

ROZPOZNANIE STOPNIA SKAŻENIA CHROMEM GLEB I WÓD W
OKOLICY SKŁADOWISKA ODPADÓW GARBARSKICH K. LUBARTOWA
(POLSKA)

Z. Stepniewska^{1,2}, K. Bucior¹

¹Katolicki Uniwersytet Lubelski, Al. Kraśnicka 102, 20-718 Lublin, Polska

²Institut Agrofizyki PAN, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Polska

Streszczenie: Publikacja przedstawia skażenie gleby, wód i roślin przez chrom w okolicy składowiska odpadów garbarskich w Lubartowie. Przez ponad 20 lat odpady z garbarni zawierające duże ilości chromu były składowane w niezabezpieczonym wyrobisku piaskowym, które leży tuż przy rzece Wieprz. Wyniki naszych badań porównane są z wynikami raportów z początku lat 90 dotyczących skażenia chromem okolicy Lubartowa. Przedstawione jest porównanie dwóch metod określania stężenia chromu w glebie. Wyniki pokazują, że okolica składowiska odpadów jest wciąż skażona i wymaga poważnego programu oczyszczenia jej i przywrócenia do stanu przed składowaniem odpadów.

S ł o w a k l u c z o w e: chrom, gleba, odpady garbarskie, zanieczyszczenie wody.

WSTĘP

Chrom jest jednym z metali ciężkich którego obecność w glebie, wodzie i powietrzu może powodować znaczne szkody w środowisku naturalnym.

Chrom obecny w glebach może być pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Chrom w postaci chromitu (FeCr_2O_4) i magnezochromitu (MgCr_2O_4) jest składnikiem skał periodycznych i ich pochodnych serpentynowych [1]. Większość chromu obecnego w glebach pochodzi z działalności przemysłowej człowieka. Chrom jest jednym z pierwiastków, który ze względu na swe właściwości znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle. Jego duża stabilność pozwala chronić materiały przed zniszczeniem [2].

Przemysł garbarski jest obok innych gałęzi przemysłowych (takich jak farbiarstwo, metalurgia, przemysł koksochemiczny, przemysł ceramiczny, cementowy i azbestowy) źródłem zanieczyszczenia gleby przez chrom [3].

Wpływ chromu na ludzi, rośliny i środowisko naturalne zależy od postaci, w jakiej występuje chrom. Najczęściej spotykanymi postaciami chromu są Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} i Cr^{6+} . Dominującym w środowisku związkami chromu jest tlenek chromu (III) [2].

Dwie główne postaci chromu, chrom sześciowartościowy i trójwartościowy, są szczególnie interesujące ze względu na ich wpływ na zdrowie człowieka i prawidłowe funkcjonowanie ekosystemu.

Chrom (VI) występuje w warunkach naturalnych w bardzo małych ilościach. Związki chromu (VI) są znanymi substancjami kancerogennymi działającymi drogą oddechową. Są one szkodliwe zarówno dla ludzi jak i innych ssaków [4-6]. Natomiast śladowe ilości Cr(III) są niezbędne w codziennej diecie człowieka [7]. Chrom (III) jest mikroelementem który ma dużą rolę w metabolizmie cukrów, tłuszczów. Bez chromu (III) niemożliwe jest prawidłowe działanie insuliny [8]

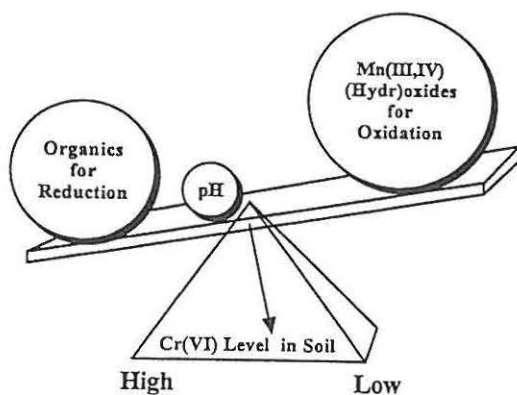
Przy odpowiednich warunkach wilgotności, pH, Eh (potencjału redoks) jedna postać chromu może przekształcać się w drugą. Obecność w glebie materii organicznej bogatej w węgiel, Fe (II), siarczków i innych związków redukujących stwarza warunki odpowiednie do redukcji Cr(VI) do chromu trójwartościowego [9,10]. Natomiast Cr(III) może w obecności MnO_2 utleniać się do Cr(VI) . Należy jednak podkreślić, że najbardziej stabilną postacią chromu jest Cr_2O_3 a inne związki chromu w zetknięciu się ze środowiskiem naturalnym mają tendencję do przekształcania się w tlenek chromu (III) [11].

Rys. 1 pokazuje, w jaki sposób poszczególne związki oraz pH wpływają na stan równowagi redoks. Środowisko zasadowe ogranicza zarówno redukcję jak i utlenianie.

Obiektem naszych badań jest składowisko odpadów garbarskich w garbarni Lubartów. Odpady z garbarni usytuowanej niedaleko Lubartowa (położonego około 30 km od Lublina) składowano w wyrobisku po piasku odległego od zakładu ok. 2 km. Kilkadziesiąt metrów od składowiska płynie rzeka Wieprz.

W okresie działania fabryki (1970-1994) złożono na wysypisku w sumie 200000 Mg odpadów garbarskich zawierających 5-10% Cr_2O_3 . Duże stężenie chromu w odpadach jest skutkiem stosowania chromalu Cr(OH)SO_4 (zasadowego

siarczany chromu (III)), który używany był w procesie denaturacji białek w ilości 15000 t rocznie.



Rys. 1. Balansowanie utleniania i redukcji chromu [11]

Fig. 1. Chromium oxidation-reduction seesaw [11]

Składowisko odpadów w Lubartowie nie było odpowiednio zabezpieczone, dno wyrobiska nie było uszczelnione, w związku z czym wciąż istnieje problem wynikający z możliwością wydostawania się z niego szkodliwych substancji. Obecnie wciąż zachodzi migracja zanieczyszczeń do gleby i wody gruntowej.

Publikacja ta przedstawia skażenie chromem (III) i (VI) gleb i wód w okolicy składowiska odpadów garbarskich.

Tabela 1. Stężenie chromu (VI)* i chromu całkowitego oznaczanego w wodzie pobranej ze studni w latach 1989-1991 w gminie Serniki.

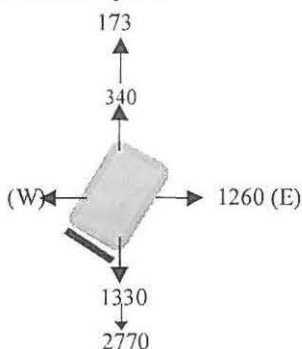
Table 1. Chromium (VI)* and total chromium concentration registered in 1989-1991 in drinking water in Serniki.

Próba	Cr ⁶⁺ [mg/dm ³]	Cr całkowity [mg/dm ³]
1	0,023	0,043
2	0,260	0,440
3	0,027	0,049
4	0,680	1,180

*Dopuszczalna ilość Cr⁶⁺ w wodzie pitnej w Polsce wynosi 0,01 mg/dm³ [12].

Nasze badania zapoczątkowane były raportami opracowanymi przez WIOŚ (Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska) które wykazywały niezwykle wysokie stężenia chromu w glebach i wodach nie tylko w pobliżu wysypiska ale i

w wodzie pitnej pobranej ze studni we wsi Serniki. Dane pochodzące z tych raportów zamieszczone są w Tabeli 1 i na Rys.2.



Rys. 2. Zanieczyszczenia gleb chromem [ppm] w różnej odległości (od 5 do 150 m) i kierunkach (N,S,E) od miejsca składowania odpadów (notowania w 1990).

Fig. 2. Chromium contamination [ppm] of soils in different directions (N,S,E) in the distance of 5 and 150 meters from waste lagoon (registered in 1990).

Wyniki te nie powinny zaskakiwać, jeśli przypomnimy sobie, że dno składowiska nie było odpowiednio zabezpieczone a odpady były składowane przez ponad 20 lat.

Celem naszych badań jest określenie stopnia skażenia chromem gleb i wód w pobliżu składowiska odpadów garbarskich w Lubartowie po upływie 7 lat od ostatniego rozpoznania.

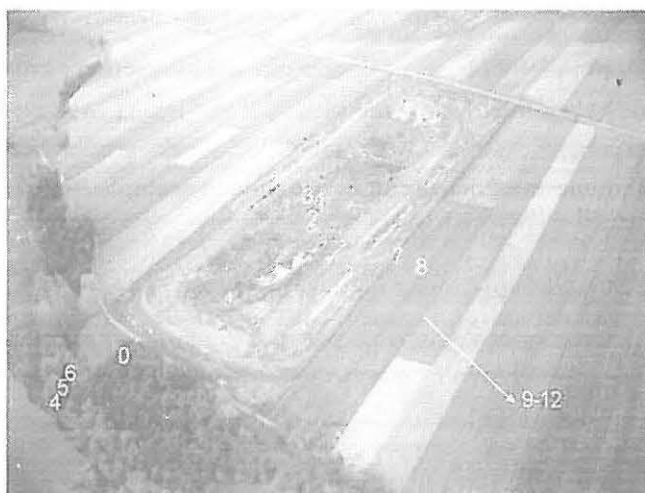
MATERIAŁY

Próbki gleby pobrano w odległościach do 50 m od składowiska i w obrębie składowiska, natomiast próby wody ze studni w Sernikach (położonych ok. 1-2 km od składowiska).

Próby wody, gleby i roślin pobrano z punktów pomiarowych od „0” do „8”, których położenie przedstawione jest na Rys.3. Miejsca pomiarowe „1”, „2” i „3” położone są wewnątrz wyrobiska, niemal w centralnej części dna. Punkt „1” jest to pokryte rzęsą oczko wodne o głębokości 80 cm, „2” – jest to rdzawa łąka pokryta tlenkami żelaza, bez roślinności, „3” – łąka ze struzynami skóry z odpadów garbarskich. Punkty „4”, „5”, „6” usytuowane są na brzegu rzeki Wieprz. Punkt „4” leży na samym brzegu rzeki, „5” – 5 metrów od brzegu, prostopadłe do niego „6” – 5 metrów od punktu 5 w kierunku prostopadłym do brzegu rzeki. Punkty „7” i „8” znajdują się na polu uprawnym, w różnej odległości od składowiska, tak

jak to pokazano na Rys.2. Punkt „0” leży na wale o szerokości 50 metrów, który oddziela składowisko odpadów i Wieprz. Pobrano następujące próby wody: 1 – z punktu pomiarowego „1”, 4 z rzeki Wieprz oraz 9, 10, 11 i 12 ze studni w Sernikach.

Wszystkie próby pobrano w czerwcu 1999 roku.



Rys 3. Widok z samolotu na składowisko odpadów z garbarni w Lubartowie z naniesionymi punktami pomiarowymi i kierunkami.

Fig. 3. View from the plane on the tannery waste lagoon of the tannery plant in Lubartów with pointed measurement and directions.

METODY

Analiza wody

Określenie stężenia chromu (VI)

Próbki wody utrwalano za pomocą H_2SO_4 ($d=1,84g/cm^3$) w ilości 1ml na 1l wody. Następnie usunięto substancje przeszkadzające (głównie Cr(III)). Stężenie Cr(VI) określano na metodą kolorymetryczną przy wykorzystaniu reakcji barwnej chromu (VI) z difenylokarbazydem. Pomiar stężenia powstałego kompleksu przeprowadzono na spektrofotometrze UV-VIS Specol 11 Carl Zeiss według metody Zawadzkiej H. I Baryłkiewicza D. B., 1987.

Określenie stężenia chromu całkowitego

Utrwalone kwasem siarkowym (VI) próbki wodne analizowano za pomocą GFAAS (Perkin Elmer).

Analiza gleby

Określenie stężenia chromu całkowitego w ekstraktach wodnych

Wilgotne próbki gleby (40 g) umieszczano w bidonach, do których dolewano 400 ml wody destylowanej. Następnie bidony z zawiesiną były wytrząsane przez 8 godzin. Otrzymane ekstrakty sączono przez sączki papierowe i poddawano analizie na całkowite stężenie chromu za pomocą technik ICP-AES (Liberty II Ax, Varian) i GFAAS (Perkin Elmer).

Określenie stężenia chromu całkowitego w ekstraktach kwasowych

Suche powietrznie gleby (suszone przez 2 tygodnie w temperaturze pokojowej) mielono w pierścieniowym młynie wibracyjnym wykonanym ze stali manganowej. Suche gleby (0,5g) umieszczano w naczyniach teflonowych z 5 ml stężonego HNO_3 i 3 ml stężonego HCl . Mineralizację przeprowadzano w zamkniętym systemie mikrofalowym Microwave Sample Preparation System MSP1000 (CEM) z kontrolą ciśnienia. Po mineralizacji i przefiltrowaniu ekstrakty rozcieńczano wodą destylowaną do objętości 50ml i analizowano na obecność chromu całkowitego techniką ICP-AES (Liberty II Ax, Varian).

Analiza Roślin

Wysuszone w suszarce rośliny mielono w młynie odśrodkowym z misą agatową (Retch S-1000). Zmielone, suche rośliny (0.5g) umieszczano w naczyniach teflonowych z 10 ml stężonego HNO_3 . Mineralizację przeprowadzano w zamkniętym systemie mikrofalowym Microwave Sample Preparation System MSP1000 (CEM) z kontrolą ciśnienia. Po mineralizacji i przefiltrowaniu ekstrakty rozcieńczano wodą destylowaną do objętości 50ml i analizowano na obecność chromu całkowitego techniką ICP-AES (Liberty II Ax, Varian).

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki analiz gleb, wód i roślin przedstawiono w Tabelach 2-4.

Tabela 2. Stężenie chromu całkowitego w próbach wody

Table 2. Total chromium concentration in water samples

Numer próby	1	4	9	10	11	12
Cr całkowity [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] GFAAS	116,93	0,99	0,73	0,06	0,06	0,39

Analizy wód nie wykazały obecności Cr(VI) w żadnej z przedstawionych w Tabeli 2 prób. Próby 1, 4 i 9-12 odnoszą się do odpowiednich punktów pomiarowym opisanym powyżej. Stężenia chromu całkowitego w wodzie pitnej (punkty 9-12) nie przekroczyły dopuszczalnych norm zawartości chromu, żadna z prób nie zawierała Cr^{6+} w ilościach zakazanych (większych niż $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Próba 1 zawierała stosunkowo duże stężenie chromu, co jest zrozumiałe ze względu na usytuowanie punktu pomiarowego „1” w środku wysypiska odpadów.

Tabela 3 zestawia stężenia chromu w próbkach glebowych pobranych na różnych głębokościach i różnych odległościach od składowiska odpadów. Zawartości chromu określone są w stosunku do suchej masy próbki. Przedstawione wyniki są średnią z dwóch pomiarów.

W Tabeli 3 porównano również dwie metody określania ilości chromu całkowitego w glebie. Znacznie bardziej efektywną metodą okazała się metoda oparta na ekstrakcji chromu za pomocą mieszaniny kwasów HCl/HNO₃. Dlatego też następane rozważania odnoszą się do kwasowych ekstraktów gleby.

Wodne ekstrakty glebowe były analizowane najpierw techniką ICP a następnie poddawane były analizie metodą GFAAS, ze względu na zbyt małe stężenie Cr, jak na możliwości detekcji IPC. Zawartość chromu w wodnych ekstraktach jest kilka tysięcy razy mniejsza niż w kwaśnych ekstraktach, co można zauważyć analizując zawartości podane w Tabeli 3.

„Chrom całkowity” odnosi się do całkowitej ilości chromu wyekstrahowanego za pomocą podanej metody i nie pokrywa się z całkowitą zawartością chromu w glebie [13].

Stężenie chromu w próbkach glebowych pobranych w sąsiedztwie składowiska, jak też i burty rzeki Wieprz wielokrotnie przekroczyło dopuszczalne stężenie chromu w glebie (40 ppm) [3].

W Tabeli 4 zamieszczono dane dotyczące całkowitego stężenia chromu w roślinach rosnących w różnych odległościach od punktu składowania odpadów gar-

barskich (oznaczonych numerami od 0 do 9, które odpowiadają punktom opisanym w MATERIAŁACH). Odpowiednio litery od „a” do „d” odnoszą się do różnych gatunków roślin rosnących w tym samym punkcie pomiarowym.

Tabela 3. Stężenie chromu całkowitego w wybranych próbach gleb (od 1 do 8), odpowiadających punktom pomiarowym 1 do 8 opisanym w MATERIAŁACH

Table 3. Total chromium concentration in selected soil samples 1 to 8, which correspond to appropriate points „1 „to „8”, described in MATERIALS

Próba	Głębokość [cm]	Cr całkowity [ppm suchej masy]*		
		ICP-AES	ICP-AES	GFAAS
		Ekstrakty HNO ₃ /HCl	Ekstrakty H ₂ O	
1	50-80	704	0,28	0,323
2	0-25	15232	1,83	—
	25-75	380	0,02	0,03
3	0-15	—	5,79	—
	15-55	432	0,21	0,22
4	0-10	85,52	0,00	0,033
5	0-20	33,29	0,04	0,053
6	0-20	59,17	0,01	0,021
7	0-50	3268,1	0,07	0,088
	50-90	—	0,01	0,019
	90-100	237,7	0,00	0,015
8	0-30	83,18	0,04	0,048
	30-50	25,64	0,02	0,028
	50-90	29,38	0,00	0,0078

*Średnia z dwóch powtórzeń

Całkowita zawartość chromu w roślinach odnosi się do suchej masy rośliny, a wyniki zamieszczone w Tabeli 4 są średnią z dwóch pomiarów. Uważa się, że niezbędna ilość chromu w materiale roślinnym, niezbędna dla prawidłowych procesów biochemicznych wynosi od 0,1 do 0,5 ppm w przeliczeniu na suchą masę, natomiast zawartość powyżej 4 ppm uznawana jest za szkodliwą [3]. Należy zwrócić uwagę na wysokie stężenie chromu w próbach 7a i 7b, z czego 4,9 ppm stwierdzono w kłosach a wielokrotnie więcej, bo aż 42,74 ppm w źdźbłach żyta.

W próbach roślin pobranych z łąnu rosnącego zboża oddalonego 10 metrów stwierdzono zdecydowanie mniejsze stężenia chromu, odpowiednio 1,7 ppm w źdźbłach i 0,72 ppm w kłosach żyta. Jak widać zawartość chromu w roślinach wyraźnie spada ze wzrostem odległości od składowiska odpadów. Szczególnie niepokojące są wysokie zawartości chromu w roślinach pobranych z burty rzeki Wieprz (próby 4a-4c), w których da się zaobserwować różnice gatunkowe. Najmniejszą zawartość Cr stwierdzono w roślinach tataraku (4a, 4,32 ppm), ponad dwukrotnie wyższą w liściach grabu (4c, 10,67 ppm) i dzikiego chmielu (4b, 13,51 ppm). Warto zauważyć, że w liściach młodej brzozy rosnącej pośrodku składowiska odpadów (próba 2) zawartość chromu była porównywalna z zawartością Cr w liściach grabu i wynosiła 10,54 ppm.

Tabela 4. Zawartość chromu całkowitego w wybranych roślinach [ppm na suchą masę]

Table 4. Total chromium concentration in selected plants [ppm of dry mass]

Nr punktu Pomiarowego	rodzaj roślinności	Cr w ppm
0	czarny bez	1,24
0	wawrzynek	0,67
0	jarzębina	1,56
0	dziewanna	4,03
1	trawa	2,39
2	liście brzozy	10,54
4	tatarak	4,32
4	dziki chmiel	13,51
4	liście grabu	10,67
5	liście (mieszanka)	5,7
5	trawy	2,6
6	trawy	5,13
6	przytulia czepna	2,34
7	żyto (źdźbło)	42,74
7	żyto (kłos)	4,9
8	żyto (źdźbło + kłos)	2,16
9	żyto (źdźbło)	1,7
9	kłos (żyto)	0,72

WNIOSKI

Przeprowadzone analizy zawartości chromu w pobliżu składowiska odpadów garbarni Lubartów prowadzą do stwierdzeń:

1. Odpady zgromadzone przez okres 25 lat pracy zakładu garbarskiego w wyrobisku piasku bez żadnych zabezpieczeń wciąż stanowią problem zanieczyszczenia gleb, wód i roślin w sąsiedztwie składowiska.
2. Zawartość chromu w glebie na terenie wyrobiska sięga 15232 ppm przekraczając kilkaset razy normy dopuszczalne, a w pobliskich polach uprawnych dochodzi do 3268 w warstwie ornej.
3. Stężenie chromu w wodzie gruntowej sięga 0,12 ppm, zaś w wodzie pitnej zawartości te są nieznaczne i wielokrotnie niższe niż stwierdzone w latach 1989-91. Stwierdza się równocześnie stałą zawartość chromu w rzece Wieprz.
4. Rośliny uprawne proporcjonalnie do odległości od składowiska wykazują wysoką zawartość chromu dochodzącą do 42,7 ppm.

Rozpoznanie skażenia chromem gleb, wód i roślin pochodzące ze składowiska umiejscowionego na łątko przepuszczalnej glebie piaszczystej jest niepokojącym dla otoczenia sygnałem i wymaga niezwłocznie podjęcia skutecznych działań na rzecz ochrony środowiska.

LITERATURA

1. **Hesse P.R.**, "A Textbook of Soil Chemical Analysis" J. Murray Publ., London, 39, 1971.
2. **Barnhart, J.**, „Chromium Chemistry and Implications for Environmental Fate and Toxicity” J. Soil Contamination 6(6), p.561-568, 1997.
3. **Kabata-Pendias, A., Pendias H.**, "Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym", Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1979.
4. **Bartlett, R.J.; James, B.R.** In "Chromium in the Natural and Human Environments"; Nriagu, J.O., Nieboer, E., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 20, pp 267-304, 1988.
5. **Burrows, D.**, Ed. "Chromium Metabolism and Toxicity"; CRC Press: Boca Raton, FL, 1983.
6. **James, B.R.** "Environ. Sci. Technol.", 30, 248A, 1996.
7. **Saner, G.** "Chromium in Nutrition and Disease"; Alan R. Liss, Inc.: New York, 1980.
8. **Celafu W. T.**, "Chromium and Insulin Sensivity", International Symposium on the Health Effects of Dietary Chromium, Dedham, MA, USA May 1&2, 1998.

9. **Masscheleyn, P.H., Pardue, J.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., Jr.**, Chromium redox chemistry in a Lower Mississippi Valley bottomland hardwood wetland. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1217-1226, 1992.
10. **Vitale, R.J., Mussoline, G.R., Rinehimer, K.A., Petura J.C., James, B.R.** Extraction of sparingly soluble chromate from soils: evaluation of methods and Eh-pH effects. *Environ. Sci. Technol.* 31, 390-394, 1997.
11. **James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., Mussoline, G.R.**, „Oxidation-Reduction Chemistry of Chromium: Relevance to the Regulation and Remediation of Chromate-Contaminated Soils” *J. Soil Contamination* 6(6), 569-580, 1997.
12. **Dziennik Ustaw** Nr 35, Pozycja 205, Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r.
13. **Fodor P., Fischer L.**, “Problems of the speciation of chromium in soil samples”, *Fresenius J. Anal. Chem* 351, 454-455, 1995.
14. **Zawadzka H., Barylkiewicz D.** Norma 1. 01. 78r. Zaktualizowana przez Instytut Kształtowania Środowiska w Warszawie, 1987.

THE ESTIMATION OF CHROMIUM CONTAMINATION DEGREE OF SOIL AND WATER IN THE VICINITY OF TANNERY WASTE LAGOON NEAR LUBARTÓW (POLAND)

¹Catholic University of Lublin, Al. Kraśnicka 102, 20-718 Lublin, Poland

²Institute of Agrophysics PAN, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland

Summary: The article presents contamination of soil, water and plant with chromium in the vicinity of tannery waste lagoon in Lubartów. Reach in chromium wastes from the tannery have been gathered for more than 20 years in unsealed basin which was situated close to the Wieprz river. Results of our investigations are compared with reports on chromium contamination of the same object but coming from early nineties. Two methods of total chromium determination in soils are compared. The results show that the area of waste disposal is still contaminated and a serious remediation program is needed.

Keywords: chromium, soil, tannery wastes, water pollution