

Utjecaj kožarske industrije na zagađenje obalnog sedimenta na području Zadra kromom

KUI – 36/2007
Prispjelo 19. prosinca 2006.
Prihvaćeno 1. ožujka 2007.

Š. Cerjan-Stefanović,^a Z. Dmitrović^{b,*} i I. Ivić^b

^a Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

^b Zavod za javno zdravstvo Zadar, Kolovare 2, 23 000 Zadar, Hrvatska

U radu je ispitan utjecaj dugogodišnjeg ispuštanja neobrađenih otpadnih voda Tvornice kože Zadar na raspodjelu kroma u sedimentu uvale Brodanov jaz (Zadar, srednji Jadran). Ispitivanja su provedena na četiri lokacije duž uvale (ušće P1, početak P2, sredina P3 i kraj uvale P4), a za usporedbu uzet je i uzorak sedimenta na onečišćenoj lokaciji 20 km sjevernije od uvale Brodanov jaz, u Ninu (R). Određivan je maseni udjel kroma u 3 granulometrijske klase sedimenta (A: 0,063–2,0 mm, B: 0,010–0,063 mm, C: < 0,010 mm). Maseni udjel Cr u sedimentu na ušću (P1) znatno je veći (6 puta) nego maseni udjel kroma u sedimentu na kraju uvale (P4). Na ušću (P1) i početku uvale (P2) maseni udjel kroma je u prosjeku 25 puta veći nego na referentnoj lokaciji u Ninu (R). Maseni udjel kroma u svim uzorcima obrnuto je proporcionalan promjeru čestica sedimenta, tako da sitnije klase sedimenta (C i B) imaju u prosjeku oko 4 puta više kroma nego najkrupnija klasa (A) istih uzoraka. Dobivena raspodjela čestica ukazuje na to da su povećane količine kroma u sedimentu uvale Brodanov jaz antropogenog izvora, tj. da potječu iz Tvornice kože Zadar.

Ključne riječi: *Krom, morski sediment, onečišćenje, kožarska industrija, Jadransko more*

Uvod

Dugo se smatralo da je kapacitet obalnog mora za prihvatanje otpadnih tvari dovoljno velik da se one mogu otpuštati u more bez opasnosti da će izazvati drastične štetne posljedice u morskom ekosustavu. Problem odlaganja otpadnih voda, posebice na Jadranskoj obali, rješavao se njihovim izravnim ispuštanjem u more bez prethodne obrade. Štetne tvari koje dospijevaju u more podložne su razrjeđenju i različitim kemijskim promjenama. Neke se tvari relativno brzo razgrađuju, a one koje su postojane u moru najčešće se talože u morskom sedimentu, a mogu se i bioakumulirati u morskim organizmima. Otpadne tvari mogu izazvati različite promjene u moru, kao što su smanjenje prozirnosti i promjena boje mora, hipoksija i anoksija, promjene u sastavu životnih zajednica, nestanak na toksikaciju osjetljivih vrsta i dominacija pojedinih vrsta kojima pogoduje onečišćenje mora, nagli rast fitoplanktonskih organizama, smanjenje biomase gospodarski vrijednih vrsta.¹

Teški metali se nalaze u različitim masenim udjelima u prirodnom onečišćenim sedimentima.² Morski sedimenti u blizini velikih industrijskih i urbanih područja često su onečišćeni teškim metalima čiji maseni udjeli mogu biti osjetno viši od prirodnih masenih udjela karakterističnih za te sedimente. Utvrđivanjem masenih udjela teških metala u sedimentu može se prosuditi stupanj tog onečišćenja. Praćenjem profila metala u sedimentu s dubinom može se utvrditi vremenski tijek onečišćenja. Viši maseni udjel teških

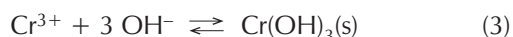
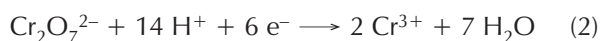
metala u površinskom sloju sedimenta ukazuje na skorašnje onečišćenje.³ Kapacitet sedimenta za vezivanje onečišćivača određen je njegovim granulometrijskim sastavom i udjelom organske tvari.^{4,6} Morski sediment s povišenim udjelom organskih tvari u pravilu ima visok afinitet za akumuliranje organskih i anorganskih onečišćivača. Mnogi teški metali pretežito su vezani za sitnu granulometrijsku klasu, dok krupnija klasa sedimenta pokazuje manji afinitet za akumuliranje teških metala. Obogaćivanje sitne granulometrijske klase sedimenta teškim metalima posljedica je velike specifične površine i jake adsorpcijske sposobnosti glinenih minerala koji su u njoj sadržani.⁶

Antropogeni izvori kroma u okolišu uključuju ispuštanje otpadnih voda kožarske industrije, proizvodnju kromne kiseline i njezinih soli, pogone galvanizacije, sredstva za zaštitu šuma, rafinerije nafte i poljodjelske aktivnosti. U tlu i vodenim sustavima krom egzistira u dva stabilna oksidacijska stanja Cr(III) i Cr(VI). Cr(VI) je u visokim koncentracijama mutagen, teratogen i karcinogen.⁵ Šesterovalentni oblik kroma je vrlo toksičan zbog jakog oksidacijskog svojstva. Taj oblik kroma može se akumulirati u tkivu riba i uzrokovati smanjenje reprodukcije pri visokim koncentracijama.⁷ Prema klasifikaciji U. S. Environmental Protection Agency Cr(VI) je svrstan u kancerogenu grupu spojeva A. Cr(III) je oko 1000 puta manje toksičan nego Cr(VI). U malim koncentracijama trovalentni krom je važan esencijalan mineral, bitan za metabolizam organizma kod reguliranja inzulina, masti i proteina.⁷

U vodenom okolišu Cr(III) i Cr(VI) pokazuju potpuno različito kemijsko ponašanje. Spojevi Cr(VI) su topljivi, vrlo

* Autor za dopisivanje

mobilni, ne adsorbiraju se na čestice i jaka su oksidacijska sredstva. Spojevi Cr(III) imaju jaku tendenciju adsorpcije na površinu čestica, kao i taloženja u obliku hidroksida $\text{Cr}(\text{OH})_3$ u području pH 6,8 – 11,3.⁸ Oksidacijsko stanje i kemijski oblik kroma ovise o pH i redoks-potencijalu vodene sredine.



U okolišu se toksičnost Cr(VI) smanjuje redukcijom uz organske tvari do Cr(III) koji se istaloži kao hidroksid.⁵

Ovaj rad istražuje utjecaj Tvornice kože Zadar na udjel kroma u sedimentu uvale u koju su godinama ispuštane otpadne vode iz te tvornice. Ispitivana je prostorna raspodjela kroma kao i raspodjela u različitim granulometrijskim klasama sedimenta. Sadržaj kroma u uvali Brodanov jaz do sada nije istraživan i podaci u ovom radu ističu prve podatke o stupnju onečišćenja ovoga područja kromom.

Eksperimentalni dio

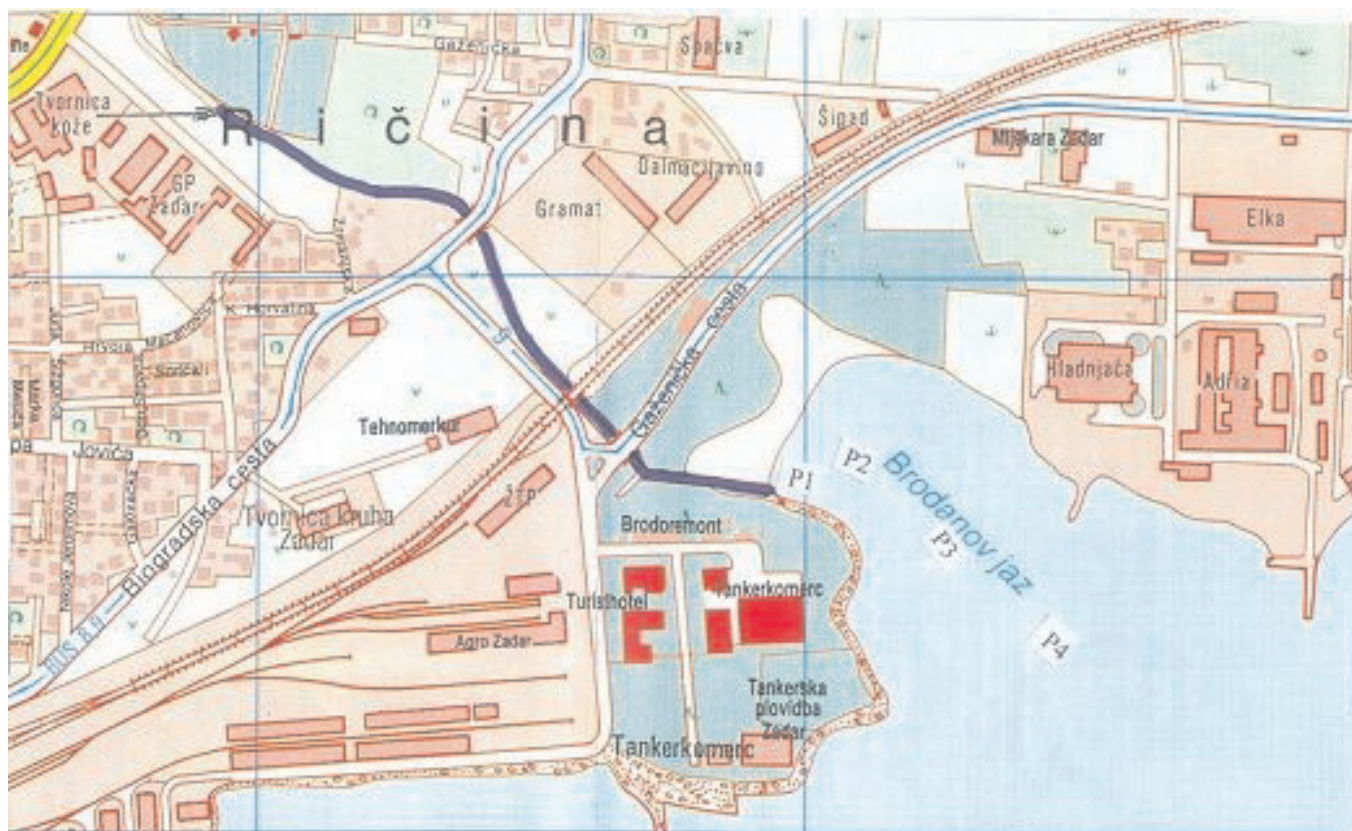
Ispitivano područje

Uvala Brodanov jaz nalazi se istočno od grada Zadra, na području srednjeg Jadrana, u industrijskoj zoni Gaženica. Ukupna površina uvale je oko $A = 9$ ha, duljine $l = 400$ m. Uvala je plitka, tako da najveća dubina na kraju uvale iznosi

$h = 6$ m. Uvala je otvorena prema jugu i pod utjecajem je južnog vjetrova. Potokom Ričina u uvalu su se ulijevale nepročišćene otpadne vode Tvornice kože Zadar, a danas se u njega ulijevaju i otpadne vode praonice rublja. Tvornica kože Zadar počela je s proizvodnjom 1955. godine na lokaciji prikazanoj na slici 1. U početku se u tvornici proizvodila koža, od sirove do gotove kože. Osamdesetih godina pogon kromnog štavljena seli u Gračac i u zadarskim pogonima proizvodi se koža od dostavljene uštavljene kože. Za štavljenje su se upotrebljavala kromna štavila. Štavna svojstva imaju samo bazične soli trovalentnog kroma $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$. Bazične soli Cr(III) pripremale su se redukcijom natrijeva dikromata $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (50 % Cr_2O_3), saharozom i sumpornom kiselinom. Posljednjih godina upotrebljavali su se priređeni pripravci bazičnih soli Cr(III). Godine 1992. tvornica prestaje s proizvodnjom. Otpadne vode tvornice izljevane su se preko rešetki u dvije preljevne taložnice i dalje, bez ikakve obrade, potokom Ričina u more. Rezultati analiza otpadnih voda Tvornice kože Zadar u razdoblju od 1989. do 1992. godine pokazuju da je masena koncentracija ukupnog kroma iznosila od $\gamma = 0,441 \text{ mg L}^{-1}$ do $45,20 \text{ mg L}^{-1}$, a suspendirane tvari $\gamma = 10 - 905 \text{ mg L}^{-1}$.^{9,10,11}

Uzorkovanje

Prvo, preliminarno uzorkovanje provedeno je 2000. godine. Drugo uzorkovanje obavljeno je 2004. godine na nekoliko lokacija, koje su prikazane na slici 1: P1 – ušće (dubina 0,8 m), P2 – početak uvale (dubina 1 m), P3 – sredina uvale



Slika 1 – Mjesta sakupljanja uzoraka

Fig. 1 – Sample collection sites

(dubine 2 m) i P4 – kraj uvale (dubine 6 m). Uzorkovan je grabilom po Ekmanu površinski sloj od oko 1 kg sedimenta. Uzorci su spremeni u polietilenske vrećice i preneseni u hladnjaku do laboratorija.

Metode

U laboratoriju su uzorci sedimenata sušeni na sobnoj temperaturi u plitkim plastičnim kadama¹² i prosijani. Određivan je granulometrijski sastav sedimenta i koncentracije kroma u pojedinim granulometrijskim klasama sedimenta. Za razgradnju sedimenta poslužio je uređaj Microwave labstation mls 1200 mega na programu propisanom za morski sediment.¹⁴ Sediment ($m = 0,250$ g) je razaran s 5 mL HNO_3 , 1 mL HClO_4 i 1 mL H_2O_2 . Nakon razgradnje otopina je profiltrirana preko filterškog papira plava vrpca (589³ Blue ribbon, Schleicher & Schuell) u odmjerne tikvice od 25 mL te napravljena odgovarajuća razrjeđenja za mjerenje (1 mL/250 mL i 1 mL/100 mL). Maseni udjel ukupnog kroma određen je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom plamenom tehnikom na Shimadzu AA-6701 Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer s hollow cathode lamp, plinom zrak-acetilen čistoće 99,999 %. Uvjeti mjerenja bili su: valna duljina $\lambda = 357,87$ nm i Slit 0,5 nm. Standardne otopine pripremane su iz osnovne otopine kroma masene koncentracije $\gamma = 990$ $\mu\text{g/mL}$ (Aldrich). Tijekom rada upotrebljavana je demineralizirana voda, pripremljena reverznom osmozom i uz pomoć neutralnog ionskog izmjenjivača, provodnosti manje od $\kappa = 0,20$ μS^{-1} cm.

Granulometrijski sastav sedimenta određivan je prosijavanjem na pletenim laboratorijskim sitima promjera otvora $d = 2,0$ i $0,063$ mm. Klasa čestica promjera zrna manjih od $d = 0,010$ mm izdvojena je od većih čestica u menzuri, tako da se uzorak suspendira u vodi, snažno promućka i ostavi da se veće čestice talože 15 min. Voda s najsitnijom klasom odekantira se i nakon taloženja čestice se odvoje od vode. Vodena otopina je zakiseljena s HNO_3 i izmjerena masena koncentracija kroma bila je manja od $\gamma = 0,001$ mg L^{-1} . Stereozoomnom lupom SZX9 s digitalnom kamerom C4040 potvrđene su veličine zrna mikroskopom uz povećanje 20 puta.

Za kontrolu kvalitete mjerenja upotrijebljen je referentni morski sediment IAEA-433 (International Atomic Energy Agency). Izmjerene vrijednosti ($35,76 \pm 0,85$ mg kg^{-1}) bile su u slaganju s certificiranom koncentracijom kroma u IAEA-433 (136 ± 10 mg kg^{-1}).

Rezultati i rasprava

Granulometrijski sastav sedimenta različit je od postaje do postaje (tablica 1). Uglavnom, kod svih uzoraka sedimenta prevladavaju sitnozrnate čestice. Distribucija tih čestica, tj. udjel pjeskovitog praha (sandy silt) u proučavanom području rezultat je unosa materijala u obalno more kao i hidrodinamičkih uvjeta koji vladaju u uvali. Uvala Brodanov jaz nema kamenu obalu, ona je pličak, otvorena je prema jugu i pod velikim je utjecajem južnog vjetrova i velikih valova, tako da neprestano dolazi do erozije tla djelovanjem valova i unošenja čestica tla u more.

Tablica 1 – Granulometrijski sastav sedimenata

Table 1 – Granulometre competition in sediments

Promjer zrna Diameter of grain d/mm	Udjel klase Class fraction (%)				
	P1	P2	P3	P4	R
> 2,0	0,09	0,26	0,22	2,44	0,37
0,063 – 2,0	25,84	27,53	47,87	28,02	95,94
0,010 – 0,063	59,39	66,18	48,59	67,02	3,06
< 0,010	14,71	6,03	3,32	2,52	0,63

P1 ušće, P2 početak uvale, P3 sredina uvale, P4 kraj uvale

P1 the mouth, P2 the beginning, P3 the middle, P4 the end of the bay

Preliminarno uzorkovanje izvršeno 2000. godine pokazalo je da je maseni udjel kroma u sedimentu uzorkovanom na kraju potoka Ričina ($w = 1158$ mg kg^{-1}) vrlo visok, što je ukazivalo na antropogeni izvor onečišćenja kromom. Na lokaciji prema otvorenom moru sadržaj kroma u sedimentu uzorkovanom 2000. godine bio je nizak ($w = 98$ mg kg^{-1}). Literaturni podaci pokazuju da maseni udjeli kroma u sedimentima onečišćenih područja srednjeg Jadrana iznose $w = 37$ – 127 $\text{mg kg}^{-1(6)}$ i 52 – 56 $\text{mg kg}^{-1.6,2}$ U sitnim klasama sedimenta iz Jadrana maseni udjel kroma iznosi $m = 85,5$ – $133,1$ mg kg^{-1} za promjer čestica $d = 0,020$ – $0,054$ mm i $w = 115,5$ – $148,4$ mg kg^{-1} čestice manje od $d = 0,020$ mm.⁴ Naša mjerenja pokazuju da u onečišćenom području kraj Zadra, u Ninu maseni udjel kroma u ukupnom uzorku sedimentu iznosi $w = 34$ mg kg^{-1} , u sitnoj klasi B ($d = 0,010$ – $0,063$ mm) 84 mg kg^{-1} te u klasi C ($d \leq 0,010$ mm) $w = 153$ mg kg^{-1} . Uzorkovanje sedimenta obavljeno na nekoliko lokacija u 2004. godine pokazalo je da se maseni udjel kroma u ukupnom sedimentu kreće u rasponu $w = 236$ – 1158 mg kg^{-1} (tablica 2).

Tablica 2 – Maseni udjeli Cr u ukupnom sedimentu i klasama sedimenata

Table 2 – Mass fractions of Cr in unsieved sediment and sediment classes

Promjer zrna Diameter of grain d/mm	Maseni udjel kroma Mass fraction of chromium $w/\text{mg kg}^{-1}$				
	P1	P2	P3	P4	R
Ukupni sediment	1157	717	255	236	34
0,063 – 2,0	894	459	134	102	32
0,010 – 0,063	1020	700	339	292	84
0,010	2185	2117	821	459	153

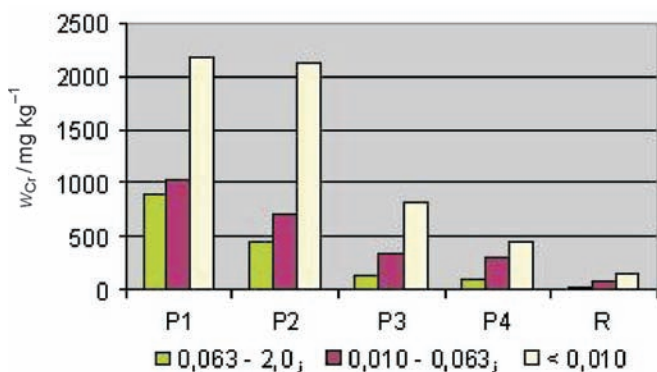
P1 ušće, P2 početak uvale, P3 sredina uvale, P4 kraj uvale, R referentna postaja

P1 the mouth, P2 the beginning, P3 the middle, P4 the end of the bay, R the referent location

Najveći maseni udjel kroma izmjeren je u sedimentu na početku uvale, u samom ušću, gdje su se izljevale neobrađene otpadne vode i on je u skladu s literaturnim po-

dacima o masenim udjelima kroma u sedimentu blizu tvornice kože, koji može iznositi i do 3000 mg kg⁻¹.⁵ Uspoređujući masene udjele kroma (tablica 2) u sedimentima Brodanov jaz (P1, P2, P3 i P4) s uzorkom sedimenta iz Nina (R), primjećujemo da je maseni udjel Cr na ušću (P1) i početku uvale (P2) u prosjeku 25 puta veća nego u referentnom uzorku (R), a prema kraju uvale (P3 i P4) 7 puta je veća nego u referentnom uzorku (R).

Maseni udjel kroma mjeran je u 3 klase sedimenta promjera zrna: A $d = 0,063-2,0$ mm, B $d = 0,010-0,063$ mm, C $< 0,010$ mm (tablica 2). Maseni udjel kroma u sedimentu na sve 4 lokacije obrnuto je proporcionalan promjeru čestica (slika 2), tako da najsitnija klasa uzoraka sedimenta (C) ima najveći maseni udjel kroma ($w = 459 - 2185$ mg kg⁻¹). Maseni udjeli kroma u najsitnijoj klasi (C) uzoraka sedimenta (P1, P2, P3, P4) u prosjeku su oko 4 puta veći nego maseni udjeli u krupnozrnatoj klasi (A) istih uzoraka. U sitnijim klasama (B i C) na ušću (P1) i početku uvale (P2) maseni udjeli kroma u prosjeku su 12 puta veći nego u referentnom uzorku (R), a na kraju uvale (P3 i P4) u prosjeku je 4 puta veća nego u referentnom uzorku.



Slika 2 – Maseni udjeli Cr u različitim klasama sedimenta
Fig. 2 – Mass fractions of Cr in different sediment classes

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je maseni udjel kroma u sedimentu uvale Brodanov jaz znatno povećan kao posljedica izlivanja neobrađenih otpadnih voda Tvornice kože, koja je prestala s proizvodnjom 1992. godine. Otpadne vode Tvornice kože bile su opterećene suspendiranim tvarima koje su se potokom Ričina unosile u more i taložile neposredno iza mjesta ulijevanja. Uvala je plitka i dolazi do resuspenzije sedimenta djelovanjem valova. Pritom dolazi do transporta sitnih čestica na veće udaljenosti, tj. prema otvorenom moru. U vodenom okolišu metali se pretežno adsorbiraju na sitne čestice, tj. glinene minerale i/ili se vežu za organsku tvar koja je također vezana za sitnu klasu sedimenta. Transport tih sitnih čestica bogatih kromom doveo je do primijećenog širenja onečišćenja od njegovog izvora na područje cijele uvale.

Zaključak

Iz dobivenih rezultata analize uzoraka sedimenta uvale Brodanov jaz u Zadru proizlaze sljedeći zaključci:

1. Duž uvale dominiraju sedimenti sa sitnozrnatom čestica ($d \leq 0,063$ mm, sandy silt).
2. Najviši maseni udjeli kroma određeni su na lokaciji na kojoj su se otpadne vode Tvornice kože Zadar ulijevale u more te se smanjuju prema otvorenom moru.
3. Krom je pretežito vezan za sitnu klasu sedimenta.
4. Dobivena raspodjela kroma ukazuje na to da je krom u sedimentu uvale antropogenog podrijetla, tj. da je još uvijek posljedica nekadašnjeg ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda Tvornice kože Zadar u more.
5. Preporuča se nadalje pratiti stupanj onečišćenja sedimenta uvale kromom te ispitati utjecaj tog onečišćenja na ostale dijelove ekosustava (prije svega vodene organizme) ukoliko se ustanovi da se čvrsto vezani krom može osloboditi promjenom fizikalno-kemijskih uvjeta.

Literatura:

References:

1. A. Barić, Knjiga sažetaka 6. stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda, Šibenik, (2000) str. 63.
2. E. Prohić, M. Juračić, *Environ. Geol. Water Sci.* **13** (1989) 145.
3. D. Bogner, M. Juračić, N. Odžak, A. Barić, *Wat. Sci. Tech.* **38** (1998).
4. I. Ujević, N. Odžak, A. Barić, *Wat. Res.* **34** (2000) 3055.
5. R. Eisler, Chromium Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85 (1.6). 1986. pp. 60.
6. I. Ujević, N. Odžak, A. Barić, *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 183.
7. K. K. Krishnani, V. Parimala, X. Meng, *Water SA* **30** (2004) 541.
8. M. Pettine, Frank J. Millero, *limnol. Oceanogr.* **35** (1990) 730.
9. D. Fuks, I. Ivančić, M. Picer, L. Sipos, T. Zvonarić, Dugoročni program monitoringa i istraživanja Sredozemnog mora (MED POL-faza II), Nacionalni program SFRJ praćenja onečišćenja Jadrana, Izvještaj za 1989. godinu, Zagreb 1990.
10. D. Fuks, I. Ivančić, M. Picer, L. Sipos, T. Zvonarić, Dugoročni program monitoringa i istraživanja Sredozemnog mora (MED POL – faza II), Nacionalni program SFRJ praćenja onečišćenja Jadrana, Izvještaj za 1990. godinu, Zagreb 1991.
11. D. Fuks, I. Ivančić, M. Picer, L. Sipos, T. Zvonarić, Dugoročni program monitoringa i istraživanja Sredozemnog mora (MED POL – faza II), Nacionalni program SFRJ praćenja onečišćenja Jadrana, Izvještaj za 1992. godinu, Zagreb 1993.
12. J. Markiewicz-Patkowska, A. Hursthouse, H. Przybyla-Kij, *Environ. Int.* **31** (2005) 513.
13. I. Ujević, D. Bogner, T. Zvonarić, A. Barić, *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 701.
14. Milestone Application Lab: Milestone Application Notes for Microwave Digestion (1996) 224.

Popis simbola
List of symbols

A	– površina, ha – surface area, ha
d	– promjer, mm – diameter, mm
h	– dubina, m – depth, m
l	– duljina, m – length, m

m	– masa, g – mass, g
w	– maseni udjel, mg kg ⁻¹ – mass fraction, mg kg ⁻¹
γ	– masena koncentracija, mg L ⁻¹ – mass concentration, mg L ⁻¹
κ	– provodnost, $\mu\text{S cm}^{-1}$ – conductivity, $\mu\text{S cm}^{-1}$
λ	– valna duljina, nm – wave number, nm

SUMMARY**Influence of the Leather Industry on the Pollution of Coastal Sediments by Chromium in the Zadar Area (Eastern Adriatic)**Š. Cerjan-Stefanović,^a Z. Dmitrović,^b and I. Ivić^b

The influence of the long term discharge of untreated wastewaters from the leather factory in Zadar on the distribution of chromium in the bay of Brodanov Jaz has been investigated in this study. The investigation was performed at four locations along the bay (at the mouth – P1, the beginning – P2, the middle – P3 and the end – P4 of the bay). A sediment sample was also taken at an unpolluted location near the town of Nin, 20 km to the north of the Brodanov Jaz bay, for the purpose of comparison. The chromium concentration was determined in 3 granulometric competition of the sediment (A: 0.063–2.00 mm, B: 0.010–0,063 mm, C: < 0.010 mm). The highest concentration of chromium was observed in the sediment taken nearest to the wastewater outlet. The concentration of Cr in the sediment at the mouth (P1) was considerably higher (6 times) than at the end of the bay (P4). At the mouth (P1) and at the beginning of the bay (P2) Cr concentration was about 25 times higher than at the reference location in Nin. Concentrations of Cr in all samples were inversely proportional to grain size, so the finest fractions of sediment (C and B) contained about 4 times higher Cr concentrations than in the large grain fraction (A) of the same samples. The obtained distribution of Cr in the bay of Brodanov Jaz indicates that the increased Cr concentrations in sediment came from the leather industry, and that they are of anthropogenic origin.

^a Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia^b Institute of Public Health Zadar, Kolovare 2, 23 000 Zadar, CroatiaReceived December 19, 2006
Accepted March 1, 2007