

FAKULTETA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRISOTNOST KROMA V VODI KOT POSLEDICA
ANTROPOGENIH DEJAVNOSTI**

LUKA JELEN

VELENJE, 2022

FAKULTETA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRISOTNOST KROMA V VODI KOT POSLEDICA
ANTROPOGENIH DEJAVNOSTI**

LUKA JELEN

Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentorica: viš. pred. dr. Anja Bubik

VELENJE, 2022

Na podlagi Diplomskega reda izdajam naslednji

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent Fakultete za varstvo okolja **Luka Jelen** lahko izdela diplomsko delo z naslovom v slovenskem jeziku:

Prisotnost kroma v vodi kot posledica antropogenih dejavnosti.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

Chromium emission into water as a result of anthropogenic activities.

Mentorica: **viš. pred. dr. Anja Bubik.**

Diplomsko delo mora biti izdelano v skladu z Diplomskim redom FVO.

Pouk o pravnem sredstvu: zoper ta sklep je dovoljena pritožba na Senat FVO v roku 8 delovnih dni od prejema sklepa.



Prof. dr. Boštjan Pokorný
dekan

Fakulteta za varstvo okolja
Trg mladosti 7 | 3320 Velenje
t: 03 898 64 10 | e: info@fvo.si
www.fvo.si



IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisan Luka Jelen, vpisna številka 34190044, študent visokošolskega strokovnega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtor diplomskega dela z naslovom Prisotnost kroma v vodi kot posledica antropogenih dejavnosti, ki sem ga izdelal pod mentorstvom viš. pred. dr. Anje Bubik.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili FVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili FVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na FVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da ga je lektorirala Gabrijela Pirš prof. slovenskega jezika in književnosti;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani FVO;
- sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: _____

Podpis avtorja: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se viš. pred. dr. Anji Bubik za vso podporo, nasvete in strokovno pomoč pri pisanju diplomskega dela.

Iskreno se zahvaljujem moji družini, sorodnikom in prijateljem za vso podporo, vzpodbudo, pozitivne misli, spodbudne besede na poti mojega študija ter nastajanja diplomskega dela.

IZVLEČEK

V diplomskem delu smo preučevali problematiko prisotnosti kroma v vodi kot posledica antropogenih dejavnosti.

V teoretičnem delu smo se dotaknili kroma v okolju, kjer smo poudarili problematiko kroma na splošno v okolju, v kakšnih oksidacijskih stanjih se lahko nahaja v okolju, kako deluje krom kot onesnaževalo, predvsem šestvalentni krom, ki je kancerogen za ljudi. V ospredje smo postavili prisotnost kroma v vodi. Pregledali smo zakonodajo, ki ureja spremljanje in določa mejne vrednosti kroma v odpadnih, površinskih in pitnih vodah v Sloveniji ter mejne vrednosti kroma v državah Evropske unije v odpadni vodi.

V praktičnem delu diplomske naloge smo najprej analizirali podatke evropskega portala *European Industrial Emissions Portal*, kjer so zbrani podatki o prisotnosti različnih onesnaževal v okolju in primerjali vsebnost kroma v odpadni vodi med Evropsko unijo (EU) in Slovenijo v časovnem obdobju med leti 2007 in 2020. Ugotovili smo, da se količine izpustov kroma v vode vsako leto zmanjšujejo, tako na nivoju EU kot tudi v Sloveniji, morda zaradi strožje evropske zakonodaje ali vse več gradenj čistilnih naprav.

Nato smo želeli vsebnost kroma v površinskih vodah, ki bi lahko bile posledice antropogenih aktivnosti (npr. industrije), preveriti še na terenu. Izbrali smo reki Pako in Bolsko ter vodo analizirali pred in za industrijskim obratom. Vzorce smo najprej opisali s fizikalno-kemijskimi lastnosti (temperatura, raztopljeni kisik, električna prevodnost, motnost in pH), ki so pokazale, da vremenske razmere vplivajo na fizikalno-kemijske parametre, predvsem na motnost vode, ki posledično vpliva na meritve koncentracije kroma v vodnih vzorcih. Vsebnosti celokupnega in šestvalentnega kroma v vzorcih so pokazale, da so izmerjene vrednosti kroma v vzorcih večinoma pod mejo kvantifikacije ($< 0,03$ mg/L). Pričakovali smo, da vsebnost kroma ne bo visoka, saj imajo industrijske čistilne naprave svoj notranji nadzor vsebnosti kroma. Zaradi nizkih vrednosti kroma smo določili še koncentracijo kroma v sledeh. Meritve so pokazale vsebnosti kroma pod mejo kvantifikacije ($< 0,005$ mg/L) na treh merilnih mestih (obe merilni mesti Bolske – Bolska 1 in 2 in merilno mesto na reki Paki pred industrijskim obratom - Paka 1). Na merilnem mestu Paka 2 (za industrijskim obratom) smo zaznali prisotnost kroma v sledeh; in sicer $0,006$ mg/L.

Na podlagi analize spletnih podatkov portala *European Industrial Emissions Portal* lahko sklepamo, da antropogene dejavnosti vplivajo na koncentracijo kroma v vodi tudi v Sloveniji, a naše analize na primerih reke Pake in Bolske v izbranem obdobju kroma v vodah niso zaznale v koncentracijah višjih od $0,006$ mg/L.

Ključne besede: krom, površinske vode, antropogene dejavnosti, onesnaževalo.

ABSTRACT

In diploma thesis, we investigated the problem of chromium in water as a result of anthropogenic activities.

In the theoretical part, we touched upon chromium in the environment, highlighting the problems of chromium in the environment in general, the oxidation states it can be found in, and how chromium acts as a pollutant, especially hexavalent chromium, which is carcinogenic to humans. The focus was on the presence of chromium in water. We have reviewed the legislation governing monitoring and setting limits for chromium in wastewater, surface water and drinking water in Slovenia, as well as the limits for chromium in wastewater in European Union countries.

In the practical part of the thesis, we first analysed data from the European Industrial Emissions Portal, which collects data on the presence of various pollutants in the environment, and compared the chromium content in wastewater between the European Union (EU) and Slovenia in the time period between 2007 and 2020. We have found that the amount of chromium discharged into waterways is decreasing every year, both at EU level and in Slovenia, possibly due to stricter European legislation or the increasing construction of sewage treatment plants.

We then wanted to check the chromium content of surface waters, which could be the result of anthropogenic activities (e. g. industry), in the field. We selected the rivers Paka and Bolska and analysed the water upstream and downstream of the industrial plant. The samples were first characterised by physico-chemical properties (temperature, dissolved oxygen, electrical conductivity, turbidity and pH), which showed that weather conditions influence physico-chemical parameters, especially water turbidity, which in turn influences the measurements of chromium concentrations in water samples. The total and hexavalent chromium levels in the samples showed that the measured chromium levels in the samples are mostly below the quantification limit (< 0.03 mg/L). We expected that the chromium content would not be high, as industrial wastewater treatment plants have their own internal chromium controls. Due to the low chromium levels, we also determined the chromium concentration in the traces. The measurements showed chromium levels below the quantification limit (< 0.005 mg/L) at three sites (the two Bolska sites - Bolska 1 and 2 and the site on the river Paka in front of the industrial plant - Paka 1). At Paka 2 (behind the industrial plant), traces of chromium were detected; 0.006 mg/L.

Based on the analysis of online data from the European Industrial Emissions Portal, it can be concluded that anthropogenic activities also influence chromium concentrations in water in Slovenia, but our analyses of the Paka and Bolska rivers did not detect chromium in concentrations higher than 0.006 mg/L during the selected period.

Key words: chromium, surface water, anthropogenic activities, pollutant

KAZALO VSEBINE

1.	UVOD	1
1.1.	Opredelitev področja in opis problema	1
1.2.	Namen in cilj diplomskega dela	2
1.3.	Hipotezi	2
2.	KROM V OKOLJU	3
2.1.	Krom	3
2.2.	Krom kot onesnaževalo	4
2.3.	Tveganje za zdravje.....	6
2.4.	Mejne vrednosti kroma v okolju	7
2.4.1.	Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo	8
2.4.2.	Uredba o stanju površinskih voda	9
2.4.3.	Pravilnik o pitni vodi	10
3.	MATERIALI IN METODE.....	11
3.1.	Analiza prisotnosti kroma v okolju v Evropi	11
3.2.	Terenska raziskava	11
3.3.	Merilna mesta in vzorčenje.....	11
3.4.	Merjenje temperature vode.....	13
3.5.	Merjenje raztopljenega kisika.....	14
3.6.	Merjenje električne prevodnosti	14
3.7.	Merjenje motnosti	15
3.8.	Merjenje pH	16
3.9.	Merjenje kroma.....	17
4.	REZULTATI Z RAZPRAVO	21
4.1.	Statistična analiza podatkov portala izpustov kroma v Evropi.....	21
4.2.	Določanje fizikalno-kemijskih parametrov	26
4.3.	Določanje električne prevodnosti	29
4.4.	Določanje motnosti.....	30
4.5.	Določanje pH.....	31
4.6.	Določanje vsebnosti kroma – preliminarne meritve	32
4.7.	Določevanje vsebnosti kroma v sledovih	35
5.	SKLEPI.....	36
6.	POVZETEK	38
7.	VIRI IN LITERATURA	40

Kazalo slik:

Slika 1: Odstotek emisij kroma (Cr) v vodah EU glede na industrijski sektor (povzeto po Tumolo in sod., 2020).....	5
Slika 2: Celični vnos in glavne poti, vključene v genotoksičnost kroma, (prirejeno po Tumolo in sod., 2020).....	7
Slika 3: Merilna mesta (Vir: lasten).....	12
Slika 4: Filtracija z brizgo filtrom 0,45 µm.....	13
Slika 5: filtri (0,45 µm).....	13
Slika 6: Vzorci po filtraciji z brizgo in filtrom.....	13
Slika 7: Merjenje specifične prevodnosti vode (vir: lasten)	15
Slika 8: Merjenje motnosti vode (vir: lasten).....	16
Slika 9: pH meter z elektrodo (vir: lasten).....	17
Slika 10: Kivetni testi merjenja kroma v vodnih vzorcih - LCK313 (vir: lasten).....	18
Slika 11: Spektrofotometer Hach Lange DR 3900 (vir: lasten)	18
Slika 12: Razklopna enota Hach Lange HT 200 S (vir: lasten)	19
Slika 13: Navodilo merjenja kroma s testom LCK313 (vir: lasten)	19
Slika 14: Kivetni testi merjenja kroma	20
Slika 15: Količina izpustov kroma v Sloveniji [t] (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)	22
Slika 16: Celotni delež izpustov kroma in spojin (%) v Sloveniji za leto 2020 (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)	23
Slika 17: Celotni deleži izpustov količin kroma in spojin (%) v EU za leto 2020 (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)	24
Slika 18: Primerjava izpustov količin emisij kroma v vode v Sloveniji in EU v letu 2020 v tonah za dva sektorja (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)	25
<i>Slika 19: Vzorci, odvzeti iz merilnih območij.....</i>	<i>26</i>
Slika 20: Določanje el. prevodnosti vzorcev	29
Slika 21: Določanje povprečja el. prevodnosti pred in po industrijskem obratu.....	29
Slika 22: Določanje motnosti vzorcev.....	30
Slika 23: Določanje povprečja motnosti vzorcev	30
Slika 24: Določanje pH.....	31
Slika 25: Določanje povprečja pH pred in po industrijskem obratu	31
Slika 26: Določanje kroma za reko Pako pred in po industrijskem obratu.....	33
Slika 27: Določanje kroma v filtratu za reko Bolsko pred in po industrijskem obratu.....	34
Slika 28: Merjenje koncentracije kroma v sledeh za reki Pako in Bolsko	35

Kazalo preglednic:

Preglednica 1: Fizikalno - kemijske lastnosti kroma (vir: Medmrežje 1).....	3
Preglednica 2: Fizikalno-kemijske lastnosti kromovih spojin (vir: Medmrežje 2)	4
Preglednica 3: Meje vrednosti za skupne koncentracije Cr in Cr (VI) v odpadnih vodah med članicami držav EU, (prirejeno po Tumolo in sod., 2020)	8
Preglednica 4: Merilna mesta z oznakami in koordinatami lokacij	12
Preglednica 5: Vrsta vode – merjenje električne prevodnosti	14
Preglednica 6: Primerjava izpustov količin kroma v vodo med Evropsko unijo in Slovenijo od leta 2007 do leta 2020, prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant	

Release and Transfer Register. Available online: https://industry.eea.europa.eu/analyse/pollutant-and-sector	21
Preglednica 7: Primerjava izpustov količin emisij kroma v vode v Sloveniji in EU v letu 2020	25
Preglednica 8: Merjenje fizikalno-kemijskih parametrov za reko Pako	27
Preglednica 9: Fizikalno-kemijski parametri za reko Bolsko	27
Preglednica 10: Določanje kroma v reki Paki	32
Preglednica 11: Določanje kroma v reki Bolski.....	33
Preglednica 12: Določanje koncentracije kroma v sledih za reko Pako in reko Bolsko.....	35

1. UVOD

1.1. Opredelitev področja in opis problema

Krom (Cr) je zelo razširjen kemijski element v zemeljski skorji. Obstaja v različnih oksidacijskih stanjih: od +2 do +6. Najpogosteje ga najdemo v trivalentni (+3, III) in šestvalentni (+6, VI) obliki. Krom se nahaja v okolju (zrak, voda, tla), pa tudi v hrani.

Je esencialen mikroelement, ki ga ljudje potrebujemo v manjših količinah, in je vključen v metabolizem maščob in ogljikovih hidratov. V prehrani se nahaja v trivalentni obliki (World Health Organization (WHO), 2004). Glavni vir Cr (III) v okolju je naravna kromitna ruda (FeCr_2O_4) (Tumolo in sod., 2020). Kot industrijski onesnaževalec, t. i. antropogenega izvora, pa je krom prisoten v toksični šestvalentni obliki, ki je nevarna zaradi svojega kancerogenega učinka (WHO, 2004).

V vodi najdemo krom (III) kot ion, ki tvori hidrokside in komplekse ter se adsorbira pri bolj visokih pH vrednostih. V površinskih vodah se razmerje med kromom (III) in kromom (VI) zelo razlikuje, lokalno pa je mogoče najti razmeroma visoke koncentracije slednjih. Običajno so glavni vir Cr (VI) v naravnih vodah industrijske odplake oz. je prisotnost Cr (VI) posledica človekovega delovanja (WHO).

Tla in kamnine lahko vsebujejo majhne količine kroma. V tleh se krom močno veže in prevladuje krom (III). Krom (VI) se lahko zlahka reducira v krom (III) z organskimi snovmi, zato je njegovo pojavljanje v tleh pogosto posledica človekovih dejavnosti (WHO).

V zraku je krom prisoten v obliki aerosolov, s padavinami ali prahom se vrača na površino in od tu spira v zemljo in podzemno vodo. V zrak se sproščata krom (III) in krom (VI) (WHO).

Krom in njegove soli se uporabljajo v industriji strojenja usnja in pri proizvodnji katalizatorjev, pigmentov in barv, fungicidov, v keramični in steklarski industriji ter v fotografiji in za proizvodnja kromovih zlitin in kromovih kovin, kromiranje in nadzor nad korozijo (WHO, 2004).

Industrijska odpadna voda običajno vsebuje snovi, ki se oksidirajo kot kemijska potreba po kisiku (KPK), fosfor, dušik, organske halogene spojine, ki jih je mogoče določiti kot adsorbirani organski halogeni, živo srebro in njegove spojine, kadmij in njegove spojine, šestvalentni krom in njegove spojine (Močilnik, 2015).

Ker onesnaženje voda in okolja slabša kvaliteto življenja, je potrebno iskati načine, kako z razvojem čistilnih naprav in ostalih okoljskih tehnologij le-to izboljšati. Za izboljšanje kvalitete voda je potrebno:

- preprečiti nastanek odpadnih voda in drugih odpadkov,
- zmanjšati količino uporabljene vode ter s tem tudi količino odpadne vode,
- zmanjšati strupenost kemikalij, pri katerih nastajajo odpadne vode (uporaba varnejših kemikalij z vidika okolja ter varnosti in zdravja pri delu),
- ponovno uporabiti očiščene odpadne vode za isti namen,
- reciklirati odpadne vode,
- čistiti odpadne vode – stalno izboljševanje tehnologij čiščenja in optimizacija procesa (Močilnik, 2015).

Menim, da je prav tako pomembno dosledno spremljanje (monitoring) različnih okoljskih onesnaževal v različnih ekosistemih, predvsem pa tam, kjer je zaradi antropogenih vplivov možnost obremenjevanja okolja večja.

1.2. Namen in cilj diplomskega dela

Namen diplomskega dela je raziskati problematiko kroma v vodi.

V diplomskem delu bomo v teoretičnem delu predstavili problematiko kroma v površinskih vodah kot posledico uporabe kroma v različnih industrijskih obratih. Praktični del raziskave pa je sestavljen iz dveh delov:

1. Z raziskavo spletne baze podatkov (European Industrial Emissions Portal) ugotoviti vsebnost kroma v vodah v Sloveniji in v Evropi v časovnem obdobju od leta 2007 do leta 2020.
2. Z eksperimentalno raziskavo preveriti fizikalno-kemijske lastnosti in vsebnost kroma v dveh površinskih vodah, kjer bi bila vsebnost kroma lahko posledica vnosa kroma preko industrijskih odpadnih vod.

Specifični cilji diplomskega dela so:

- predstavitev kemizma kroma in njegovih oksidacijskih stanj,
- opis kroma kot onesnaževala,
- opis tveganja prisotnosti kroma v vodi za zdravje,
- predstavitev mejnih vrednosti kroma v vodi v Evropski uniji in Sloveniji,
- analizirati podatke iz evropskega registra,
- primerjava podatkov med Evropo in Slovenijo,
- na terenu raziskati vsebnost kroma v površinskih vodah kot posledico industrijske dejavnosti na dveh primerih: reke Pake in reke Bolske
- spremljanje fizikalno-kemijskih parametrov (prevodnost, motnost, pH, vsebnost kisika, temperatura vzorca in ozračja),
- določitev koncentracije celokupnega Cr in Cr^{6+} v vzorcih reke Bolske in reke Pake; in sicer pred in za industrijskim obratom.

1.3. Hipotezi

Pred raziskavo smo si zastavili dve raziskovalni hipotezi:

Hipoteza 1: Slovenija je v povprečju prispevala manj kot 1 % izpustov koncentracij kroma v vode v letih 2007 do 2020 v primerjavi z EU.

Hipoteza 2: Koncentracije celokupnega kroma in kroma Cr^{6+} v izbranih površinskih vodah v preučevanem obdobju ne presegajo meje kvantifikacije testa LCK313 in LCS313, tako za industrijske odpadne, kot tudi za pitne vode.

2. KROM V OKOLJU

2.1. Krom

Krom (Cr) je naravni element, ki ga najdemo v kamninah, živalih, rastlinah, tleh, kjer obstaja v kombinaciji z drugimi elementi in tvori različne spojine. Majhne količine kroma so potrebne tudi za zdravje ljudi. Krom je po svojih kemijskih lastnostih prehodna kovina s kompleksno kemijo.

Krom je leta 1797 odkril Louis Nicolas Vauquelin (1763–1829), sicer francoski farmacevt in kemik. Poznanih je sicer 25 izotopov tega prehodnega elementa, z masnimi števili od 42 do 67, obstojni so sicer samo štirje izotopi. Krom je od elementov stranske VI. skupine najpomembnejši. Njegovo vrelišče je pri 2945, tališče pa pri 2130 K. Najpogostejša oksidacijska stanja so +2, +3 in +6, najbolj stabilno je stanje +3. Relativno redki sta stanji +4 in +5, spojine z oksidacijskim stanje +6 pa so močni oksidanti (Preglednica 1) (Medmrežje 3).

Preglednica 1: Fizikalno - kemijske lastnosti kroma (vir: Medmrežje 1)

Fizikalno - kemijske lastnosti

Faza snovi	trdnina
Tališče	1907 °C
Vrelišče	2671 °C
Gostota	6,3 g/cm ³ (tekoče stanje)
Talilna toplota	21,0 kJ/mol
Izparilna toplota	347 kJ/mol
Toplotna kapaciteta	23,35 J/(mol*K)

V okolju se Cr nahaja v več oksidacijskih stanjih; od +6 do 0, kjer se oblike pretvarjajo s procesi oksidacije in redukcije. Krom je v različnih oksidacijskih oblikah tudi različno obarvan. Najpogostejši obliki kroma sta šestvalentni (Cr (VI), Cr⁶⁺) in trivalentni (Cr (III), Cr³⁺). Sicer pa se Cr (VI) zlahka reducira v Cr (III) z različnimi reducenti, na primer s Fe²⁺ (železov (II) ion), fosfatom, sulfidom in organskimi snovmi huminske kisline (Tumolo in sod., 2020).

V okolju so najbolj stabilne kromove spojine v trivalentnem stanju in se pojavljajo v rudah, kot je npr. ferokromit (FeCr₂O₄). Šestvalentno, drugo najbolj stabilno stanje, se naravno pojavlja le v redkih mineralih kot je krokoit (PbCrO₄). Šestvalentne kromove spojine izvirajo predvsem iz antropogenih virov. Elementarni krom (0) se v naravi ne pojavlja. Čeprav obstaja krom tudi v dvovalentnem stanju (Cr (II), Cr²⁺), je v okolju relativno nestabilen in se zlahka oksidira v trivalentno stanje (Toxicological Profile for Chromium, 2012). Pogoste oblike kroma so tudi: kromov (III) klorid, kalijev kromat, kromov (III) oksid, kromov trioksid idr (Preglednica 2).

Krom je 21. najpogostejši element v zemeljski skorji, s povprečno koncentracijo 100 ppm (delcev na milijon). Njegove spojine so najdene v okolju, kjer je erozija kamnin, ki vsebujejo krom, ki je bil porazdeljen zaradi vulkanskih izbruhov. Koncentracija kroma v zemlji je med 1 in 3000 mg/kg, v morski vodi 5 do 800 µg/L, v jezerih in rekah pa od 26 µg/L do 5,2 mg/L. Koncentracija kroma (II) in kroma (III) je odvisna od pH-ja in oksidativnih lastnosti lokacije, čeprav je večinoma Cr (III) bolj pogost (Medmrežje 3).

Javna zaskrbljenost zaradi kroma je povezana predvsem s šestvalentnimi spojinami zaradi njihovih toksičnih učinkov na ljudi, živali, rastline in mikroorganizme. Tveganja za zdravje ljudi so odvisna od odmerka, stopnje izpostavljenosti in trajanja. Trajna in stalna izpostavljenost kromu, tudi pri nizkih koncentracijah, torej pri poklicni izpostavljenosti, lahko poškoduje kožo, oči, kri, dihalna in imunski sistem. Genotoksični učinek kroma na celični ravni povzroča

oksidativni stres, poškodbe DNA in druge poškodbe, ki lahko povzročijo razvoj tumorjev (Tumolo in sod., 2020).

Onesnaženost okolja s šestvalentnim kromom je vse bolj obravnavana, saj je zaradi naravnih in antropogenih dejavnosti razširjen po vsem svetu, z visokimi vsebnostmi v vodi in tleh. Mednje spadajo rudarstvo, kovinarstvo, proizvodnja jekla in kovinskih zlitin, proizvodnja barv, predelava lesa in papirja ter barvanje. Poleg tega k povišani vsebnosti kroma (6+) v tleh in vodi prispeva tudi odlaganje pepela, ki nastane pri sežiganju premoga ali komunalnih odpadkov za proizvodnjo energije, in proizvodnja gnojil druge generacije (Tumolo in sod., 2020).

Preglednica 2: Fizikalno-kemijske lastnosti kromovih spojin (vir: Medmrežje 2)

	Cr	CrCl₃	K₂CrO₄	Cr₂O₃	CrO₃
Tališče (°C)	1857	1152	968,3	2266	196
Vrelišče (°C)	2672	/	/	4000	
Topnost (g/l)	netopen	rahlo topen	790	netopen	624
Gostota (g/cm³)	7,14	2,76	2,73	5,21	2,7

2.2. Krom kot onesnaževalo

Krom v okolju nastaja v več valenčnih stanjih, od katerih sta najbolj pogosta Cr (VI) in Cr (III), ki imata različne lastnosti. Glavni vir Cr (III) v okolju je, da je naraven in je povezan s kromitovo rudo (FeCr₂O₄). Ta mineral se nahaja v mafičnih in ultramafičnih kamninah (bazične magmatske kamnine) in je kompleks magnezija, železa, aluminija in kroma v različnih razmerjih, odvisno od nahajališča. Na splošno je kromit kemično inerten in netopen v vodi, vendar bi lahko skupaj z drugimi geokemijskimi in mikrobiološkimi procesi spodbudili sproščanje Cr (III) v naravi iz kromita, kar poveča možnost njegove oksidacije v Cr (VI) (Tumolo in sod., 2020).

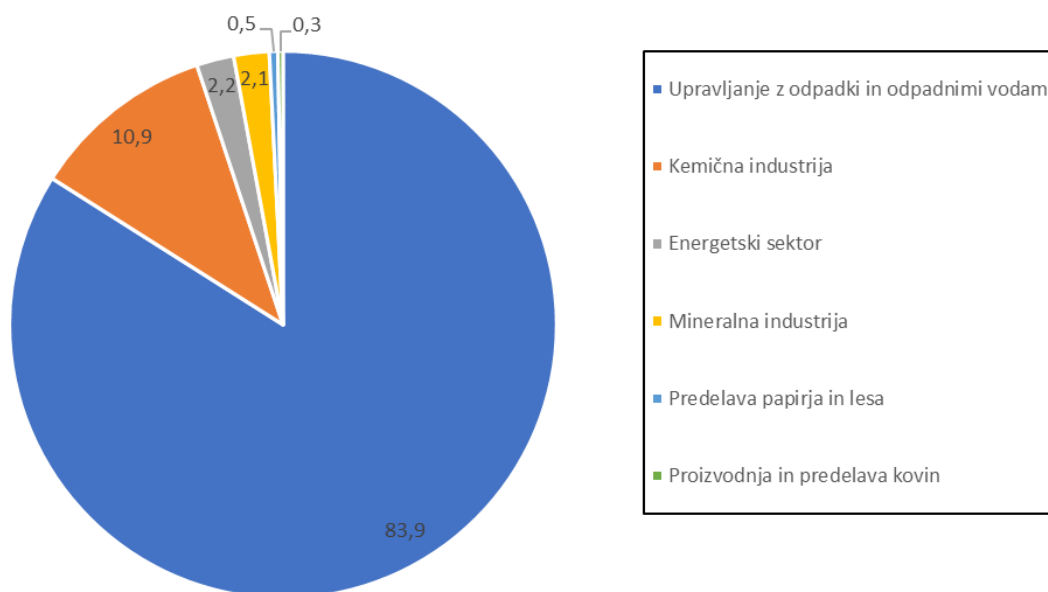
Kromit predstavlja glavno obliko kroma za industrijsko uporabo. Na industrijski ravni je proces, vključen v ekstrakcijo Cr (VI) iz kromita, ki je znan že od 19. stoletja naprej kot oksidativno praženje. V okolju kinetični in številni drugi dejavniki, torej pH in organska snov, pomenijo, da v naravi prevladujejo vrste Cr (III). Vendar pa so bile vrednosti Cr (VI), ki presegajo 70–90 µg/l v podtalnici in vodi, pogosto izmerjene kot posledica onesnaženja, ki ga povzroči človek. Industrijska raba in urbani vir sta pravzaprav tesno povezana z akumulacijo Cr (VI) v sedimentih in vodah (Tumolo in sod., 2020).

Na primer, nepravilno odlaganje ostankov predelave kromitove rude, njihovo skladiščenje na odprtih odlagališčih, povzroči hitro migracijo topnih onesnaževal s spiranjem v površinske in podzemne vode. Ostanek je mešanica drobnih delcev odpadne snovi in staljenega materiala. Ta pa je fino porozen, z izpostavljenimi kromitnimi delci na zunanji in notranji površini, ki se izpirajo z vseh površin. Poleg tega so fosfatni dodatki, proizvedeni iz pepela iz blata čistilnih naprav ali blata usnjarn, bogati s šestvalentnim kromom, ki se lahko izloči. Njihova nepravilna uporaba je glavni vzrok za onesnaženje s kromom na kmetijskih območjih (Tumolo in sod., 2020).

Po zadnji posodobitvi evropskega registra izpustov onesnaževal (European Pollutant Release and Transfer Register) je registriranih 512 obratov iz držav EU, ki izpuščajo kromove spojine v zrak in vodo. Ti objekti spadajo predvsem v energetski sektor, vključno s termoelektrarnami

in rafinerijami mineralnih olj in plina. Druge panoge so povezane z ravnanjem z odpadki in odpadnimi vodami, proizvodnjo in predelavo kovin (vključno s kovinsko rudo, surovim železom in jeklom), proizvodnjo mineralov in kemikalij, proizvodnjo in predelavo papirja in lesa ter strojenjem in barvanjem (European Environment Agency). Velika večina, kar 83,9 % emisij kroma nastane v sektorju upravljanja z vodami in odpadnimi vodami, 10,9 % proizvedejo v sektorju kemične industrije, 2,2 % nastane v energetskega sektorju. Sledi ji sektor mineralne industrije (rudarstvo) z 2,1 %, in ostali (Slika 1) (European Environment Agency; Tumolo in sod., 2020).

Odstotek emisij kroma (Cr) v vodah EU glede na industrijski sektor [%]



Slika 1: Odstotek emisij kroma (Cr) v vodah EU glede na industrijski sektor (povzeto po Tumolo in sod., 2020)

Med potencialno strupenimi elementi v sledovih je krom najpogostejše onesnaževalo tudi v podzemnih vodah (podtalnica). Na splošno višje vrednosti pH spodbujajo oksidacijo, nižje vrednosti pH pa redukcijo. Glavne proste vodne oblike Cr (III) so $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$ in $[\text{Cr}(\text{OH})_4]$. Ti ioni lahko dajo vodi zeleno barvo (Tumolo in sod., 2020).

V primerjavi s Cr (III) je vodotopni šestvalentni krom, Cr (VI) najbolj oksidirana, reaktivna in strupena oblika, ki se v večini sedimentov pri $\text{pH} > 7$ ne sorbira. V zelo kisli raztopini obstaja šestvalentni krom tudi kot dikromat $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ (Tumolo in sod., 2020).

2.3. Tveganje za zdravje

Biološki učinki kroma so močno odvisni od njegovega oksidacijskega stanja. Cr (III) je hranilno pomemben element v sledovih tudi za ljudi ni strupen in se slabo absorbira. Priporočljiva živila za vnos kroma so predvsem školjke, česen, bazilika, krompir in polnozrnata moka (Tumolo in sod., 2020).

Trivalentni krom povečuje aktivnost inzulina, ki deluje kot vezava na receptorje in zmanjšuje tveganje za nastanek sladkorne bolezni. Ob predpostavki, da je vrednost delne absorpcije 25 %, je dnevna potreba po absorpcijskem trivalentnega kroma ocenjena na 0,5-2 µg, kar se zagotovi z vnosom 2-8 µg Cr (III) na dan. Vendar lahko presežna količina trivalentnega kroma nad priporočeno vrednostjo povzroči dolgoročno toksičnost in rakotvornost (Tumolo in sod., 2020).

Šestvalentni krom (VI) je najbolj strupena oblika, ki povzroča poškodbe jeter in ledvic, notranje krvavitve in bolezni dihal. Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC) ga je opredelila kot rakotvornega za ljudi. Krom (VI) lahko pride v telo, ko ljudje vdihavajo zrak, jedo hrano ali pijejo vodo, ki ga vsebuje. Na srečo ima človeško telo mehanizme za zmanjšanje strupenosti kroma (VI), ki so povezani z redukcijskimi dejavnostmi telesnih tekočin. Ti mehanizmi pa vključujejo slino, želodčno kislino, kri, jetra, pljučne alveolarne makrofage, periferni pljučni parenhim in bronhialno drevo (Tumolo in sod., 2020; IARC, 2018).

Veliko poročil o primerih iz poznega 19. stoletja in od začetka do sredine 20. stoletja je vzbujalo sum, da so delavci v različnih panogah, ki so izpostavljeni kromovim spojinam, vključno s proizvodnjo kromatov, proizvodnjo kromatnih pigmentov in kromiranjem, lahko izpostavljeni tveganju za razvoj raznih oblik raka (IARC, 2018).

Med delavci v proizvodnji kromatov je večina študij pokazala povečano tveganje za razvoj pljučnega raka, z izjemo nekaj ocen tveganja za zaposlene delavce v ZDA, kjer pa je bila izpostavljenost nižja (IARC, 2018).

Vsi škodljivi učinki kroma na zdravje, ki jih opazimo pri ljudeh, so odvisni od odmerka, stopnje in trajanja izpostavljenosti. Vnos Cr (VI), ki presega sposobnost redukcije plazme in rdečih krvničk (vsaj 93–128 mg), povzroča hematološke spremembe. Prav tako večji odmerki Cr (VI) zavirajo fagocitno aktivnost alveolarnih makrofagov in humoralni imunski odziv, medtem ko manjši odmerki Cr (VI) spodbujajo fagocitno aktivnost alveolarnih makrofagov in povečujejo humoralni imunski odziv (Tumolo in sod., 2020).

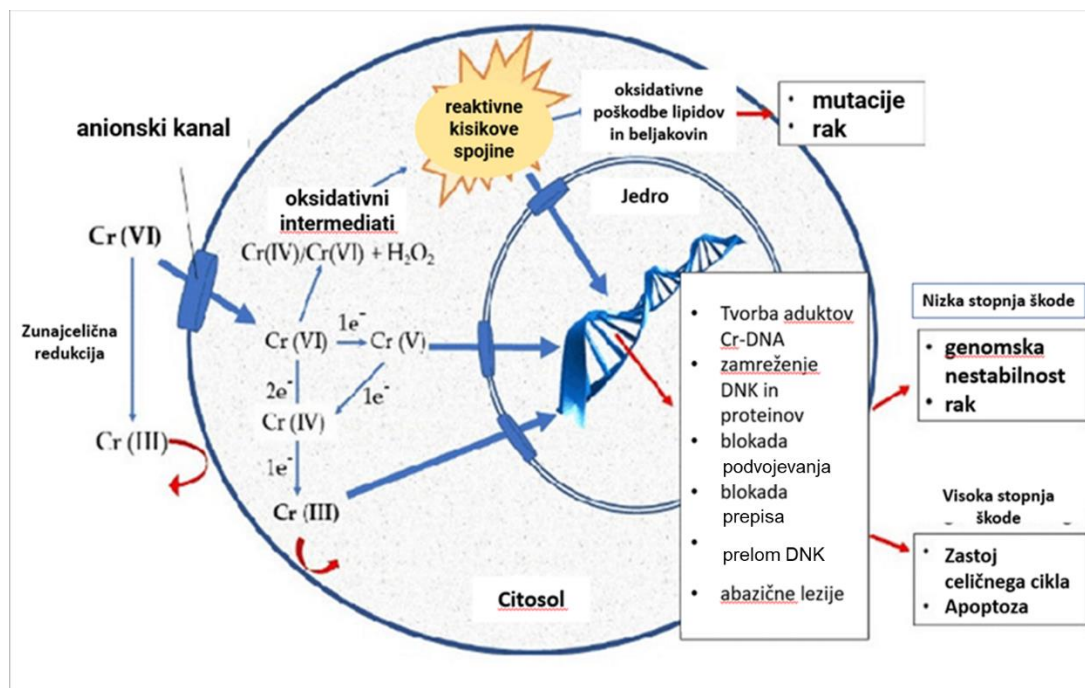
Poklicna izpostavljenost Cr (VI) pri vdihavanju je odvisna od delovnega mesta in industrije, vendar lahko doseže več sto mikrogramov na kubični meter in je povezana s pljučnim rakom (Tumolo in sod., 2020).

Kronična inhalacijska izpostavljenost Cr (VI) vpliva na dihalne poti, saj poškoduje nosni septum s perforacijami in razjedami, povzroča bronhitis, slabše delovanje pljuč, pljučnico ter srbenje in bolečine v nosu (Tumolo in sod., 2020).

Šestvalentni krom lahko pri **dermalni absorpciji** z izpostavljenostjo kože povzroči kontaktni dermatitis, občutljivost in razjedo kože.

Najpomembnejši vir izpostavljenosti onesnaženi pitni vodi je **zaužitje**. Zaužijemo pa ga lahko tudi s hrano, ki vpliva predvsem na jetra, ledvice, prebavila, imunski sistem in kri. Če zaužijemo manj kot 2 grama šestvalentnega kroma, lahko po 1-4 dneh izpostavljenosti pride do poškodb ledvic in jeter, medtem pa odmerek 2-5 grama topne šestvalentne kromove spojine za odraslega človeka pomeni smrtno nevarnost. (Bidyut Saha in sod., 2011)

Celične membrane so relativno neprepustne za kationski trivalentni krom, kar potrjujejo *in vitro* in *in vivo* študije z dodajanjem radioaktivnega Cr (III) polni krvi. Nasprotno pa Cr (VI) vstopa v celice z difuzijo skozi nespecifični anionski kanal. Po prehodu skozi celično membrano krom vstopi v procese več presnovnih redukcij, pri čemer nastanejo nestabilni vmesni produkti, Cr (V) in Cr (IV), ter nazadnje stabilnejša oblika Cr (III) (Tumolo in sod., 2020) (Slika 2).



Slika 2: Celični vnos in glavne poti, vključene v genotoksičnost kroma, (prirejeno po Tumolo in sod., 2020)

2.4. Mejne vrednosti kroma v okolju

Evropski direktivi 2000/60/ES ([EUR-Lex - 32000L0060 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](#)) in 2008/105/ES ([EUR-Lex - 32008L0105 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](#)) na področju vodne politike ter njune poznejše spremembe (Direktiva 2013/39/EU) kroma niso opredelile kot prednostne snovi v zvezi z nevarnimi snovmi. Sicer pa je bil krom v Prilogi VIII Vodne direktive naveden kot glavno onesnaževalo. EU do zdaj ni določila mejne vrednosti izpustov (Tumolo in sod., 2020).

Države različno urejajo področje dovoljenih oz. mejnih koncentracije celotnega Cr in Cr (VI) v odpadnih vodah, kar je podprto s kemičnimi, ekotoksikološkimi in epidemiološkimi dokazi. Na primer, v Grčiji, Avstriji in na Danskem, okoljske politike urejajo le koncentracijo skupnega kroma v vodi, glede na študije, ki poročajo o zelo visoki korelaciji med skupnim kromom in deležem Cr (VI) (Tumolo in sod., 2020).

V preglednici 3 so zapisane mejne vrednosti koncentracij celokupnega kroma in kroma 6+ pri izpustih v odpadnih vodah med državami članic EU. Mejne vrednosti se med seboj razlikujejo za obe vrsti kroma - celotnega kroma in kroma (VI). V Sloveniji znaša mejna vrednost za skupni krom 0,5-1,0 mg/l in za krom (VI) 0,1 mg/l in sta v primerjavi z ostalimi evropskimi državami primerljivi, nekje celo nižji (Preglednica 3, krepko) (vir: <https://www.uradni-list.si/files/RS - 2007-045-02463-OB~P001-0000.PDF>).

Preglednica 3: Mejne vrednosti za skupne koncentracije Cr in Cr (VI) v odpadnih vodah med članicami držav EU, (prirejeno po Tumolo in sod., 2020)

Država	Skupni krom [mg/l]	Krom (VI) [mg/l]
Avstrija	0,5– 3	/
Belgija	0,5– 5	0,1–1
Ciper	0,5	0,1
Češka	0,5–1	0,1–0,3
Danska	0,001–0,3	/
Estonija	0,5	0,1
Finska	0,7	0,2
Francija	0,5	0,1
Grčija	0,6–1,5	/
Hrvaška	1–4	0,1
Irska	0,5	0,1
Italija	2–4	0,2
Litva	/	0,1–0,2
Luksemburg	0,5	0,1
Madžarska	0,2–1	0,1–0,5
Malta	0,5	0,1
Nemčija	0,1–0,5	0,05–0,5
Nizozemska	0,5	0,1–2
Norveška	/	0,05
Poljska	/	0,05–0,5
Portugalska	2	0,1
Slovaška	0,5–1	0,1
Slovenija	0,5–1	0,1
Španija	5	0,3
Švedska	0,5–1	0,1

Podatki o emisijah kroma med letoma 1990 in 2017 po državah EU, ki jih je objavila Evropska agencija za okolje (EEA), pa je pokazala izjemen trend upadanja koncentracij kroma v vodah in sicer za 71 %. Po drugi strani je bilo leta 2017 zabeleženo šibko povečanje (+1,6 %), pri čemer so Nemčija, Poljska, Italija in Združeno kraljestvo največ prispevale k emisijam kroma (23 %, 11,4 %, 10,8 % in 10 % vseh emisij) (Tumolo in sod., 2020).

2.4.1. Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo

V Sloveniji so emisije snovi z odpadnimi vodami predpisane v krovnem dokumentu - Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (Uradni list RS, št. 64/12, 64/14, 98/15, 44/22 – ZVO-2 in 75/22, v nadaljevanju Medmrežje 3).

Uredba v zvezi z zmanjševanjem onesnaževanja okolja zaradi emisije snovi in emisije toplote, ki nastajata pri odvajanju komunalne, industrijske in padavinske odpadne vode ter njihovih mešanic v vode, določa mejne vrednosti emisije snovi in toplote, vrednotenje emisije snovi in

toplote, ukrepe preprečevanja emisije snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda, ukrepe zmanjševanja emisije snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda, druge ukrepe zmanjševanja emisije snovi, pogoje za odvajanje odpadnih voda in obveznosti investitorjev in upravljalcev naprav, ki se nanašajo na pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja in obratovanje naprave v skladu z:

- Direktivo Sveta z dne 21. maja 1991 o čiščenju komunalne odpadne vode (91/271/EGS),
- Direktivo Evropskega parlamenta in Sveta 2000/60/ES z dne 23. oktobra 2000 o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike (UL L št. 327 z dne 22. 12. 2000, str. 1),
- Direktivo 2006/118/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 12. decembra 2006 o varstvu podzemne vode pred onesnaževanjem in poslabšanjem (UL L št. 372 z dne 27. 12. 2006, str. 19) (Medmrežje 3).

Ta uredba se uporablja za ravnanje z odpadno vodo iz objektov in naprav, razen če za posamezno vrsto objektov, naprav, posamezno onesnaževalo v odpadni vodi ali onesnaževala v odpadni vodi iz posameznih vrst naprav ali za posamezen del okolja ali posamezno območje, določeno kot degradirano okolje, poseben predpis mejnih vrednosti emisije snovi, mejnih vrednosti emisije toplote, vrednotenja emisije snovi ali toplote ali drugih posameznih vprašanj ne ureja drugače. Določbe te uredbe, ki se nanašajo na industrijske odpadne vode, se uporabljajo tudi glede tekočih odpadkov iz proizvodnje titanovega dioksida, ki se v skladu s predpisom, ki ureja emisijo snovi in odstranjevanje tekočih odpadkov iz proizvodnje titanovega dioksida, lahko odstranjujejo z izpuščanjem v vode, razen če ta uredba določa drugače (Medmrežje 3).

Mejne vrednosti za celotni krom in šestvalentni krom so zapisane v *Prilogi 2*. Uredbe, kjer sta vidna podatka za neposredno in posredno odvajanje v vode ter odvajanje v javno kanalizacijo. Za celotni krom znaša mejna vrednost 0,5 mg/L za odvajanje neposredno in posredno v vode ter odvajanje v javno kanalizacijo. Medtem ko za šestvalentni krom znaša mejna vrednost 0,1 mg/L prav tako za odvajanje v neposredno in posredno v vode ter odvajanje v javno kanalizacijo (Mejne vrednosti letnih količin za celokupni krom in šestvalentni krom so zapisane v *Prilogi 3* Uredbe. Za celotni krom znaša letna mejna vrednost 500 g/leto, medtem ko za šestvalentni krom znaša letna mejna vrednost 100 g/leto (Medmrežje 3).

2.4.2. Uredba o stanju površinskih voda

Uredba o stanju površinskih voda (Uradni list RS, št. 14/09, 98/10, 96/13, 24/16 in 44/22 – ZVO-2) določa merila za ugotavljanje stanja površinskih voda, okoljske standarde kakovosti za ugotavljanje kemijskega stanja ter merila in okoljske standarde kakovosti za ugotavljanje ekološkega stanja površinskih voda ter vrste monitoringa stanja površinskih voda. Kemijsko stanje vodnega telesa površinske vode se ugotavlja na podlagi rezultatov kemijske analize vzorcev površinskih voda in organizmov, ki se pridobijo z monitoringom stanja površinskih voda. Ta uredba se vrednoti tudi na vsebnost kroma v površinskih vodah (Uredba o stanju površinskih voda, 2009, v nadaljevanju Medmrežje 4).

Uredba v *Prilogi 8: Mejne vrednosti razredov ekološkega stanja za posebna onesnaževala* določa tudi mejno vrednost za krom in njegove spojine, ki znaša 1,2 µg/L za ekološki razred zelo dobro in 12 µg/L za ekološki razred dobro (Medmrežje 4).

2.4.3. Pravilnik o pitni vodi

V Sloveniji Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09, 74/15 in 51/17) sestavlja 40 členov in določa zahteve, ki jih mora izpolnjevati pitna voda z namenom varovanja zdravja ljudi pred škodljivimi učinki zaradi onesnaženja pitne vode. Pravilnik sestavlja sedem glavnih točk, in sicer: splošne določbe, notranji nadzor in spremljanja stanja, ukrepi za odpravo vzrokov neskladnosti in omejitve uporabe pitne vode, odstopanje, zagotavljanje kakovosti priprave vode, opreme in materialov, zbirke podatkov in obveščanje ter prehodne in končne določbe. *Priloga 1* Pravilnika o pitni vodi določa mejno vrednost v pitni vodi za celokupni krom, in sicer 50 µg/l. Zapisano je, da ob preseženih vrednostih kroma v pitni vodi morajo biti ukrepi predvsem usmerjeni primarno v izbiro preprečevanja onesnaževanja vodnega vira (onesnažen zrak, odplake, pronicanje v tla ipd.) (Pravilnik o pitni vodi, 2004).

3. MATERIALI IN METODE

Praktični del diplomske naloge smo razdelili na dva dela. V prvem delu (Poglavje 3.1.) smo analizirali podatke evropskega portala *European Industrial Emissions Portal*, kjer so zbrani podatki o količini različnih industrijskih onesnaževal v okolju v posameznih članicah Evropske unije. V drugem delu pa smo želeli z lastno terensko analizo preveriti vsebnost kroma v površinskih vodah, kamor se stekajo tudi industrijske odpadne vode.

3.1. Analiza prisotnosti kroma v okolju v Evropi

Na portalu *European Industrial Emissions Portal* (<https://industry.eea.europa.eu/analyse/pollutant-and-sector>) se lahko pridobijo številni podatki o izpustih onesnaževal v Evropi v različnih industrijskih sektorjih, kot so energija, kovine, minerali, kemikalije, odpadki in odpadna voda, papir, intenzivna živinoreja, hrana in ostali.

Portal je narejen tako, da si izbereš željeno državo in onesnaževalo, za katerega potrebuješ podatke, ter nato med seboj primerjaš podatke po državah v Evropi. Ti podatki so zapisani v obliki grafov po letih. V mojem primeru smo iskali in primerjali podatke za Evropsko unijo skupaj in Slovenijo za onesnaževalo krom, za izpuste v odpadno vodo in iz različnih sektorjev. Rezultate sem predstavil v grafični obliki.

Statistična analiza izpustov količin celotnega kroma in spojin kroma je temeljila predvsem na primerjavi izpustov med EU in Slovenijo. Ugotoviti smo želeli, koliko in iz katerih sektorjev izvira krom, ki ga nato zaznajo v vodah.

3.2. Terenska raziskava

Raziskavo kroma v okolju smo nadgradili s kratko terensko raziskavo. Zanimalo nas je, ali je krom prisoten v dveh bližnjih površinskih vodah.

Prisotnost kroma - šestvalentnega in celokupnega – smo merili na dveh lokacijah, pred in za industrijskim obratom, saj nas je zanimala potencialna razlika v vsebnosti dveh oblik kroma – šestvalentnega in celokupnega ter razlika med obema lokacijama (pred-po).

Na terenu smo merili fizikalno-kemijske lastnosti vzorcev in merilnega mesta: temperaturo vode, temperaturo zraka in vsebnost raztopljenega kisika. Nato smo vodo zajeli v steklenice za nadaljnje analize v laboratoriju.

Ostale fizikalno-kemijske parametre (merjenje prevodnosti, motnosti in pH) pa smo izmerili v laboratoriju na Fakulteti za varstvo okolja v Velenju.

3.3. Merilna mesta in vzorčenje

Meritve na terenu smo izvajali na 4 različnih lokacijah, in sicer: prvo vzorčno mesto je bilo na reki Paki, natančneje pred industrijskim obratom industrije Gorenje; drugo vzorčno mesto je bilo območje Pesje, ki se nahaja za industrijskih obratom industrije Gorenje; tretje vzorčno mesto se nahaja pred industrijskim obratom podjetja Odelo d.o.o. v kraju Kaplja vas (en

kilometer oddaljeno od podjetja) ter četrto vzorčno mesto se nahaja za industrijskim obratom podjetja Odelo d.o.o. v kraju Dolenja vas (tik ob podjetju) (Preglednica 4, Slika 3).

Merilna mesta so bila dobro dostopna in ni bilo nobenih posebnosti (preglednica 4). Meritve smo lahko izvedli brez težav. Strugi reke Pake in reke Bolske sta dovolj veliki in voda ni bila pregloboka.

Preglednica 4: Merilna mesta z oznakami in koordinatami lokacij

Opis merilnega mesta	koordinate	OZNAKA
reka Paka – merilno mesto PRED obratom, pri trgovini Lidl A)	46°21'36.1"N 15°06'24.7"E	Paka 1
reka Paka – merilno mesto ZA obratom, Pesje B)	46°22'05.2"N 15°05'14.0"E	Paka 2
reka Bolska – merilno mesto PRED obratom, Kaplja vas C)	46°14'29.3"N 15°03'57.3"E	Bolska 1
reka Bolska – merilno mesto ZA obratom, Dolenja vas D)	46°14'17.8"N 15°05'09.2"E	Bolska 2



Slika 3: Merilna mesta (Vir: lasten)

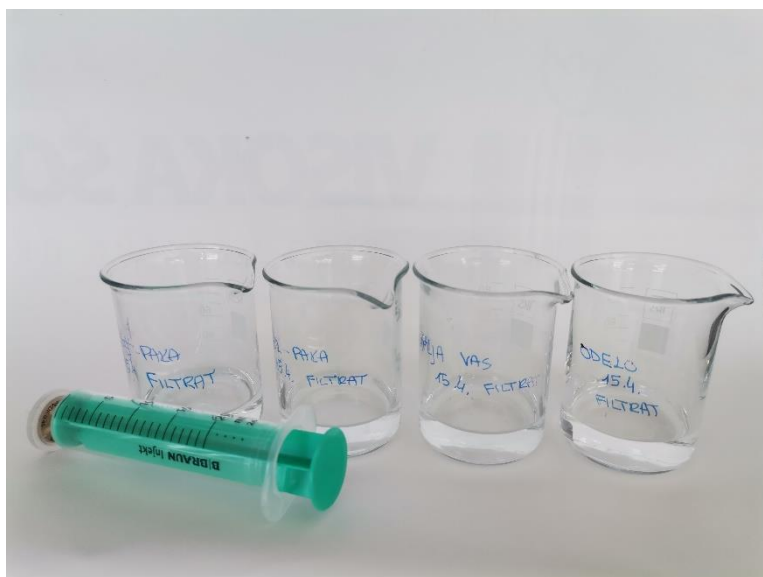
Vzorke smo filtrirali z brizgo filtrom (0,45 μm) (Sliki 4 in 5). Po filtraciji smo vzorce prelili v 50 ml čaše, ki smo jih potem uporabili za merjenje koncentracij celokupnega in šestvalentnega kroma (Slika 6).



Slika 4: Filtracija z brizgo filtrom 0,45 μm (vir: lasten)



Slika 5: filtri (0,45 μm) (vir: lasten)



Slika 6: Vzorci po filtraciji z brizgo in filtrom (vir: lasten)

3.4. Merjenje temperature vode

Temperatura je pomemben parameter, ker uravnava hitrost bioloških procesov in kemijskih reakcij v vodi in vodnih organizmih, vpliva na topnost plinov in je pomembna tudi za določanje ostalih parametrov, ker se njihova vrednost s temperaturo spreminja. Povišana temperatura je znak onesnaženja. Temperatura površinskih vod je odvisna od letnega časa. Zgornja meja je med 22–25 °C, večje temperature močno zmanjšajo vsebnost za življenje potrebnega kisika. Merimo jo s termometri (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 43).

Metoda merjenja temperature vode – merjenje z vmesnikom Labquest in uporabo ustreznih senzorjev – termometer s katodo.

3.5. Merjenje raztopljenega kisika

Količina raztopljenega kisika v vodi določa pogoje za življenje v vodnem sistemu. Odvisna je od možnosti raztapljanja atmosferskega kisika v vodi in fotosinteze vodnih rastlin, ki povečujejo vsebnost kisika ter vrste onesnaževanja in prisotnosti mikroorganizmov, ki zmanjšujejo vsebnost kisika. Zadostna količina pomeni življenje in možnost razkroja odmrlih organizmov. Vsebnost kisika lahko merimo titrimetrično, elektrometrično in kolorimetrično s hitrimi testi (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 45).

Metoda merjenja raztopljenega kisika – z vmesnikom Labquest in ustreznim senzorjem. Za merjenje raztopljenega kisika smo merili v časovnem obdobju dveh minut ter na koncu podali kot rezultat povprečno vrednost.

3.6. Merjenje električne prevodnosti

V vodnih raztopinah elektrolitov prenašajo električni naboj prosto gibljivi ioni. Vsebnost ionov je odvisna od koncentracije raztopljenih soli, več kot jih je, večja je prevodnost. Specifična prevodnost raztopine z enoto Scm^{-1} je prevodnost raztopine med dvema elektrodama na razdalji 1 cm in površine 1 cm^2 pri določeni temperaturi. Destilirana voda je zelo malo ionizirana in je zelo slab prevodnik. Čiste naravne vode zaradi raztopljenih mineralnih snovi bolje prevajajo električni tok, vendar so še vedno slabi prevodniki (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 45).

Preglednica 5: Vrsta vode – merjenje električne prevodnosti

VRSTA VODE	SPECIFIČNA PREVODNOST [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Destilirana voda, deionizirana	5 - 50
Naravna voda	100 - 400
Opadna voda	nad 500
Morska voda	50.000

Metoda merjenja električne prevodnosti – z vmesnikom Labquest in ustreznim senzorjem (Slika 7). Merjenje smo izvedli v laboratoriju, kjer smo vsak vzorec izmerili trikrat ter podali rezultat kot povprečno vrednost. Električno prevodnost smo podali v enotah $\mu\text{S}/\text{cm}$



Slika 7: Merjenje specifične prevodnosti vode (vir: lasten)

3.7. Merjenje motnosti

Motnost vode je posledica vsebnosti suspendiranih in koloidnih delcev, velikosti od 1 nm do 1 mm, na katerih se svetloba razprši. Delce tvorijo anorganske snovi, kot so plavajoči delci gline, peska ali zemlje, organske snovi, kot so mulj, huminske snovi, ter mikroorganizmi, kot so alge, plankton in bakterije. Pitna voda mora biti bistra. Samo uživanje pitne vode predstavlja večje tveganje za zdravje ljudi. Delci lahko predstavljajo neposredno ali posredno nevarnost, ker stimulirajo rast bakterij v distribucijskem sistemu in se nanje absorbirajo hranilne snovi, lahko pa tudi škodljive anorganske in organske spojine, kot so pesticidi in mikroelementi. (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 42)

Motnost vode določamo turbidimetrično in organoleptično (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 43).

Metoda merjenja motnosti – z vmesnikom Labquest in ustreznim senzorjem (Slika 8). Motnost smo izmerili trikrat in podali rezultat kot povprečno vrednost. Motnost smo podali v nefelometričnih enotah (NTU, Nephelometric Turbidity Units).



Slika 8: Merjenje motnosti vode (vir: lasten)

3.8. Merjenje pH

Naravne vode imajo pH običajno med 6–8. Kislost je odvisna od matične kamnine, po kateri voda teče, in od snovi, ki so v vodi raztopljene. Onesnaževalci preko ozračja ali odpadnih vod lahko močno spremenijo pH, kar lahko usodno vpliva na življenje v vodi. pH odpadnih vod je med 5,5–9 (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 44).

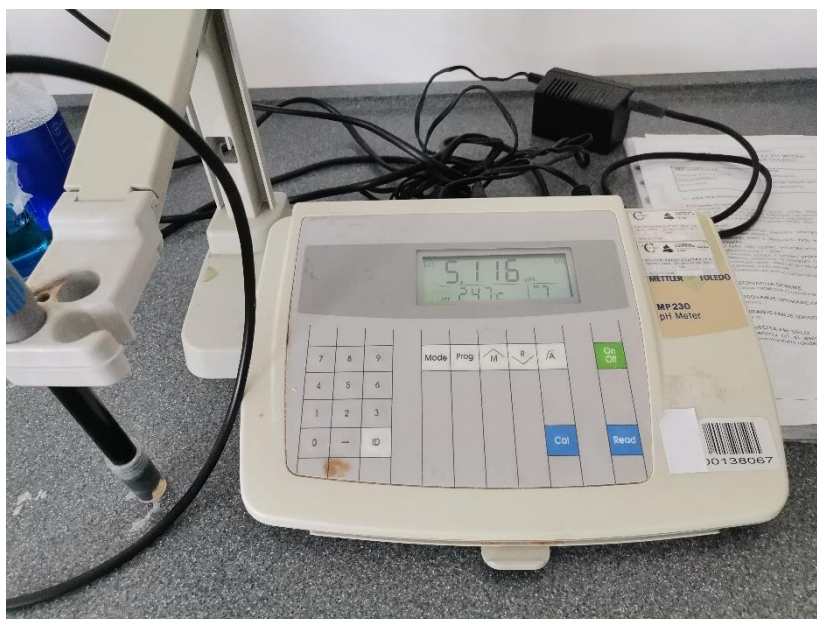
Definicija pH vrednosti: Kislost oziroma bazičnost raztopine je opredeljena s koncentracijo oksonijevih ionov H_3O^+ v raztopini. Podajamo jo s pH, ki je definiran z naslednjo enačbo:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

pH merimo elektrometrično, z indikatorskimi papirji in s hitrimi testi Aquamerck ali Visocolor.

Elektrometrično določamo pH tako, da merimo napetost galvanskega člena, ki ga sestavlja indikatorska elektroda. Napetost merimo z voltmetrom, ki ima skalo, prirejeno za neposredno odčitavanje vrednosti pH. Imenujemo ga **pH meter** (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo, str. 44).

Metoda merjenja pH – merili smo s pH metrom Mettler Toledo (Slika 9). Vsak vzorec smo pomerili trikrat in kot rezultat podali povprečno vrednost.



Slika 9: pH meter z elektrodo (vir: lasten)

3.9. Merjenje kroma

Najbolj pogosta metoda za določanje kroma v vodi je spektrofotometrija (npr. UV-VIS kivetni testi). Poznamo tudi bolj kompleksne spektroskopske metode, kot so atomska absorpcijska spektroskopija (AAS), atomska absorpcijska spektrometrija v grafitni peči (GFAAS), masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS), induktivno sklopljena plazemska atomska emisija spektroskopija (ICP-AES) (Tumolo in sod., 2020).

V naši raziskavi smo vsebnost kroma v vzorcih določili spektrofotometrično, z uporabo hitrih kivetnih testov Hach Lange. Prve terenske analize smo opravili s testom LCK313 (Slika 10), ki omogoča zaznavanje šestvalentnega in celokupnega kroma v koncentracijskem območju od

0,03 – 1,00 mg/L. V nadaljevanju smo analize ponovili tudi s kivetnim testom LCS313, ki omogoča zaznavanje kroma v sledeh, v koncentracijskem območju 0,005–0,25 mg/L.

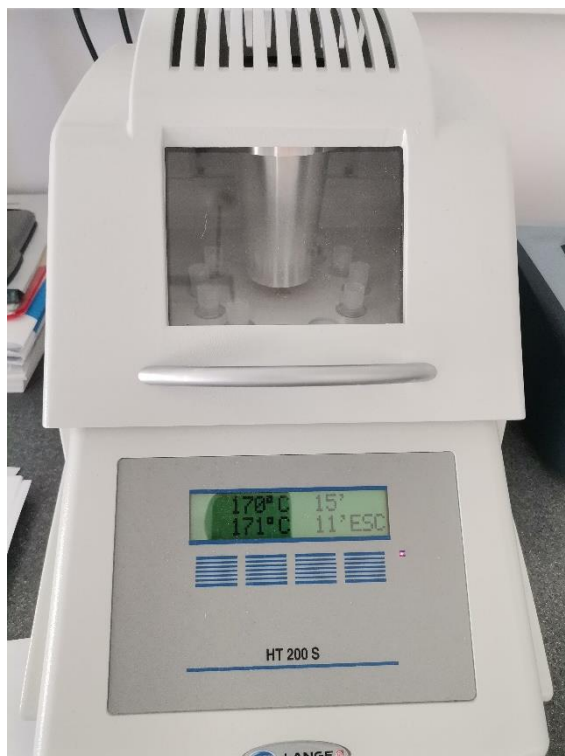
Meritve smo izvedli s spektrofotometrom Hach Lange DR3900 (Slika 11), razklop vodnih vzorcev pa v razklopni enoti Hach Lange HT200S (Slika 12).



Slika 10: Kivetni testi merjenja kroma v vodnih vzorcih - LCK313 (vir: lasten)



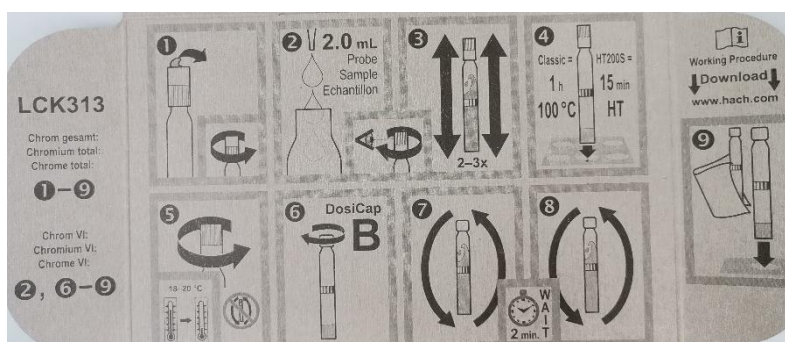
Slika 11: Spektrofotometer Hach Lange DR 3900 (vir: lasten)



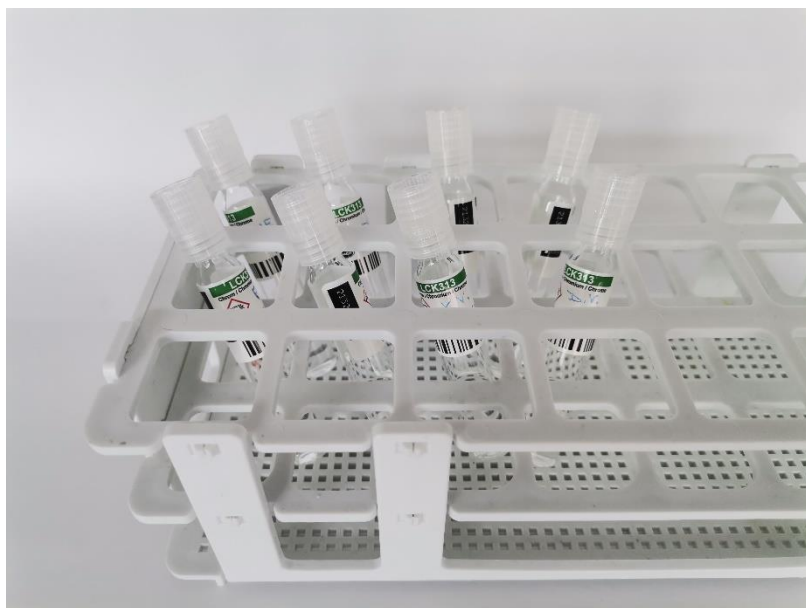
Slika 12: Razklopna enota Hach Lange HT 200 S (vir: lasten)

Delo v laboratoriju je potekalo tako, da smo vodnim vzorcem najprej izmerili električno prevodnost, motnost in pH. Nato smo vzorce preko filtrirne brizge (0,45 µm velikost por) prefiltrirali v čaše (dvakratna ponovitev filtracije) in nato po navodilih proizvajalca izvedli še meritve kroma v kivetah (Slika 13).

Pokrovček, ki je bil na posameznem kivetnem testu, smo odprli, dali drugi pokrovček ter 2–3 krat pretresli (Slika 13, koraki 1-3). To smo ponovili za vseh 16 vzorcev. Nato smo kivetni test dali v razklopno enoto, kjer je pri 170 °C in 15 minutah potekalo »kuhanje« le-teh (Slika 13, korak 4).



Slika 13: Navodilo merjenja kroma s testom LCK313 (vir: lasten)



Slika 14: Kivetni testi merjenja kroma

- Po termičnem razklopu (»kuhanju«) vzorcev je bilo potrebno vzorce, pred merjenjem celokupnega kroma, najprej ohladiti na sobno temperaturo (Slika 13, korak 5).
- Medtem smo izmerili vzorcem, v filtratu in izhodnem vzorcu, krom 6+.
- To je potekalo tako, da smo s pomočjo pipete zopet, v kivetni test, vlili 2 ml samega vzorca.
- Tu ni bilo potrebno »kuhanje« vzorcev, temveč le pretresti za 2 min.
- Po dveh minutah smo vzorce dali v spektrofotometer, kjer je naprava sama izmerila krom 6+ (Slika 13, korak 9).
- Po merjenju kroma 6+ so se vzorci, ki so se ohlajevali, ponovili postopek kot pri kromu 6+.

4. REZULTATI Z RAZPRAVO

4.1. Statistična analiza podatkov portala izpustov kroma v Evropi

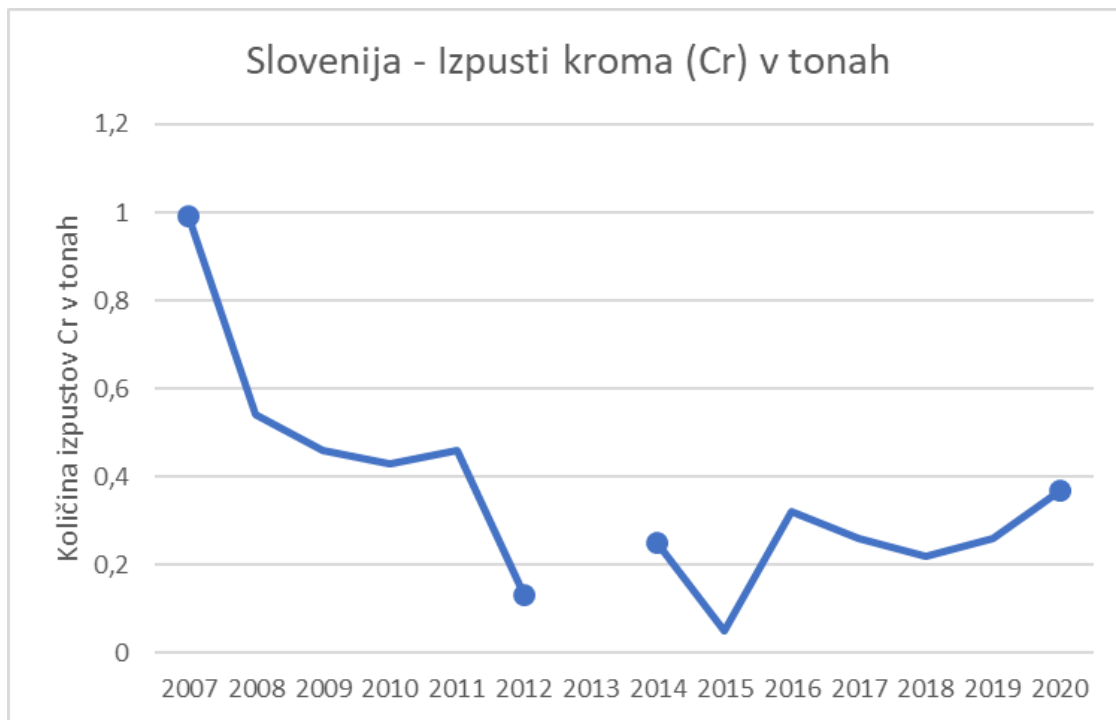
Statistična analiza izpustov količin celotnega kroma in spojin kroma v diplomski nalogi je temeljila na primerjavi izpustov med Evropsko unijo in Slovenijo. Ugotoviti smo želeli, koliko in iz katerih industrijskih sektorjev izpuščajo oziroma so izpuščali celotni krom v vode. Hkrati pa nas je zanimalo, kolikšen je izpust kroma v okolje v Sloveniji v primerjavi z EU.

V preglednici 6 so zbrani podatki izpustov kroma (v tonah) v vodo za obdobje 2007–2020 v EU in Sloveniji. Prikazati smo želeli, kolikšen delež izpustov doprinese v EU Slovenija. Ugotovili smo, da je delež izpustov v Sloveniji v vseh letih manjši od 0,5 % oziroma je v zadnjem analiziranem letu (2020) dosegel ta najvišji delež (preglednica 6, zadnji stolpec).

Preglednica 6: Primerjava izpustov količin kroma v vodo med Evropsko unijo in Slovenijo od leta 2007 do leta 2020, prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register. Available online: <https://industry.eea.europa.eu/analyse/pollutant-and-sector>

Leto	EU - izpusti kroma (Cr) [t]	Slovenija - izpusti kroma (Cr) [t]	DELEŽ izpustov kroma v Sloveniji [%]
2007	628,86	0,99	0,16
2008	606,71	0,54	0,09
2009	481,96	0,46	0,10
2010	631,02	0,43	0,07
2011	495,52	0,46	0,09
2012	442,67	0,13	0,02
2013	540,97	/	/
2014	438,28	0,25	0,06
2015	286,75	0,05	0,02
2016	85,99	0,32	0,37
2017	807,53	0,26	0,03
2018	115,64	0,22	0,19
2019	138,64	0,26	0,19
2020	92,18	0,37	0,40

Opazimo tudi, da so izpusti kroma v Sloveniji med leti nihali (manjka podatek za leto 2013), a v splošnem opazimo trend zniževanja izpustov kroma (Slika 15). Tudi na nivoju EU opazimo trend zniževanja izpustov kroma v vode, kar lahko pripisujemo strožji zakonodaji, rednemu spremljanju industrijskih izpustov in najverjetneje tudi izboljšanju, napredku tehnoloških postopkov v posameznih industrijskih panogah.



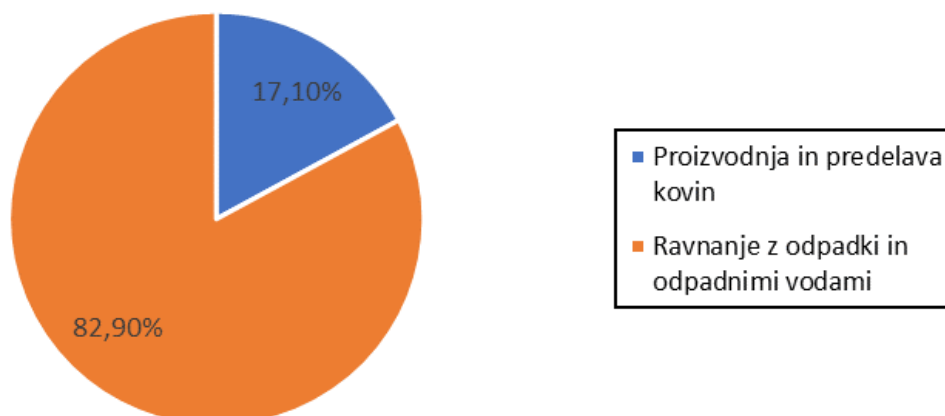
Slika 15: Količina izpustov kroma v Sloveniji [t] (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)

Zanimalo nas je tudi, kateri sektorji v Sloveniji prispevajo največji delež izpustov kroma. Za Slovenijo sta bila dostopna podatka za dva sektorja - proizvodnja in predelava kovin ter ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami. Izpusti pri proizvodnji in predelavi kovin so v letu 2020 predstavljali 17,1 % izpustov kroma in spojin (kot Cr) v vodo v Sloveniji, v letu 2020 so pa izpusti pri ravnanju z odpadki in odpadnimi vodami predstavljali 82,9 % izpustov kroma in spojin (kot Cr) v vode v Sloveniji (slika 16).

Komentar glede na najdena podatka samo za dva sektorja v Sloveniji bi lahko bil, da mogoče samo pri teh dveh sektorjih merijo koncentracijo kroma pri izpustih v odpadno vodo. Lahko pa je v drugih sektorjih koncentracija kroma toliko nižja, da je v primerjavi z glavnima sektorjema izvora zanemarljiva oz. je celo koncentracija kroma na izpustu pod merilnim območjem.

Če podatke izpustov kroma po sektorjih v Sloveniji (Slika 16) primerjamo s podatki za EU (Slika 1), opazimo, da tako kot v Sloveniji kot tudi v EU največ koncentracij izpustov kroma v odpadne vode prispeva sektor ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami, v obeh primerih približno 80 % vseh izpustov. Drugi sektor, ki prispeva največ izpustov, je v EU bila kemična industrija, medtem ko je v Sloveniji to bil sektor proizvodnje in predelava kovin (17,1 %).

Celotni delež izpustov količin kroma in spojin (kot Cr) v Sloveniji

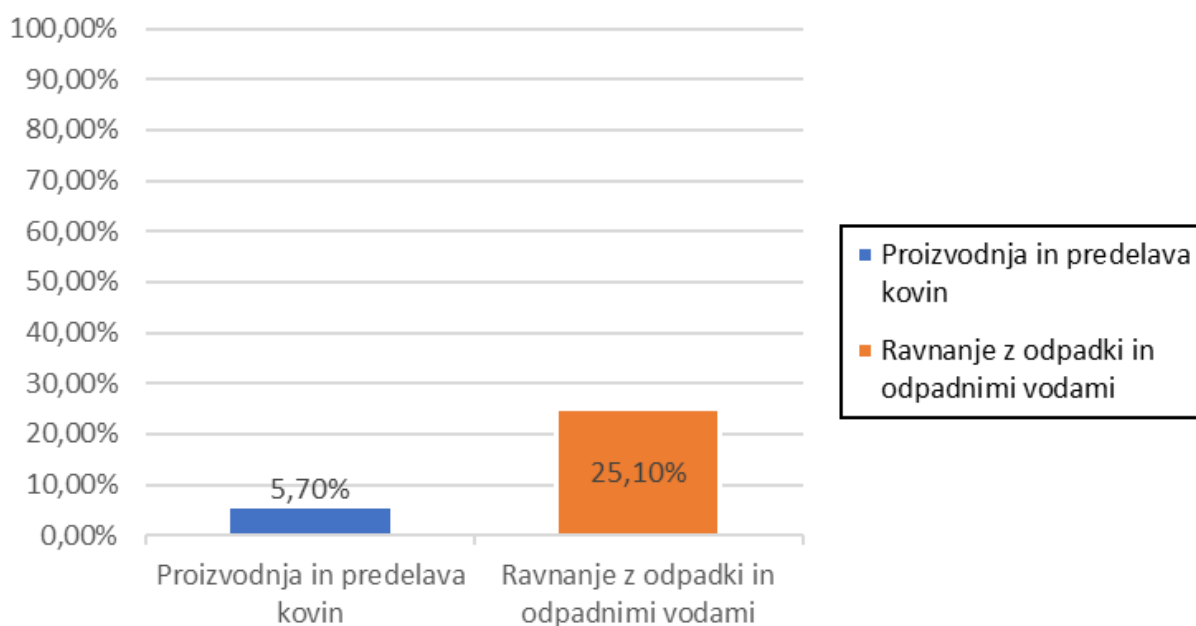


Slika 16: Celotni delež izpustov kroma in spojin (%) v Sloveniji za leto 2020 (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)

Iz slike 17 so razvidni podatki (v %) za sektorja proizvodnja in predelava kovin ter ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami v celotni EU. Izpusti pri proizvodnji in predelavi kovin so v letu 2020 predstavljali 5,70 % izpustov kroma in spojin (kot Cr) v vodo v EU. V letu 2020 so izpusti pri ravnanju z odpadki in odpadnimi vodami predstavljali 25,10 % izpustov kroma in spojin (kot Cr) v vode v EU.

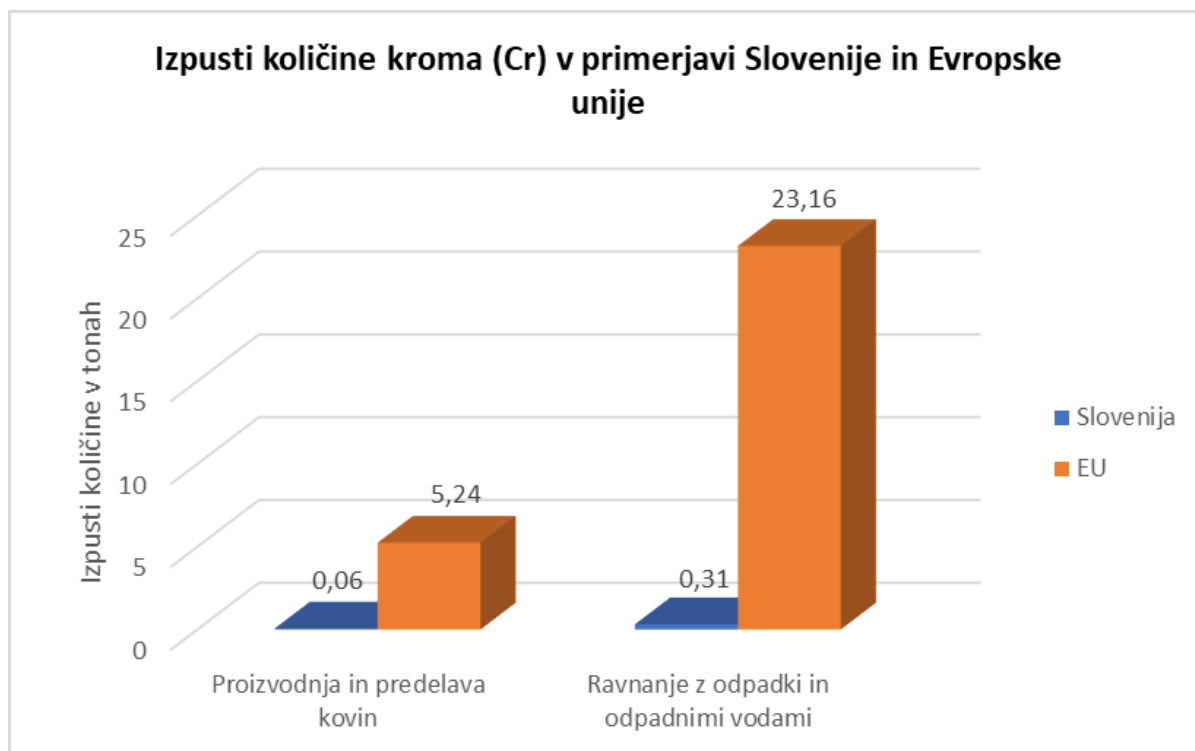
Če primerjamo te podatke s podatki za Slovenijo (Sliki 16 in 17), kaže na to, da se panoge v povprečju v EU razlikujejo od Slovenije v % zato, ker v Sloveniji izpuščamo koncentracije kroma samo v dveh panogah, in sicer ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami ter proizvodnja in predelava kovin. Medtem ko v EU, izpuščajo v več panogah kot v Sloveniji, zato tudi takšen delež izpustov v %. To pomeni, da so takšne razlike samo zaradi razlik v količini posameznih dejavnosti.

Celotni deleži količine kroma in spojin (kot Cr) v EU



Slika 17: Celotni deleži izpustov količin kroma in spojin (%) v EU za leto 2020 (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)

Iz slike 18 lahko razberemo, da so največ izpustov celotnega kroma izpuščali v EU v primerjavi s Slovenijo. Podatki pa predstavljajo vrednosti za sektorja proizvodnja in predelava kovin ter ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami. Slovenija je prispevala v sektorju proizvodnja in predelava kovin 0,06 ton vseh količin kroma, medtem kot v sektorju ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami pa je količina izpustov kroma znašala 0,31 ton izpustov kroma.



Slika 18: Primerjava izpustov količin emisij kroma v vode v Sloveniji in EU v letu 2020 v tonah za dva sektorja (vir: prirejeno po European Environment Agency. European Pollutant Release and Transfer Register)

Preglednica 7: Primerjava izpustov količin emisij kroma v vode v Sloveniji in EU v letu 2020

Sektor/panoga	EU [t]	Slovenija [t]	Delež Slovenije v %
Proizvodnja in predelava kovin	5,24	0,06	1,14
Ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami	23,16	0,31	1,34

Preglednica 7 prikazuje primerjavo izpustov količin emisij kroma v vode v Sloveniji in EU v letu 2020. Kot je razvidno, Slovenija prispeva k sektorju proizvodnja in predelava kovin malo več kot 1 %, in sicer 1,14 %. Medtem ko v sektorju ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami, prispeva 1,34 %. Glede na to, da v EU spada še 27 drugih evropskih držav in da spada Slovenija glede na površino med manjše države, je njen delež k izpustu količin emisij kroma primeren oz. njen delež ni prevelik.

4.2. Določanje fizikalno-kemijskih parametrov

Merilna mesta in vzorce naše terenske raziskave smo v prvem delu opisali z osnovnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi: temperaturo zraka in vode, pH, količino raztopljenega kisika, el. prevodnostjo in motnostjo (preglednici 7 in 8).

Zajete vzorce smo ovrednotili tudi organoleptično in opazovali posebnosti (npr. vreme, čas vzorčenja), ki bi lahko vplivale na posamezen parameter, morda tudi na kasnejšo določitev kroma. Slike 19–22 prikazujejo vzorce, odvzete iz reke Pake in Bolske (pred in za industrijskem obratu). Kot se vidi na sliki 19, je najbolj motna voda iz reke Pake, odvzeta dne 27. 4., zaradi slabega vremena (dež na isti dan), kar lahko vpliva na meritve ostalih parametrov, tudi kroma.

Temperature zraka so bile na dan 15. 4. v Velenju 17 °C, medtem ko je bilo v Preboldu 20 °C. Na dan 27. 4. so temperature zraka v Preboldu in Velenju znašale 14 °C. Na dan 12. 5. je bilo prav tako v Preboldu in v Velenju okoli 20 °C. Podobne temperature so bile tudi na dan 27. 5., prav tako v Velenju in Preboldu.

Na merilnem območju smo merili tudi pretok vode. Merili smo ga tako, da smo si pomagali s sondo, ki smo jo potopili v vodo (2 metra od brežine in 20 cm pod gladino). Ves čas smo si pomagali z vmesnikom Labquest in ustrezno sondo. Povprečna vrednost merjenja pretoka je v reki Paki znašala 0,45 m³/s. Prav tako smo pretok vode izmerili na reki Bolski, kjer je povprečna vrednost znašala podobno kot v reki Paki – 0,4 m³/s.



Slika 19: Vzorci, odvzeti iz merilnih območij

Preglednici 8 in 9 predstavljata podatke merjenja vzorcev na terenu za reko Pako in reko Bolsko, na dan 15. april, 27. april, 12. maj, 27. maj in 19. julij. Na terenu smo merili temperaturo vzorca [°C], vsebnost kisika [mg/l] in temperaturo zraka [°C]. Vzorce smo merili na štiri različnih območjih, in sicer pred in za industrijskim obratom reke Pake in reke Bolske. Natančneje na območjih Pesje (za industrijskim obratom - Gorenje), blizu trgovskega središča Velenje (pred industrijskim obratom - Gorenje), Kaplja vas (pred industrijskim obratom – Odelo) in Dolenja vas (za industrijskim obratom – Odelo).

Preglednica 8: Merjenje fizikalno-kemijskih parametrov za reko Pako

	Datum	T [°C]	pH	O ₂ [mg/l]	El. prev. [μS/cm]	Motnost [NTU]
PAKA 1						
1	15.4.	10,9	7,577	12,8	566	30,8
2	27.4.	11,1	7,174	13,2	446	186*
3	12.5.	18,0	7,376	12,5	485	9,7
4	27.5.	20,2	7,875	10,6	464	8,5
5	19.7.	20,6	7,239	9,8	595	2,21
POVPREČJE	/	16,16	7,448	11,78	511,2	47,4
PAKA 2						
1	15.4.	13,3	7,901	12,7	623	47,5
2	27.4.	11,9	7,224	12,9	451	186,4*
3	12.5.	18,4	7,118	12,2	468	7,1
4	27.5.	20,4	7,651	10,7	466	12
5	19.7.	20,4	7,441	10,3	602	2,52
POVPREČJE	/	16,9	7,467	11,76	522	51,1
RAZLIKA	/	+4,4%	+0,25%	-0,17%	+2,07%	+7,24%
PRED-PO (%)						

Preglednica 9: Fizikalno-kemijski parametri za reko Bolsko

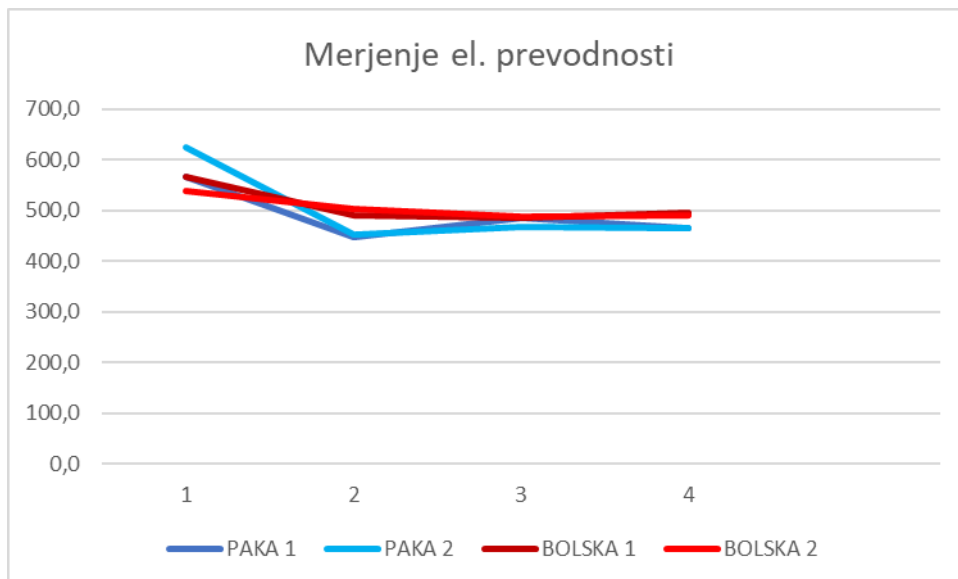
	Datum	T [°C]	pH	O ₂ [mg/l]	El. prev. [μS/cm]	Motnost [NTU]
BOLSKA 1						
1	15.4.	16,1	7,225	13	567	16,5
2	27.4.	12,6	7,416	12,8	489	10,5
3	12.5.	19	7,298	11,8	486	7,5
4	27.5.	19,4	7,705	11,8	495	4,2
5	19.7.	20,2	7,562	9,4	603	1,85
POVPREČJE	/	18,49	7,487	10,88	556,13	5,76
BOLSKA 2						
1	15.4.	15,8	7,269	12,8	537	19,8
2	27.4.	13,2	7,533	12,8	503	17,4
3	12.5.	19,3	7,408	11,9	488	7,1
4	27.5.	19,7	7,584	12,1	491	4,7
5	19.5.	20,6	7,540	9,3	595	2,18
POVPREČJE	/	18,8	7,494	10,85	549,88	7,22
RAZLIKA	/	+1,65%	+0,09%	-0,28%	-1,14%	+20,22%
PRED-PO (%)						

Fizikalno-kemijski parametri niso pokazali odstopanja na merilnih mestih pred in za industrijskim obratom, zaznali smo le malo višjo motnost za industrijo v primeru Bolske

(povišanje za 20,2%). Povišanje vrednosti posameznega parametra za industrijskim obratom smo v Preglednicah 8 in 9 označili z rdečo, znižanje pa z modro.

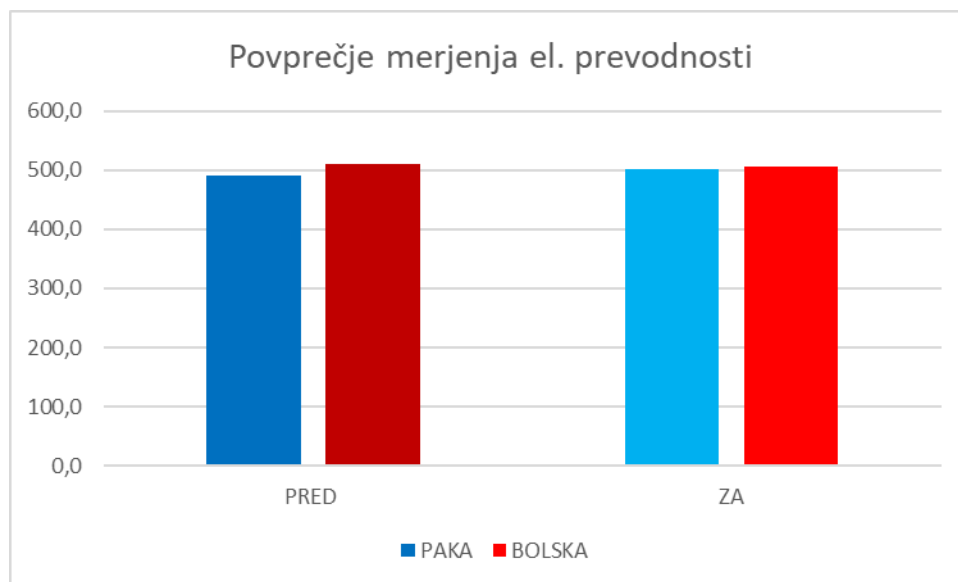
4.3. Določanje električne prevodnosti

Slika 20 prikazuje merjenje petih meritev el. prevodnosti vzorcev iz reke Pake in Bolske. Najvišja vrednost znaša 623 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za prvo meritev na merilnem mestu Paka 2. Najmanjša vrednost pa znaša 446 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za drugo meritev na merilnem mestu Paka 1. Iz meritev lahko sklepamo, da vzorci iz reke Pake in reke Bolske spadajo pod naravne vode, za katere je značilna vrednost električne prevodnosti med 100 in 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Priročnik z vajami: Gospodarjenje z odpadno vodo) (pod točko 3.2.4.).



Slika 20: Določanje el. prevodnosti vzorcev

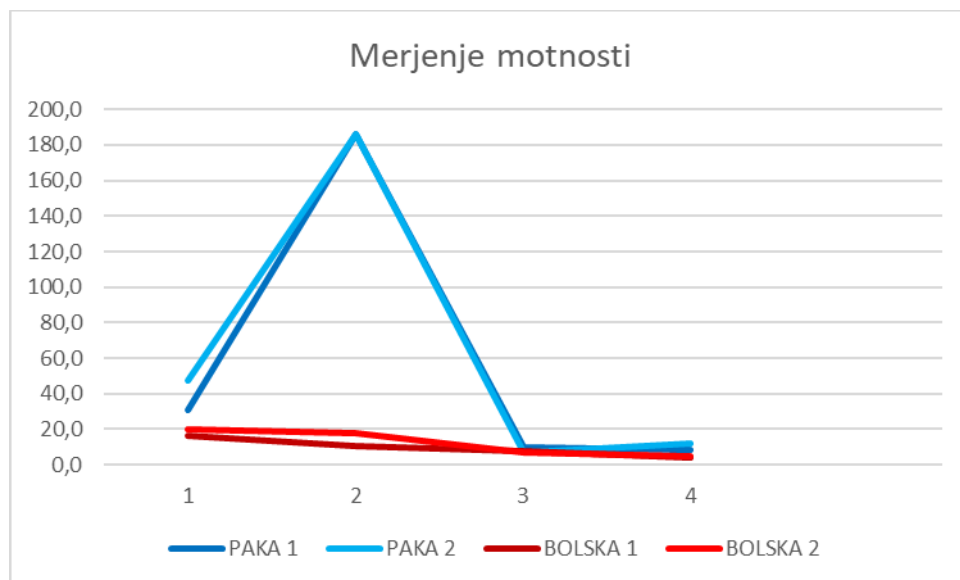
Meritve povprečja merjenja el. prevodnosti so prikazane na sliki 21 za reko Pako in reko Bolsko. Najvišja povprečna vrednost el. prevodnosti smo izmerili pred industrijskim obratom v reko Bolsko.



Slika 21: Določanje povprečja el. prevodnosti pred in za industrijskim obratom

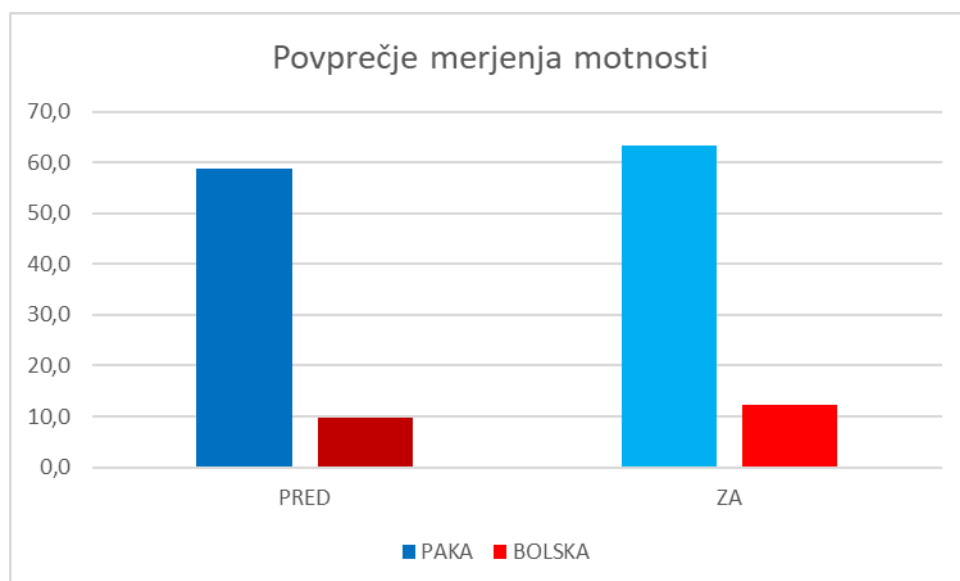
4.4. Določanje motnosti

Slika 22 prikazuje določanje motnosti vzorcev za reki Pako in Bolsko. Kot lahko razberemo iz slike, je bila izmerjena najvišja motnost v drugem odvzetem vzorcu za reko Pako pred in za industrijskim obratom; in sicer znašata vrednosti: Paka 1 – 186 NTU in Paka 2 – 186,4 NTU. Razlog za povišano vrednost je bilo slabše vreme.



Slika 22: Določanje motnosti vzorcev

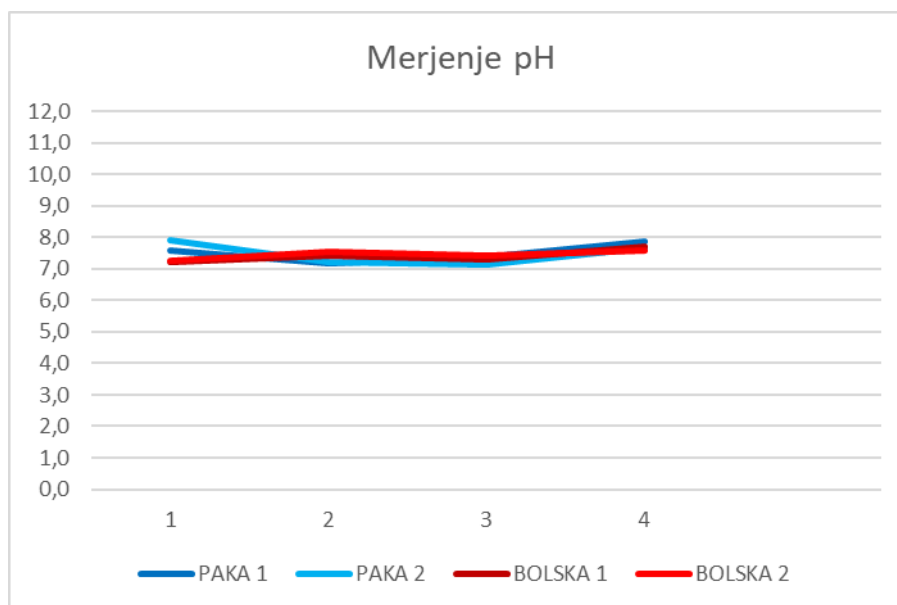
Podatki iz slike 23 prikazuje določanje povprečja motnosti pred in za industrijskim obratu za reki Pako in Bolsko. Kot lahko razberemo iz slike, je najvišje povprečje znašalo pred in za industrijskim obratu reke Pake. Paka je imela višjo povprečno motnost predvsem na račun 2. vzorčenja. Če ti ekstremni meritvi odstranimo, je motnost Pake le malo višja kot motnost Bolske.



Slika 23: Določanje povprečja motnosti vzorcev

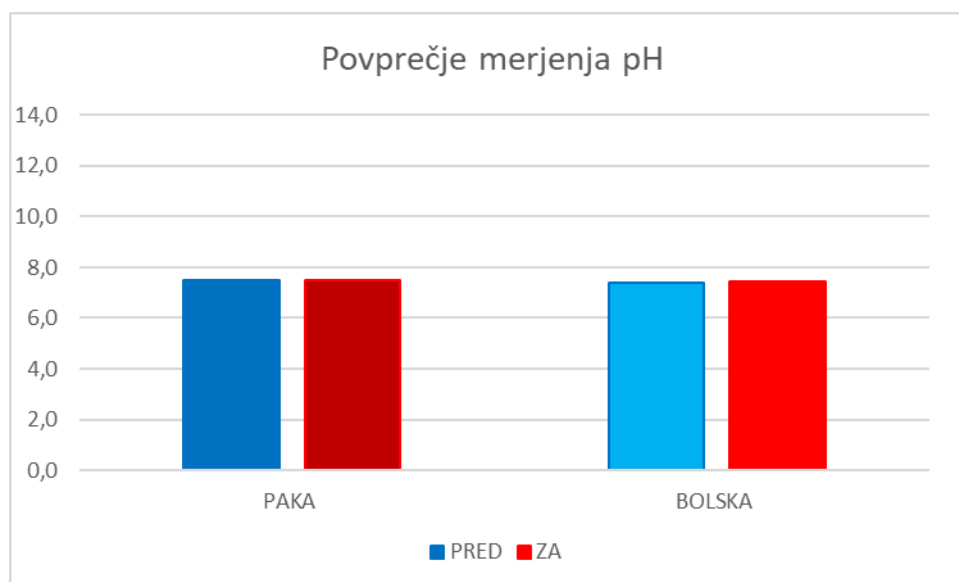
4.5. Določanje pH

Slika 24 prikazuje določanje pH za reki – Pako in Bolsko. Kot lahko razberemo iz slike, med meritvami ni velikih odstopanj.



Slika 24: Določanje pH

Povprečja merjenja pH so podana na sliki 25 za reki Pako in Bolsko. Najvišje povprečje meritev za merjenje pH znaša pred industrijskim obratom za obe reki – Pako in Bolsko. Najnižja vrednost pa znaša za reko Bolsko za industrijskim obratom.



Slika 25: Določanje povprečja pH pred in za industrijskem obratu

4.6. Določanje vsebnosti kroma – preliminarne meritve

Meritve kroma (VI in celokupni) smo izvedli v originalnem in filtriranem vzorcu. Zanimalo nas je namreč, ali lahko motnost, sedimenti na vrednosti kroma vplivajo. Ugotovili smo, da so vrednosti kroma v nefiltriranih vzorcih višje, predvsem smo zaznali višje vrednosti kroma (VI). Na podlagi navodil proizvajalca in izključitve vpliva motnosti, smo za grafični prikaz in nadaljnjo analizo rezultatov uporabili samo vrednosti kroma v filtriranih vzorcih.

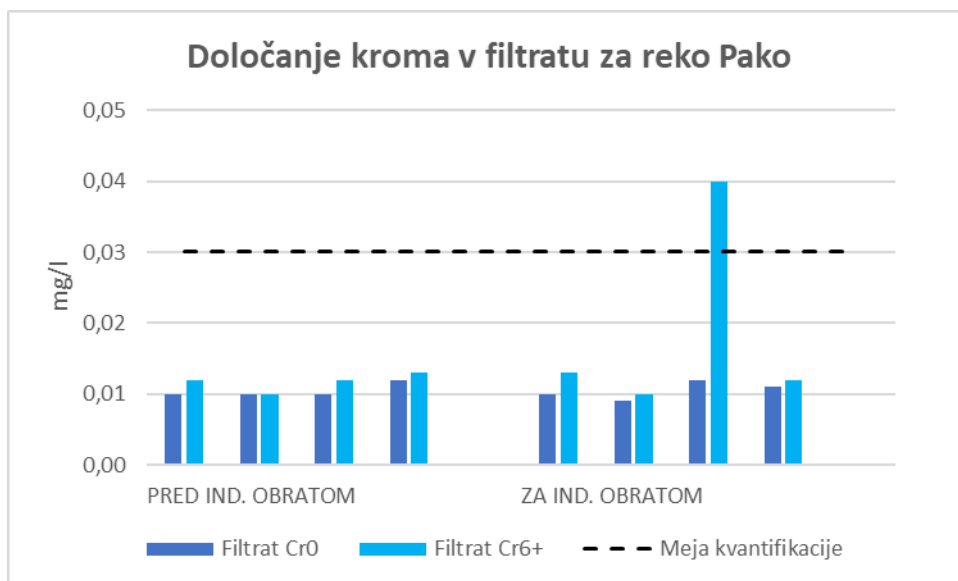
Merilno območje spektrofotometričnih testov LCK313 je bilo od 0,03 do 1,0 mg/l. V preglednici so meritve, ki smo jih določili izven meje kvantifikacije, označili z * (preglednici 10 in 11).

Podatke določevanja kroma za reko Pako pred in za industrijskim obratom (Gorenje) smo zapisali v preglednici 9. V preglednici so zapisani podatki merjenja kroma Cr^0 in Cr^{6+} v filtratu in izhodnem vzorcu.

Preglednica 10: Določanje kroma v reki Paki

	Datum	Izh. Cr^0	Izh. Cr^{6+}	Filtrat Cr^0	Filtrat Cr^{6+}
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
PAKA 1					
1	15.4.	0,017*	0,014*	0,01*	0,012*
2	27.4.	0,046	0,141	0,01*	0,01*
3	12.5.	0,014*	0,014*	0,01*	0,012*
4	27.5.	0,012*	0,017*	0,012*	0,013*
POVPREČJE	/	0,022	0,046	0,0105	0,012
PAKA 2					
1	15.4.	0,014*	0,019*	0,01*	0,013*
2	27.4.	0,06*	0,051	0,009*	0,01*
3	12.5.	0,012*	0,018*	0,012*	0,04
4	27.5.	0,014*	0,018*	0,011*	0,012*
POVPREČJE	/	0,025	0,0265	0,0105	0,019

Slika 26 prikazuje določanje kroma Cr^0 in Cr^{6+} pred in za industrijskem obratu za reko Pako v filtratu. Vse vrednosti so izven merilnega območja, ki znaša 0,03 mg/l. Izstopa tretja meritev za krom Cr^{6+} za industrijskem obratu, merjeno za reko Pako, ki je povišana oz. presega mejo kvantifikacije.



Slika 26: Določanje kroma za reko Pako pred in za industrijskim obratom

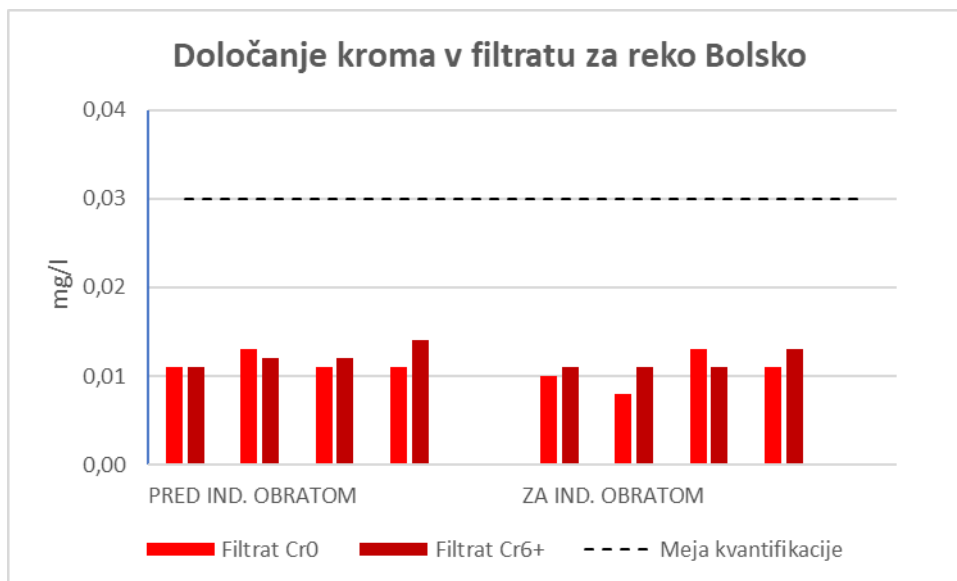
Kot lahko vidimo na sliki 26, je opazna povišana vrednost koncentracije šestvalentnega kroma, merjenega v filtratu na dan 12. 5. 2022. Vrednost je znašala 0,04 mg/l, kar presega mejo kvantifikacije (spodnje meje merilnega območja) za 0,1 mg/l. To bi lahko pomenilo, da je na ta dan morda nekaj kroma lahko »ušlo« v reko Pako. Morda je bila čistilna naprava, ki jo podjetje Gorenje sicer ima, tisto časovno obdobje v mirovanju ipd. Če primerjamo z mejnimi vrednostmi za odpadno vodo (celokupni krom), ki znaša v Sloveniji 0,5–1 mg/l, so vse vrednosti bile pod mejno vrednostjo. Če pa primerjamo za šestvalentni krom (v odpadni vodi), ki znaša 0,1 mg/l v Sloveniji, pa so vrednosti prav tako bile pod mejno vrednostjo. Glede na Pravilnik o pitni vodi v Sloveniji, so vrednosti bile pod mejno vrednostjo (0,5 mg/l).

Preglednica 11 prikazuje določevanje kroma Cr⁰ in Cr⁶⁺ za reko Bolsko pred in za industrijskem obratu (Odelo).

Preglednica 11: Določanje kroma v reki Bolski

	Datum	Izh. Cr ⁰ mg/l	Izh. Cr ⁶⁺ mg/l	Filtrat Cr ⁰ mg/l	Filtrat Cr ⁶⁺ mg/l
BOLSKA 1					
1	15.4.	0,018*	0,013*	0,011*	0,011*
2	27.4.	0,009*	0,016*	0,013*	0,012*
3	12.5.	0,014*	0,017*	0,011*	0,012*
4	27.5.	0,012*	0,016*	0,011*	0,014*
POVPREČJE	/	0,014	0,0155	0,0115	0,012
BOLSKA 2					
1	15.4.	0,012*	0,01*	0,01*	0,011*
2	27.4.	0,01*	0,012*	0,008*	0,011*
3	12.5.	0,015*	0,014*	0,013*	0,011*
4	27.5.	0,013*	0,016*	0,011*	0,013*
POVPREČJE	/	0,0125	0,013	0,0115	0,0115

Slika 30 prikazuje določanje kroma Cr^0 in Cr^{6+} pred in za industrijskim obratu za reko Bolsko v filtratu. Vse vrednosti so pod mejo kvantifikacije, ki znaša 0,03 mg/l. Nobena od meritev ne izstopa, prav tako so vse meritve pod mejo kvantifikacije testa LCK313.



Slika 27: Določanje kroma v filtratu za reko Bolsko pred in za industrijskim obratom

Pri določanju vsebnosti kroma smo z meritvami optimizirali pogoje oz. iskali najbolj optimalni postopek, zato smo pri meritvah uporabili filtracijo. Sklepali smo tudi, da motnost vpliva na rezultat (sliki 26 in 27).

Če primerjamo med sabo reki Pako in Bolsko, smo v obeh izmerili v izbranem obdobju krom (Cr^0 in Cr^{6+}) pod mejo kvantifikacije, torej vsebnosti nižje od 0,03 mg/L. Če primerjamo med sabo vrednosti pred in za industrijskim obratu (Gorenje in Odelo), opazimo, da so vse vrednosti bile pod mejo kvantifikacije, razen pri merjenju koncentracije Cr^{6+} v filtratu v reki Paki na dan 12. 5., ko je bila opazna povišana koncentracija oz. vsebnost v merilnem območju test ($c = 0,04$ mg/L)

To pomeni, da so meritve pokazale, da v izbranem obdobju na lokacijah pred in za industrijskim obratu koncentracije kroma v rekah Paka in Bolska nista presegli mejnih vrednosti za odpadne vode, površinske vode oz. pitno vodo.

Da pa bi lahko bolj natančno ovrednotili potencialno prisotnost kroma v vodi, smo z zadnjo terensko analizo preverili vsebnost kroma v sledovih, v koncentracijskem območju od 0,005 do 0,25 mg/l (poglavje 4.4.).

4.7. Določevanje vsebnosti kroma v sledovih

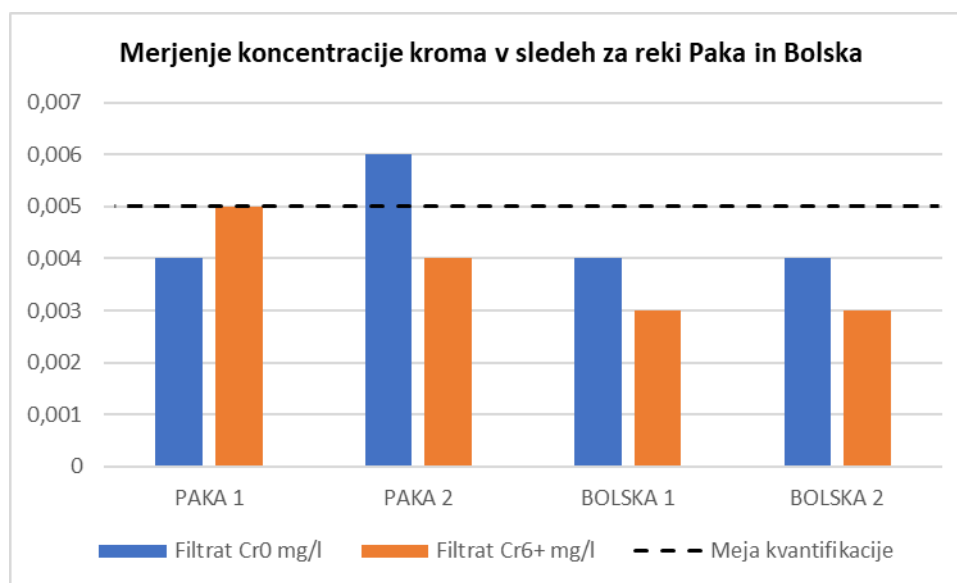
Meritve kroma (VI in celokupni) v sledovih smo izvedli samo v filtriranem vzorcu. Vrednosti kroma v sledih so bile večinoma pod mejo kvantifikacije, z izjemo celokupnega kroma vzorca Paka 2 (območje Pesje – za industrijskim obratom) (Preglednica 12).

Merilno območje spektrofotometričnih testov LCS313 je bilo od 0,005 do 0,25 mg/l. V preglednici so meritve, ki smo jih določili pod mejo kvantifikacije, označili z * (Preglednica 12).

Preglednica 12: Določanje koncentracije kroma v sledih za reko Pako in reko Bolsko

	Filtrat Cr ⁰ mg/l	Filtrat Cr ⁶⁺ mg/l
PAKA 1	0,004*	0,005*
PAKA 2	0,006	0,004*
BOLSKA 1	0,004*	0,003*
BOLSKA 2	0,004*	0,003*

Podatke iz Preglednice 12 smo predstavili še v grafu, kjer so zajeti podatki merjenja celokupnega in šestvalentnega kroma, merjenega v filtratu na dan 19. 7. 2022 na merilnih območjih pred in za industrijskim obratom reke Pake in Bolske (Slika 28).



Slika 28: Merjenje koncentracije kroma v sledih za reki Paka in Bolska

Opišemo lahko (Slika 28), da so bile meritve pod mejo kvantifikacije, nižje od 0,005 mg/L, razen podatka za reko Pako na merilnem območju za industrijskim obratom (Gorenje) – Pesje. Podatek za celokupni krom je znašal 0,006 mg/l, kar pomeni, da je presegal mejo kvantifikacije (LOQ) za 0,001 mg/l. Sklepamo lahko zopet, da je razlog za povišano koncentracijo celokupnega kroma lahko naravno nihanje kroma v tekoči vodi ali pa se zazna manjši vpliv izpustov odpadne industrijske vode v reko Pako. Namreč, Gorenje v svoji dejavnosti v postopkih kromiranja vključuje uporabo kromovih spojin/materialov. Medtem ko v Odelu d.o.o., nimajo svoje čistilne naprave, kjer v svoji dejavnosti ne uporabljajo postopkov kromiranja.

5. SKLEPI

Krom (Cr) je zelo razširjen kemijski element v zemeljski skorji. Obstaja v različnih oksidacijskih stanjih: od +2 do +6. Najpogosteje ga najdemo v trivalentni (+3, III) in šestvalentni (+6, VI) obliki. Krom se nahaja v okolju (zrak, voda, tla), pa tudi v hrani (WHO, 2004).

Krom in njegove soli se uporabljajo v industriji strojenja usnja in pri proizvodnji katalizatorjev, pigmentov in barv, fungicidov, v keramični in steklarski industriji ter v fotografiji in za proizvodnjo kromovih zlitin in kromovih kovin, kromiranje in nadzor nad korozijo (WHO, 2004).

V okviru raziskovanja smo na podlagi podatkov spletne baze *European Environment Agency; European Pollutant Release and Transfer Register* ugotovili, da Slovenija prispeva k izpustom kroma (Cr) v majhnem deležu glede na druge Evropske države, in sicer manj kot 1 %. Če primerjamo Slovenijo in druge evropske države, je glede na površino Slovenija med manjšimi državami, zato so rezultati pričakovani. Opaža se, da se krivulja koncentracij izpustov kroma (Cr) v odpadne vode med leti 2007 in 2020 vsako leto počasi znižuje, morda zaradi vse več građenj čistilnih naprav pri vseh industrijskih obratih (strožja evropska zakonodaja).

V praktičnem delu smo nato s krajšo terensko in laboratorijsko raziskavo preverjali vsebnost kroma v površinskih vodah kot posledica antropogenih - industrijskih dejavnosti.

Ugotovili smo, da so bile pri merjenju fizikalno-kemijskih parametrov povišane vrednosti za motnost, kar pomeni, da vreme vpliva na merjenje fizikalno-kemijskih parametrov. Posledično vpliva tudi na koncentracijo kroma. Pri merjenju vsebnosti kroma s testom LCK313 smo ugotovili, da so bile vrednosti po večini pod mejo kvantifikacije (0,03 mg/l), prav tako tudi pri merjenju kroma (Cr) v sledih (meja kvantifikacije 0,005 mg/l). Iz rezultatov lahko sklepamo, da sta reki Paka in Bolska v dobrem kemijskem stanju (glede na koncentracijo kroma) ter da imata podjetji Gorenje in Odelo vzpostavljen dober nadzor nad emisijami kroma v površinske vode. Glede na uredbo, Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo ter Uredbo o stanju površinskih voda, vrednosti kroma ne presegajo mejnih vrednosti. Glede na Uredbo o stanju površinskih voda lahko sklepamo, da bi lahko reki Paka in Bolske uvrstili v ekološki razred dobro, kjer je mejna vrednost za krom in njegove spojine 1,2 µg/L.

Na podlagi pridobljenih ugotovitev smo interpretirali tudi izhodiščni hipotezi:

Hipoteza 1: Slovenija je v povprečju prispevala manj kot 1% izpustov koncentracij kroma v vode v letih 2007 do 2020 v primerjavi z EU.

Hipotezo 1 lahko potrdimo, saj je glede na raziskavo spletnega portala *European Environment Agency; European Pollutant Release and Transfer Register*, Slovenija med državami članicami EU prispevala manj kot 1% emisij kroma v vodah v časovnem obdobju od leta 2007 do leta 2020. Ugotovili smo tudi, da Slovenija vodi podatke glede izpustov kroma in spojin v odpadne vode samo v dveh sektorjih: proizvodnja in predelava kovin ter ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami.

Hipoteza 2: Koncentracije celokupnega kroma in kroma 6+ v izbranih površinskih vodah v preučevanem obdobju ne presegajo meje kvantifikacije testa LCK313 in LCS313, tako za industrijske odpadne kot tudi pitne vode.

Hipotezo 2 lahko le delno potrdimo, saj je bila glede na meritve pri nekaterih vzorcih koncentracija celokupnega in šestvalentnega kroma rahlo povišana oz. malo nad mejo kvantifikacije pri merjenju kroma LCK 313 in LCS 313. Iz meritev lahko sklepamo, da so na koncentracije celokupnega in šestvalentnega kroma vplivale vremenske razmere in temperatura ter s tem posledično tudi na motnost in vsebnost raztopljenega kisika v vodnih

vzorcih. Tudi število vzorčenj je bilo premajhno, da bi lahko na podlagi le-teh sprejeli trdne zaključke in z gotovostjo trdili, da vpliva antropogenih dejavnosti, t.i. industrije, na vodno telo ni.

Sklepamo lahko, da antropogene dejavnosti vplivajo na kakovost vodnih virov in življenje živih bitij. Kot smo opazili z meritvami na terenu in v laboratoriju, so bile koncentracije fizikalno-kemijskih parametrov in vsebnosti kroma, ob različnih dnevih, drugačne. To pomeni, da je vsakodnevno nihanje vrednosti različnih parametrov odvisno tudi od vremenskih razmer. Veliko pa na vsebnosti in nihanje le-teh vpliva človek, ko vsakodnevno onesnažuje okolje s svojimi dejavnostmi.

6. POVZETEK

Diplomsko delo preučuje prisotnost kroma v vodi kot posledica antropogenih dejavnosti. Povzema informacije o kemijskem elementu kromu, njegovih oksidacijskih stanjih v okolju, njegovem vpliv na okolje kot onesnaževalo, ter njegovih vplivih na zdravje ljudi in živih bitij. Opisuje tudi zakonodajo o vrednostih kroma v različnih okoljih, podaja mejne vrednosti v odpadni vodi med evropskimi državami in Slovenijo za celokupni in šestvalentni krom ter tudi mejno vrednost za pitno vodo v Sloveniji, ki znaša 50 µg/l. Glede na Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo so zapisane mejne vrednosti, za celotni krom znaša letna mejna vrednost 500 g/leto, medtem ko znaša letna mejna vrednost za šestvalentni krom 100 g/leto. Za celotni krom znaša mejna vrednost 0,5 mg/L za odvajanje neposredno in posredno v vode ter odvajanje v javno kanalizacijo. Medtem ko, za šestvalentni krom znaša mejna vrednost 0,1 mg/L prav tako za odvajanje v neposredno in posredno v vode ter odvajanje v javno kanalizacijo.

Krom (Cr) je naravni element, ki ga najdemo v kamninah, živalih, rastlinah, tleh, kjer obstaja v kombinaciji z drugimi elementi in tvori različne spojine. Krom je po svojih kemijskih lastnostih prehodna kovina s kompleksno kemijo. Majhne količine kroma so potrebne tudi za zdravje, medtem ko je šestvalentni krom poznan kot onesnažilo antropogenega izvora. Zelo dobro so znani in opisani tudi kancerogeni učinki šestvalentnega kroma tudi za ljudi.

V praktičnem delu diplomsko delo preučuje podatke iz spletne baze *European Environment Agency; European Pollutant Release and Transfer Register*, kjer so dostopni podatki za koncentracije izpustov kroma (Cr) v odpadne vode za celotno EU in njene posamezne članice. Podatki za obdobje 2007-2020 kažejo, da se emisije kroma v EU z leti znižuje, enako tudi v Sloveniji. Podatki glede izvora kroma pa za Slovenijo kažejo, da je največ izpustov v sektorju ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami (82,9 %). V EU pa je izpustov v več sektorjih/panogah, največ v sektorju ravnanje z odpadki in odpadnimi vodami (25,1 %).

Drugi del praktične raziskave pa predstavlja terensko analizo, kjer smo želeli preveriti vpliv antropogenih dejavnosti, t.i. industrije, na površinske vode.

Na terenu so bili izmerjeni fizikalno-kemijske parametri (temperaturo zraka in vode, raztopljeni kisik, motnost, el. prevodnost in pH) in v laboratoriju vsebnost celokupnega in šestvalentnega kroma s testoma LCK313 in LCS313.

Z meritvami na terenu in v laboratoriju smo ugotovili, da so bila manjša nihanja vsebnosti celokupnega in šestvalentnega kroma. Nekaj meritev je bilo nad mejo kvantifikacije testov LCK313 in LCS313, kar pomeni, da ni bilo zakonsko nad mejno vrednostjo, ki znaša 0,5 µg/l. Na podlagi naših meritev lahko trdimo, da krom v rekah Paka in reki Bolska v preučevanem obdobju ni predstavljal grožnje glede onesnaženja s kromovimi spojinami za kakovost obeh površinskih vod in življenja ljudi. Vse meritve kroma se bile nizke in niso dosegale mejnih oz. dovoljenih vrednosti, določenih v zakonodajnih dokumentih.

SUMMARY

This thesis examines the presence of chromium in water as a result of anthropogenic activities. Summarises information on the chemical element chromium, its oxidation states in the environment, its impact on the environment as a pollutant, and its effects on human and animal health. It describes the legislation on chromium, and gives the limit values in wastewater between European countries and Slovenia for total and hexavalent chromium, as well as the limit value for drinking water in Slovenia of 50 µg/l. According to the Regulation on the emission of substances and heat from waste water discharges into water and public sewers, the limit values are set at 500 g/year for total chromium and 100 g/year for hexavalent chromium. For total chromium, the limit value is 0,5 mg/L for direct and indirect discharges to water and discharges to public sewers. While for hexavalent chromium the limit value is 0. 1 mg/L, also for direct and indirect discharges to water and discharges to public sewers.

Chromium (Cr) is a naturally occurring element found in rocks, animals, plants and soils, where it combines with other elements to form various compounds. Chromium is a transition metal with complex chemistry. Small amounts of chromium are also necessary for health, while hexavalent chromium is known to be a pollutant of anthropogenic origin. The carcinogenic effects of hexavalent chromium on humans are also well known and well described.

In the practical part, the thesis examines data from the European Environment Agency's online database; The European Pollutant Release and Transfer Register, which provides data on the concentrations of chromium (Cr) discharged into wastewater for the EU as a whole and for its individual Member States. Data for the period 2007-2020 show that chromium emissions in the EU have been decreasing over the years, and the same is true for Slovenia. However, data on the origin of chromium for Slovenia show that the waste and wastewater management sector accounts for the largest share of emissions (82. 9%). In the EU, however, there are emissions in several sectors/industries, with the highest share in the waste and wastewater sector (25. 1%).

The second part of the practical research is a field analysis, where we wanted to examine the impact of anthropogenic activities, i. e. industry, on surface waters.

Physico-chemical parameters (air and water temperature, dissolved oxygen, turbidity, electrical conductivity and pH) were measured in the field and total and hexavalent chromium levels were measured in the laboratory using the LCK313 and LCS313 tests.

Measurements in the field and in the laboratory showed that there were minor fluctuations in total and hexavalent chromium. A few measurements were above the quantification limit of the LCK313 and LCS313 tests, meaning that they were not above the legal limit of 0. 5 µg/l . Based on our measurements, it can be concluded that chromium in the Paka and Bolska rivers did not pose a threat to the quality of both surface waters and to human life in terms of chromium contamination during the period under study. All chromium measurements were low and did not meet the limit values set in the legislative documents.

7. VIRI IN LITERATURA

- Amy G., Petrusevski B., Sharma S. K.: Chromium removal from water: a review (2008).
- Ancona V., Campanale C., De Paola D., Losacco D., Massarelli C., Uricchio V. F., Tumolo M.: Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview (2020).
- ARSO: Kakovost površinskih virov pitne vode v Sloveniji (2008). Dostopno na: <http://www.arso.gov.si/vode/reke/publikacije%20in%20poro%C4%8Dila/PVOPV/publikacija-01.pdf>
- ARSO: Kemijsko stanje površinskih voda v Sloveniji (2020). Dostopno na: <https://www.gov.si/assets/organi-v-sestavi/ARSO/Vode/Stanje-voda/Porocilo-o-kemijskem-stanju-povrsinskih-voda-2020.pdf>
- ARSO: Program spremljanja kakovosti površinskih voda, ki se uporabljajo za pitno vodo (2009).
- Baroutian S., Kheireddine Aroua M., Owlad M., Wan Ashri in Wan Daud: Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review (2008).
- Čuvan J. in Žbogar M.: Priročnik z vajami, Gospodarjenje z odpadno vodo, gospodarjenje z odpadki (str. 41–45, 55–56)
- Deshpande L., Juneja H. D., Rakhunde R.: Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review (2011).
- EPA: Chromium Compounds (2000).
- European Industrial Emissions Portal: Pollutant releases in Europe by E-PRT sector. Dostopno na: [Pollutant and sector \(europa.eu\)](http://pollutant-releases.europa.eu)
- IARC: Chromium (VI) compounds (2018). Dostopno na: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-9.pdf>
- Imperl J.: Bioremediacija s kromom (VI) onesnaženih odpadnih vod s pomočjo kvasovk (februar 2016).
- Krajnc M. in Uhan J.: Podzemna voda (2021).
- Medmrežje 1: <https://sl.wikipedia.org/wiki/Krom>
- Medmrežje 2: <https://secondaryscience4all.wordpress.com/2015/01/02/chromium-cobalt-and-vanadium-chemistry/>
- Medmrežje 3: <https://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
- Močilnik K.: Čiščenje industrijske odpadne vode (2015). Dostopno na: [http://www.vsvo.si/images/pdf/2015100841_Diplomska_naloga_%C4%8Ci%C5%A1%C4%8Denje_industrijske_odpadne_vode_Katja_Mo%C4%8Dilnik,2015_\(1\)-1.pdf](http://www.vsvo.si/images/pdf/2015100841_Diplomska_naloga_%C4%8Ci%C5%A1%C4%8Denje_industrijske_odpadne_vode_Katja_Mo%C4%8Dilnik,2015_(1)-1.pdf)
- NIJZ: Krom (vi): kaj morate vedeti?. Dostopno na: https://www.nijz.si/sites/www.nijz.si/files/uploaded/krom_vi.pdf
- PIS: Zakon o vodah (ZV-1) (2002). Dostopno na: http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=ZAKO1244&msclid=bc2a7fa0ce_d511ecaafaadede8381e0a
- Pravilnik o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09, 74/15 in 51/17). Dostopno na: <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=PRAV3713>
- Rodošek M.: Odstranjevanje kroma iz izcedne vode s koagulacijo in adsorpcijo (2011). Dostopno na: <https://dk.um.si/Dokument.php?id=26279&lang=slv>
- RS za okolje in prostor: Stanje površinskih voda. Dostopno na: <https://www.gov.si/teme/stanje-povrsinskih-voda/?msclid=bc2a0d77ced511ec8059f4bb3d2c58a0>
- RS za okolje in prostor: Voda. Dostopno na: <https://www.gov.si/podrocja/okolje-in-prostor/okolje/voda/>

- Tomaš M.: Krom kao onečišćivalo okoliša (2018).
- Total Chromium & Hexavalent Chromium Measurement. Dostopno na: [Total Chromium & Hexavalent Chromium Measurement | Thermo Fisher Scientific - SI](#)
- Tumolo M. in sodelavci: Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview (2020). Dostopno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7432837/pdf/ijerph-17-05438.pdf>
- Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (2012). Dostopno na: <http://pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=URED6070>
- Uredba o stanju površinskih voda (2009). Dostopno na: <http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=URED5010>
- WHO Regional Office for Europe: Chromium (Chapter 6.4) (2000).
- World Health Organization: Chromium in Drinking-water (2004).
- Zavod Antona Martina Slomška Škofijska gimnazija Antona Martina Slomška: Krom. Dostopno na: https://dijaski.net/gradivo/kem_ref_krom_02#google_vignette