیر زیاد آن

\* نویسنده مسؤول: دانشیار، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی. آدرس برای مکاتبه: تهران، اوین، بلوار دانشجو، دانشکده بهداشت. mrazari@yahoo.com

۲. کارشناس ارشد HSE شرکت سهامی احداث صنعت

عایق کاری کوره سیمان گزارش شده است (۱۳). با توجه ارتقای کیفی سیمان، اثرات حاد سیمان در سلامت کارگران کشور فنلاند به صورت درمانیت آلرژیک پوستی در کشور فنلاند ۸۰ درصد کاهش داشته است (۱۴). به طور کلی سیمان پرتلند تولید شده در اکثر کشورها حاوی ۱ الی ۴۰ میلیگرم کروم شش ظرفیتی (محلول در آب) در هر کیلوگرم از سیمان خشک است که به عنوان خطر بالقوه کار با سیمان از سوی مؤسسات بهداشت حرفه‌ای در چندین کشور جهان معرفی شده است. کروم شش ظرفیتی هنگامی که سیمان با آب مخلوط می‌شود حل گشته و تماس مکرر دست با سیمان مخلوط با آب منجر به بیماری‌های پوستی نظیر اگزما یا زخم‌های کرومات می‌شود که معمولاً ناتوان کننده و حاد است (۱۵).

به طور کلی مقدار کروم شش ظرفیتی محلول موجود در مواد خام سیمان (سنگ آهک، مواد معدنی رسی) بسیار اندک (کمتر از  $\text{mg/kg}$  ۱/۰) گزارش شده است، ولی مقدار کروم شش ظرفیتی محلول در محصول نهایی کارخانجات سیمان قابل ملاحظه است و در گستره  $\text{mg/kg}$  ۴۰-۱ گزارش شده است و این امر نشان دهنده پیدایش کروم شش ظرفیتی در مراحل مختلف فرآوری سیمان است (۱۶). به طور کلی، مقدار کروم به صورت کل و قابل حل در آب موجود در سیمانهای پرتلند به عواملی نظیر مواد اولیه، درجه خلوص مواد، فرآیند تولید کلینکر، ساختار گلوله های فولادی آسیاب، مواد نسوز مورد استفاده در کوره، نوع سیمان تولید شده بستگی دارد (۱۷ و ۱۸). در یک مطالعه در مورد آجرهای نسوز از جنس منیزیوم کروم که به مدت ۲۷ روز در کوره‌های سیمان مصرف و فرسوده شده بودند از جهات مختلف مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که هیچ مقدار کروم شش ظرفیتی در آجر نو و استفاده نشده وجود ندارد ولی در مورد آجر مصرف شده، تنها در سطح روی آجر کروم شش ظرفیتی به میزان ۱۶۴ میلیگرم بر کیلوگرم یافت شد و لایه‌های زیرین، فاقد آن بودند (۱۹).

با توجه به اهمیت صنعت سیمان در اقتصاد کشورمان، مقادیر کروم کل و کروم های شش ظرفیتی در این تحقیق بر روی سیمان تیپ ۱ و ۲ کارخانجات سیمان بوشهر، هرمزگان، اردبیل و داراب در سالهای ۳-۱۳۸۲ انجام گرفت. در این مطالعه کروم کل و کروم شش ظرفیتی (محلول و غیرمحلول در آب) در مواد اولیه سیمان (سنگ آهک، مواد معدنی رسی)، کلینکر، مواد افزودنی بر حسب نوع سیمان (پوزولان، گچ) و سیمان پخته شد. هدف دیگر این بررسی نحوه

از سوخت‌های فسیلی وجود دارد. اثرات زیان‌آور ناشی از کروم در انسان مربوط به حالت شش ظرفیتی آن است و مکانیزم اثر کروم شش ظرفیتی به صورت تحریک پوست، غشای مخاطی و سرطان‌زایی به خاطر احیای آن به کروم سه ظرفیتی و تولید واسطه‌های بسیار فعال و واکنش دهنده و ایجاد ترکیبات و پیوندهای خاص با ماکرومولکول‌های داخل سلولی گزارش شده است (۴). کروم شش ظرفیتی همراه با آرسنیک، بریلیوم، کادمیوم نیکل از سوی مؤسسات بین المللی نظیر آژانس بین المللی تحقیقات سرطان، اتحادیه اروپا و برنامه سم‌شناسی ایالات متحده به عنوان عوامل سرطان‌زا در انسان شناخته شده‌اند (۵).

ترکیبات کروم سه ظرفیتی به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به کروم شش ظرفیتی سمیت کمتری دارند و التهاب و تحریک پوستی کمتری نیز ایجاد می‌کنند (۶ و ۷).

آلودگی منابع آب و خاک محیط زیست به ترکیبات کروم به صورت رهاسازی گرد و غبار کوره سیمان از طریق دودکش و همچنین دفع ضایعات مواد نسوز کوره در زیر خاک، مشکلات زیست محیطی حادی را به وجود آورده است (۸ و ۹).

کارخانجات سیمان یکی از منابع آلوده کننده محیط زیست به ترکیبات کروم شناخته شده‌اند. در یک مطالعه در ترکیه، غلظت کروم در نمونه‌های خاک و گیاه برداشته شده از منطقه روستایی نزدیک کارخانه به طور معنی‌داری بیشتر از مناطق شاهد اندازه‌گیری شد. غلظت خون ساکنین محل نیز مورد اندازه‌گیری شد. آنالیز خون اهالی نیز نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در قیاس با منطقه شاهد بوده است. براساس معاینات و بررسی‌های پوستی در جوامع روستایی اطراف کارخانه، اثر مواجهه با ترکیبات کروم به صورت تفاوت حساسیت پوستی در دو جمعیت مورد و شاهد نیز گزارش شده است (۱۰). به لحاظ خطرات بالقوه ترکیبات کروم شش ظرفیتی، موضوع پاک‌سازی محیط، توجه بسیاری از محققان را جلب نموده است. در چندین مطالعه، مسأله کروم زدایی فاضلاب‌های صنعتی و آب‌های زیر زمینی و خاک‌های و رسوبات مورد بررسی قرار گرفته است (۱۱).

از سال ۱۹۸۱ در کشورهای دانمارک، فنلاند و سوئد مقادیر کروم شش ظرفیتی در سیمان به مقدار کمتر از دو میلیگرم در کیلوگرم کاهش داده شد. عوامل کاهش مقادیر کروم شش ظرفیتی در سیمان تولید شده در کشورهای یاد شده اضافه نمودن یک ترکیب افزودنی ثبت شده به سیمان به نام کروماتین (۱۲) و استفاده از آجرهای از جنس ترکیبات منیزیوم و آلومینیم به جای آجرهای کرومیت برای

ورود ترکیبات شش ظرفیتی کروم به محصول سیمان در فرآیند تولید بود.

## مواد و روش ها

تحقیق به روش توصیفی انجام گرفت. نوع مواد اولیه مصرفی، درجه خلوص آنها، انواع فرآورده‌های نسوز مصرفی در کوره، نوع و میزان سوخت مصرفی، نوع و میزان مواد افزودنی، متغیرهای موجود در فرآیند، ظرفیت واحد تولیدی و سایر عوامل مداخله گر بررسی و ثبت گردید.

در این مطالعه نمونه های توده براساس روش شماره NIOSH ۱۹۰۱ به صورت احتمالی طبقه‌ای، نمونه‌برداری شد (۲۰). با توجه به احتمال احیای، کروم شش ظرفیتی به صورت کروم سه ظرفیتی، نمونه‌ها در اسرع وقت در فاصله سه روزه برای اندازه‌گیری کروم‌های شش ظرفیتی محلول و غیر محلول و همچنین کروم کل بر اساس روش‌های ۷۶۰۰ و NIOSH ۷۰۲۴ آنالیز شدند (۲۱ و ۲۲). برای سنجش کروم کل از روش جذب اتمی استفاده شد (کروم کل شامل کروم فلزی، دو و سه ظرفیتی است). محلول استخراج مورد استفاده اسید نیتریک ۵ درصد است و برای آنالیز از هالوکاتد مربوطه با طول موج ۳۵۷/۹ نانومتر استفاده شد. همچنین برای سنجش کروم شش ظرفیتی محلول و نامحلول از روش طیف‌نگاری در گستره طول موج مرئی (۵۴۰ نانومتر) استفاده شد. مناطق هشت گانه در این مطالعه بر اساس ردیابی منشأ کروم در سیمان و پیدایش کروم‌های شش ظرفیتی در طول فرآیند صنعتی تعیین شد. نمونه‌های مناطق یک الی دو مرتبط با مواد خام اصلی سیمان و مراحل سه الی پنج فراوری مواد خام به صورت سنگ شکنی، خردکردن و آسیاب است و نمونه مرحله شش حاصل پخت مواد خام در کوره و نمونه‌های هفت الی هشت مربوط به آسیاب مواد و اضافه نمودن مواد افزودنی از قبیل پوزولان و گچ است. میزان کروم کل و مقادیر ترکیبات کروم شش ظرفیتی محلول و غیر محلول در فرآیند هشت گانه تولید و به تفکیک نام کارخانجات تعیین و مقادیر آن به روش ANOVA مورد قضاوت آماری قرار گرفت و در صورت وجود اختلاف معنی‌دار آماری، آزمون تکمیلی نیز انجام گرفت.

## یافته‌ها

میزان ترکیبات کروم کل شش ظرفیتی محلول و غیر محلول بر حسب مراحل تولید و به تفکیک نام کارخانجات در جداول ۱، ۲ و

۳ ارایه گردید. در جداول یاد شده مقادیر طبیعی ترکیبات مختلف کروم در مواد خام و نقش فرآیندهای کارخانجات سیمان در افزایش کروم موجود در سیمان ذکر شده است.

کروم کل در نمونه‌های سیمان (محصول نهایی) چهار کارخانه بوشهر، هرمزگان، اردبیل و داراب به ترتیب  $10.9 \pm 1.0$ ،  $10.3 \pm 0.8$ ،  $3.4 \pm 0.8$  و  $11.0 \pm 0.7$  میلی‌گرم بر کیلوگرم است (جدول ۱). کروم کل کارخانه بوشهر بیشتر از سایر کارخانه‌ها و کارخانه اردبیل کمتر از سایر کارخانه‌ها است و این اختلاف از لحاظ آماری نیز معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ). ضمناً کروم کل مواد خام (آهک و خاک رس) کمتر از محصول نهایی سیمان در تمامی کارخانجات است و این اختلاف در تمامی موارد از لحاظ آماری معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ).

کروم شش ظرفیتی محلول در نمونه‌های سیمان (محصول نهایی) چهار کارخانه بوشهر، هرمزگان، داراب و اردبیل به ترتیب  $52 \pm 4.0$ ،  $87 \pm 3.6$ ،  $42 \pm 1.0$  و  $32 \pm 2.8$  میلی‌گرم بر کیلوگرم است و میزان آن در بوشهر بیشتر از سایر کارخانه‌ها و کارخانه اردبیل کمتر از سایر کارخانجات است و این اختلاف از لحاظ آماری نیز معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ). ضمناً کروم شش ظرفیتی مواد خام (آهک و خاک رس) کمتر از محصول نهایی سیمان در تمامی کارخانجات است و این اختلاف در تمامی موارد از لحاظ آماری نیز معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ). کروم شش ظرفیتی غیر محلول در نمونه های سیمان (محصول نهایی) چهار کارخانه بوشهر، هرمزگان، داراب و اردبیل به ترتیب  $38 \pm 2.5$ ،  $9 \pm 5.3$ ،  $5 \pm 2.3$  و  $7 \pm 2.2$  میلی‌گرم بر کیلوگرم است و میزان آن در کارخانه بوشهر بیشتر از سایر کارخانه‌ها و در کارخانه اردبیل کمتر از سایر کارخانه‌ها است که این اختلاف از لحاظ آماری معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ).

ضمناً کروم شش ظرفیتی غیر محلول مواد خام (آهک و خاک رس) کمتر از محصول نهایی سیمان در تمامی کارخانجات است و این اختلاف در تمامی موارد از لحاظ آماری معنی‌دار است ( $p < 0.001$ ).

مواد افزودنی سیمان بعد از پخت در کوره از قبیل گچ و پوزولان نیز برای کروم کل، کروم‌های شش ظرفیتی آنالیز شد. مواد افزودنی کلینکر (گچ و پوزولان) در گستره (۲۲-۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم دارای کروم شش ظرفیتی محلول، و در گستره (۱۴-۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم دارای کروم شش ظرفیتی غیر محلول و در گستره (۱۳۱-۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم دارای کروم کل است.

جدول ۱- میانگین مقدار کروم کل (mg/kg) در فرایندهای تولید و به تفکیک کارخانجات

مراحل هشت گانه	آهک	رس	سنگ شکن	قبل از آسیاب	بعد از آسیاب	کلینکر	کلینکر پوزالان و گچ	محصول نهایی
بوشهر	۱۲/۱±۷/۴	۵۶/۸±۱۶/۳	۳۱/۱±۱۷/۳	۲۴/۹±۷/۹	۲۴/۷±۵/۳	۱۱۵/۲±۷/۸	۱۰۷/۴±۱۰/۷	۱۰۳/۹±۱۰/۰
هرمزگان	۴۱/۱±۱۶/۲	۲۱/۷±۴/۱	۲۵/۶±۶/۹	۴۶/۷±۳۶/۲	۲۳/۱±۴/۵	۹۴/۲±۷/۲	۹۴/۳±۶/۵	۸۵/۷±۷/۸
اردبیل	۸/۷±۱۱/۰	۲۹/۸±۳۱/۳	۴۴/۴±۴۵	۳۷/۹±۳۵	۵/۳±۴/۹	۲۷/۳±۱۲/۹	۲۲/۰±۴/۷	۳۹/۸±۳/۴
داراب	۲۲/۱±۱۹/۸	۲۴/۰±۲۳/۵	-	-	-	۱۱۳/۱±۷/۰	-	۹۶/۷±۱۱/۰

جدول ۲- میانگین مقدار کروم شش ظرفیتی محلول (mg/kg) در فرایندهای تولید و به تفکیک کارخانجات

مراحل هشت گانه	آهک	رس	سنگ شکن	قبل از آسیاب	بعد از آسیاب	کلینکر	کلینکر پوزالان و گچ	محصول نهایی
بوشهر	۰/۷±۰/۴	۱/۲±۱/۱	۰/۷±۰/۷	۰/۷±۰/۵	۱/۶±۱/۳	۴/۴±۳۸/۸	۲/۸±۳۴/۶	۵/۲±۴/۰/۸
هرمزگان	۲/۰±۱/۷	۰/۶±۰/۴	۱/۹±۰/۷	۱۵/۲±۱۲/۷	۰/۹±۰/۹	۷/۵±۲۵/۳	۵/۷±۱۴/۸	۸/۷±۳۶/۴
اردبیل	۰/۵±۰/۳	۰/۳±۰/۱	۰/۳±۰/۱	۰/۶±۰/۵	۰/۶±۰/۳	۰/۷±۰/۴	۰/۸±۱/۲	۴/۲±۱۰/۸
داراب	۰/۸±۰/۵	۰/۶±۰/۵	۰/۶±۰/۵	-	-	۵/۰±۲۷/۲	-	۳/۲±۲۸/۶

جدول ۳- میانگین مقدار کروم شش ظرفیتی غیر محلول (mg/kg) در فرایندهای تولید و به تفکیک کارخانجات

مراحل هشت گانه	آهک	رس	سنگ شکن	قبل از آسیاب	بعد از آسیاب	کلینکر	کلینکر پوزالان و گچ	محصول نهایی
بوشهر	۰/۲±۰/۵	۰/۲±۰/۴	۰/۳±۰/۹	۰/۰۲±۰/۱	۰/۰۲±۰/۱	۲۲/۰±۶/۰	۲۲/۰±۵/۲	۲۵/۰±۳/۸
هرمزگان	۰/۰±۰/۰	۰/۳±۰/۹	۰/۰۲±۰/۰۶	۰/۰۲±۰/۰۶	۰/۴±۰/۶	۷/۸±۴/۴	۷/۹±۳/۳	۱۳/۳±۵/۹
اردبیل	۰/۱±۰/۲	۰/۹±۱/۰	۰/۳±۰/۴	۰/۳±۰/۴	۰/۵±۲/۲	۶/۰±۲/۶	۵/۷±۲/۳۶	۶/۳±۲/۵
داراب	۰/۱±۰/۳	-	-	-	-	۳۳/۸±۰/۸	-	۲۲/۲±۲/۷

## بحث

و دلیل پیدایش کروم شش ظرفیتی محلول در محصول نهایی سیمان ایران می‌تواند به لحاظ اکسیداسیون کروم کل در فرآیند پخت کوره و رها سازی کروم شش ظرفیتی از آجرهای کرومیت اکسید شده در کوره تفسیر شود. با توجه به اختلاف معنی دار کروم کل قبل و بعد از کوره (جدول ۱) نقش مؤثر کوره در وارد کردن کروم شش ظرفیتی در محصول سیمان کارخانجات ایران نمایان می‌شود. به طور کلی، علت کمتر بودن کروم شش ظرفیتی محلول در سیمان اردبیل به لحاظ مقدار کمتر کروم کل مواد خام سیمان و همچنین روش راهبری مناسب کوره می‌تواند تفسیر شود. کروم شش ظرفیتی محلول ایران در گستره غلظتی ۴۱-۱۱ میلیگرم بر کیلوگرم، بیشتر از سیمان تولید شده در کشور اسپانیا ۲۴-۰/۹ میلیگرم بر کیلوگرم و استاندارد کشورهای اروپایی شمالی (۲ میلیگرم بر کیلوگرم) است (۱۶). با توجه به بهتر بودن کیفیت مواد خام سیمان ایران از سیمان کشور اسپانیا از لحاظ مقدار کروم کل آن، بار دیگر مدیریت فرآوری در مورد کارخانجات ایران در مورد کروم شش ظرفیتی محلول، مورد سؤال قرار می‌گیرد.

نتایج این تحقیق نشان داد که میزان کروم کل در چهار کارخانه به استثنای کارخانه اردبیل دارای یک الگوی افزایشی در فرآیند پخت کوره است (جدول ۱). کروم کل کارخانه بوشهر بیشترین و کارخانه اردبیل کمترین مقدار بوده است. مقدار کمتر کروم کل در محصول نهایی کارخانه اردبیل می‌تواند به لحاظ مقدار کمتر کروم کل در مواد خام سیمان (آهک و رس) و همچنین فرآوری بهتر در مراحل مختلف به ویژه کوره تفسیر شود. به طور کلی مقدار کروم کل سیمان کارخانجات ایران (نوع سیمان تیپ یک و دو) در گستره ۱۰۴-۴۰ میلیگرم بر کیلوگرم کمتر از سیمان تولید شده در کشور اسپانیا در گستره ۱۶۷-۲۰ میلیگرم بر کیلوگرم است (۱۶).

بر اساس این مطالعه مقدار کروم شش ظرفیتی محلول در مواد خام کارخانجات سیمان ایران تقریباً نزدیک به صفر است و از طرف دیگر کروم شش ظرفیتی در محصول نهایی کارخانجات ایران قابل ملاحظه و در گستره ۴۱-۱۱ میلیگرم بر کیلوگرم است (جدول ۲). لازم به ذکر است که کروم شش محلول سیمان کارخانه بوشهر بیشترین و کارخانه اردبیل کمترین مقدار اندازه گیری گردید

با توجه به سمیت ترکیبات کروم در سیمان ایران، استفاده از تکنولوژی مدرن فرآوری از جمله تغییر نوع آجرهای عایق کننده کوره برای کاهش میزان کروم‌های شش ظرفیتی و ارتقای کیفیت محصول سیمان همانند کشورهای اروپایی توصیه می‌شود (۱۱ و ۱۲).

### نتیجه گیری

مقدار کروم شش ظرفیتی محلول در سیمان ایران در مقایسه با استاندارد اروپا بسیار چشمگیر است.

مهمترین عامل پیدایش ترکیبات شش ظرفیتی کروم در سیمان ایران رهاسازی ترکیبات یاد شده از کوره به محصول نهایی سیمان تشخیص داده شد. مقدار کروم شش ظرفیتی غیر محلول در محصول نهایی کارخانجات ایران چشمگیر است.

با توجه به سمیت زیادتر کروم شش ظرفیتی غیر محلول در قیاس با کروم شش ظرفیتی محلول، مشکلات بهداشتی کروم شش ظرفیتی غیر محلول نیازمند به توجهات بیشتری است.

مقدار کروم کل، کروم شش ظرفیتی محلول و کروم شش ظرفیتی غیر محلول سیمان اردبیل کمتر از سایر کارخانجات است.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید بهشتی و شرکت سهامی سیمان اردبیل انجام شد.

به رغم مقدار ناچیز کروم شش ظرفیتی غیر محلول در مواد خام کارخانجات سیمان ایران، مقدار آن در محصول نهایی کارخانجات ایران قابل ملاحظه و در گستره ۶-۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (جدول ۳). به طور کلی، مقادیر کروم شش ظرفیتی غیر محلول کارخانه بوشهر بیشترین و کارخانه اردبیل کمترین است. همانند کروم شش ظرفیتی محلول، علت پیدایش کروم شش ظرفیتی غیر محلول در محصول نهایی سیمان، فرسایش آجرهای کرومیت فرسوده در کوره و رها سازی ترکیبات شش ظرفیتی کروم می‌تواند تفسیر گردد. این مطالعه برای اولین بار کروم شش ظرفیتی غیر محلول را در ایران مورد بررسی قرار داد و به طور کلی با توجه به دشواری اندازه‌گیری کروم شش ظرفیتی غیر محلول، اطلاعات مدونی در این مورد برای سیمان کشورهای مختلف دنیا به دست نیامده است (۱۷). با توجه به خواص سمی کروم شش ظرفیتی غیر محلول (۱-۲)، گستره غلظتی ۶-۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آن به مراتب جدی‌تر از کروم شش ظرفیتی محلول سیمان ایران در گستره غلظتی ۱۱-۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (۶).

میزان کروم کل و شش ظرفیتی محلول و غیر محلول در مواد افزودنی (پوزولان و گچ) سیمان‌های تیب مختلف نیز مورد بررسی قرار داده شد. بر اساس داده‌های این مطالعه نقش مواد افزودنی در میزان کروم کل و شش ظرفیتی محلول و نامحلول سیمان ایران ناچیز است.

## REFERENCES

- Goyer RA, Clarkson TW. Casarret and Doulls Toxicology, the basic science of poisons. 6th ed; PP: 2001:826-827.
- William Philip L, James Robert C, Roberts Stephen M. Principles of Toxicology, Environmental and Industrial application. John Wiley & Sons Inc. 2 nd ed; 2000; PP: 325-433.
- Barceloux DG. Chromium. J Clin Toxicol. 1999;37(2):173-194.
- Detmer B. Effects of carcinogenic metals on gene expression. Toxicol letters 2002; 127:63-68
- IARC: IARC Monographs on evaluation of carcinogenic risk to humans. Vol. 1-76. Lyon, France. World Health Organization, 2000.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienist. Threshold limit values for chemical and physical agents and biological exposure indices. 2005.
- Robert MA. Occupational skin disease. Grump and Stratton, Inc, New York . 1983; 130-5.
- Cervantes C. Interaction of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reveiws 2001; 25(3): 335-447.
- Jiasheng C, Wei-xian Z. The annual International Conference on Soil, Sediments and Water. Reduction and Immobilization of Chromium(VI) in Groundwater Using Nanoscale Iron Particles. University of Massachusetts Proceedings ; 2000 : 342-44.
- Iskal TA. Effects of chromium exposure from a cement factory. Environmental Research. 2003; (91): 113-18.
- Wildt C. On-site Remediation of Chromium-Contaminated Sediments by Combination of Sediment Washing and Stabilization with Magnesium Oxide/Limestone Mixtures. J Soil and Sediment 2004; (3): 184 -91.

12. Chromatin. Portland cement additive for production and selling of low chromium VI packed cement. Cementaren P, Krala UJ, Slovak Republic; 2003.
13. Fang H, Smith JD, Peaslee KD. Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. Resource, Conservation and Recycling. 1999; (25):111-24.
14. Pekka R, Hannele ST, Pekka L. Addition of ferrus sulfate to cement and risks of chromium dermatitis. Contact dermatitis 1996; 34:43-50 .
15. Jesper K, Jytte MC, Kristen B, Danref A. Certified reference material for chromate in cement. Analyst 1997; 122:1155-1159 .
16. Frias M, Sanchees MI. Total and soluble Chromium, Nickel ,and Cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish Commercial Cements. Cement and Concrete Research. 1999; 32:435-440.
17. Frias M, Sanchees MI. Determination and Quantification of total Chromium contents in commercial cement. Concrete Research 1995; 25(2):433-439.
18. Mariano Velez. Chromium in refractory. Ceramic Engineering 1999.
19. Qtaibi Z, Diouri A, Boukhari A, Mtaibi and, Aride J. Analysis of magnesia-chrome refractory worn in a rotary cement kiln. Ann Chim Sci Mat 1998; 23:169-172.
20. NIOSH. NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4th ed., DHHS (NIOSH) 1994: Publication, Method No. 1991.
21. NIOSH. NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4th ed., DHHS (NIOSH) 1999; Publication, Method No. 7024.
22. NIOSH. NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4th ed., DHHS (NIOSH) 1994; Publication, Method No. 7600.