

SNEŽANA AKSENTIJEVIC¹, JELENA KIURSKI²,
ZAGORKA AĆIMOVIĆ PAVLOVIĆ³

Originalni naučni rad
UDC:628.358.043.045

Olovo u otpadnim vodama metaloprerađivačke industrije Zapadne Srbije

Regioni u Republici Srbiji u kojima je razvijena metalska, metaloprerađivačka industrija su lokaliteti gde se detektuje prisustvo teških metala u zemljištu, vodi, a posebno u sedimentu koji se ponaša kao sedište i potencijalni izvor metala u akvatičnoj sredini. U frekvenciji vremena koncentracija metala se povećava iznad dozvoljenih granica, a preko lanca ishrane može imati negativan uticaj i na čoveka.

Cilj rad se odredi koncentracija teškog metala olova u vodi i sedimentu u Zapadnoj Srbiji, Sevojnu, gde posluju dva velika proizvođača poluproizvoda od bakra i aluminijuma. Programski paket MAT LAB korišćen je za definisanje distribucije olova između čvrste i tečne faze u funkciji rastojanja od mesta izlivanja industrijskih otpadnih voda.

Ključne reči: teški metali, olovo, voda, sediment

UVOD

Sadržaj teških metala u prirodnim vodama je uglavnom nizak zbog male zastupljenosti u litosferi i pedosferi (osim gvožđa). Usled intezivnog industrijskog razvoja, koji nije pratila istovremena primena adekvatnih mera zaštite okoline, prisutno je zagadivanje voda teškim metalima. Ukoliko teški metali dospeju u vodu, akumuliraju se u ekosistemima i vodenim organizmima (bakterijama, algama, beskičmenjacima i ribama), a preko lanca ishrane dospevaju i u kopnene biljke, životinje i čoveka [1].

Različiti prirodni i antropogeni izvori olova su doveli do povećanja njegovih koncentracija u biosferi i vodenim sistemima.

Olovo se kao sastojak velikog broja minerala pojavljuje u prirodnim vodama u koncentracijama od 1 µg/l i manjim. Otpadne vode iz rudnika olova, iz industrije prerade olova, proizvodnje pigmenata, olovnog benzina i drugih izvora, unose olovo i njegova jedinjenja u prirodne vode. Jedinjenja Pb²⁺ su najčešće prisutna u prirodnim vodama (kod pH < 7). Sa smanjenjem pH vrednosti povećava se rastvorljivost olova u vodi. Prirodni sadržaj olova u rekama i jezerima je 1 – 10 µg/l [2].

Raspodela i migracija olova u prirodnim vodama uslovljena je intezivnim taloženjem i kompleksiranjem sa organskim i neorganskim ligandima. U procesu hidrolize fosfata i sulfida olova pri pH > 6 obrazuje se Pb(OH)⁺, pri pH > 10 rastvoreni Pb(OH)₂. Pb²⁺ i Pb(OH)⁺ u vodi se nalaze u jednakim koncentracijama, a pri pH 8 dominiraju joni Pb(OH)⁺, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb²⁺ [3].

Adrese autora: ¹Visoka poslovno – tehnička škola strukovnih studija, Trg S. Save 34, Uzice, ²Fakultet tehničkih nauka, Trg D. Obradovica 6, Novi Sad, ³Tehnološko – metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

Rad primljen: 18. 12. 2012.

Često na nivo i hemijske osobine olova u vodi utiču grupe povezane za olovo [4].

Jedan od najznačajnijih procesa u sistemu sediment/voda koji utiče na sudbinu i ponašanje jedinjenja u okolini je proces sorpcije. Sa njom se vrši udaljavanje određenih jedinjenja iz vode (ali ne iz vodenog sredine) njihovim vezivanjem za suspendovane čestice i sediment. Sorbat se transportuje zajedno sa sedimentom i mogu biti depozit u rekama i ostati u neodređenom vremenskom periodu. Koncentracija metala u rastvorenoj fazi je kontrolisana sorpcijom na čvrstoj fazi koja se može odvijati veoma brzo. Neki metali se mogu jače vezati za čestice sedimenta, pa se one teže desorbuju. Elementi kao što su Pb i Cu su čvrsto vezani za čestice sedimenta, dok su Ni, Cd i Zn vezani u manjoj meri [5].

Intezitet sorpcije olova sa sedimentima zavisi od karakteristika njegovog granulometrijskog sastava i sadržaja organske materije. U odsustvu rastvorenih kompleksobrazujućih oblika, olovo se u potpunosti sorbuje i taloži pri pH > 6. U kiseloj sredini huminske kiseline sorbuju olovo intezivnije nego glinovite čestice. Obrnut proces zapaža se pri pH ≥ 6.5 kada se obrazuju rastvoreni huminski kompleksi olova.

Izuzetno jako se vezuje u redukcionim uslovima precipitacijom sa sulfidnim mineralima, kompleksira se sa nerastvorenim organskom materijama i veoma je efikasno immobilisan precipitacijom sa gvožđe oksidnim mineralima pri oksidacionim uslovima [6].

Transportom sedimenta u zavisnosti od fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta može doći do resuspenzije sedimenta i desorpcije metala u vodu, pri čemu se ispoljavaju šteteni efekti na živi svet i ljude kroz lanac ishrane, putem vode ili direknog kontakta [7].

MATERIJALI I METODE

Istraživanja koncentracije nivoa teških metala u vodi i sedimentu vršena su u industrijskoj zoni Sevojna gde se nalaze dva velika proizvođača polu-

proizvoda od bakra i aluminijuma i njihovih legura u periodu proleće - jesen 2009. godine.

Preradom bakra i njegovih legura dobijaju se: limovi, trake, ploče, žice, profili. Preradom aluminijuma i njegovih legura postupkom livenja, valjanja i presovanja dobijaju se: trake, limovi, bojeni aluminijum, folije.

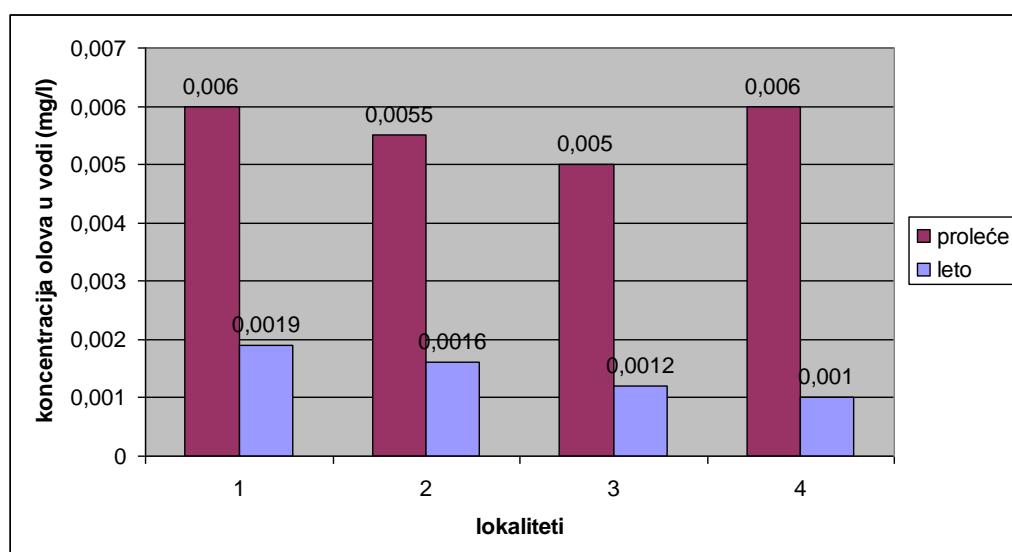
Rukovanje, skladištenje i priprema uzorka vode izvršena je u skladu sa standardnom metodom EPA 200.7 u plastične posude od 1 litra, prethodno očišćene sa 10% rastvorm azotne kiseline. Pre samog uzimanja uzorka posude su 2-3 puta isprane vodom koja se analizira.

Površinski sediment uzorkovan je u plastične posude od 11 i analizane ukupne koncentracije ispitivanih teških metala u sedimentu vršena je metodom EPA 3050 B.

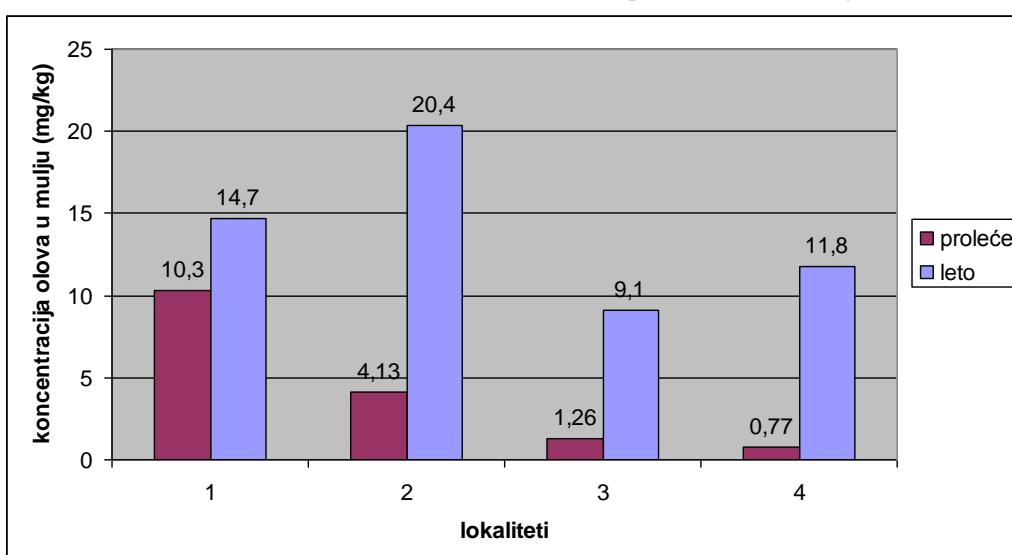
REZULTATI

Prema zakonskoj regulativi Republike Srbije - Pravilniku o opasnim materijama u vodi („Sl. Glasnik SRS“, br. 31/82) [8] i Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja („Sl. Glasnik SRS“, br. 23/94) [9] maksimalno dozvoljene koncentracije za olovo u vodi je 0,05 mg/l (I/II klase); 0,1 mg/l (III/IV klase). U vodi za navodnjavanje do 0,1 mg/l, a u zemljištu do 100 mg/kg.

Sadržaj olova u vodi na svim lokalitetima veći je u proleće nego u leto i kretao se od 0,0016 mg/l do 0,006 mg/l, slika 1. Sadržaj olova nije prešao MDK (Sl. glasnik SRS 31/82).



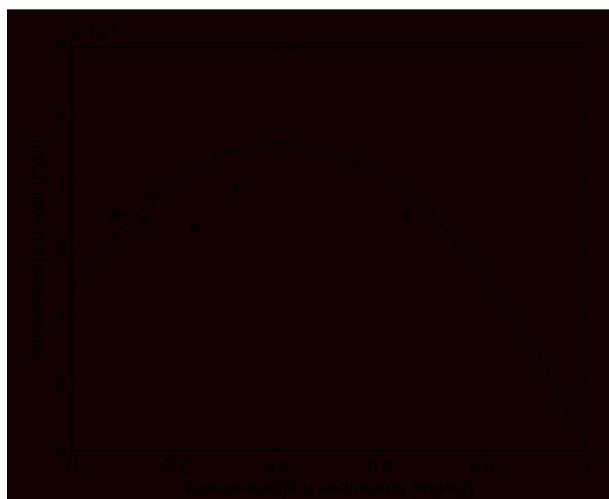
Slika 1 - Promena koncentracije olova u vodi-proleće/leto 2009. godine



Slika 2 - Promena koncentracije olova u sedimentu - proleće/leto 2009.godine

Sadržaj olova u ispitivanim uzorcima veći je u letu i varirao je od 0,77 mg/kg do 20,4 mg/kg, slika 2. Ni na jednom mernom mestu sadržaj nije prešao MDK (Sl. Glasnik RS, br. 23/94).

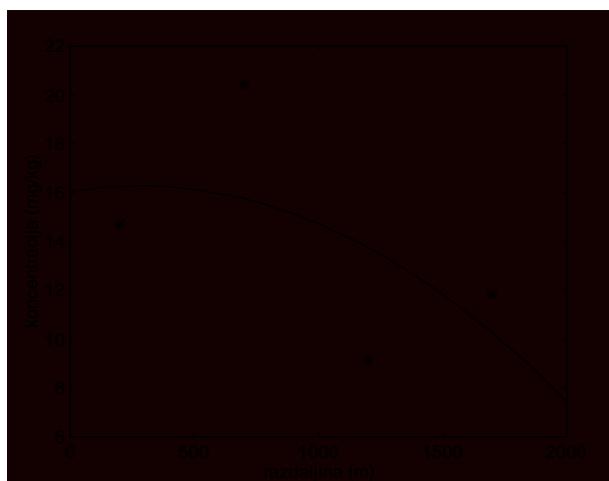
Korišćenjem programskog paketa MATLAB – metoda najmanjeg kvadarata dobijene su polinomske zavisnosti. Distribucija metala u vodi i sedimentu sa rastojanjem date su na slikama od 3 – 6.



Slika 3 - Distribucija olova u vodi sa rastojanjem

- proleće

$$y = 1.0000 \times 10^{-10} x^2 - 8.1000 \times 10^{-7} x + 2.0730 \times 10^{-3}$$

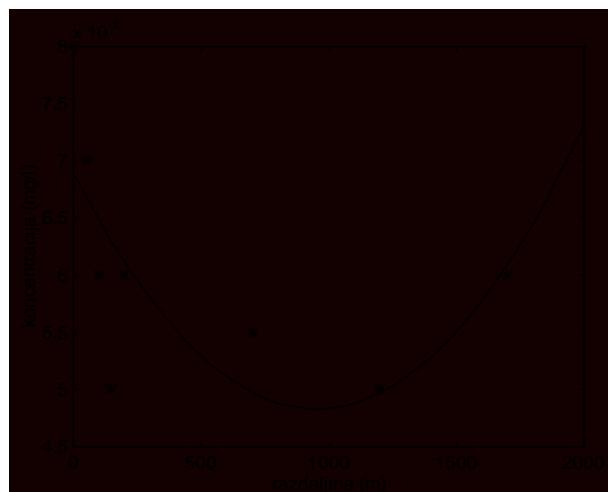


Slika 4 - Distribucija olova u sedimentu sa

rastojanjem-proleće

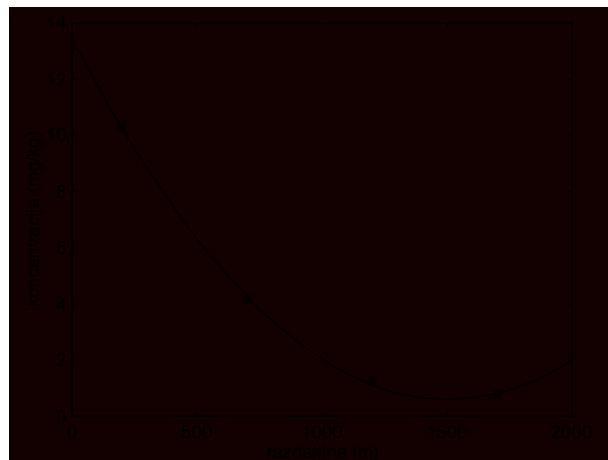
$$y = -3.0000 \times 10^{-6} x^2 + 1.7000 \times 10^{-3} x + 16.0300$$

Distribucija ispitivanih metala u vodi i sedimentu po rastojanju od mesta direktnog izlivanja otpadnih voda iz metaloprerađivačkog sistema, pokazuje da se koncentracije smanjuje u periodu proleća, a raste u toku leta.



Slika 5 - Distribucija olova u vodi sa rastojanjem
– leto

$$y = 2.2648 \times 10^{-9} x^2 - 4.3208 \times 10^{-6} x + 6.8917 \times 10^{-3}$$



Slika 6 - Distribucija olova u sedimentu sa

rastojanjem-leto

$$y = 5.6800 \times 10^{-6} x^2 - 1.7084 \times 10^{-2} x + 13.4440$$

Na mernom mestu na kome dolazi do porasta koncentracije, sa desne obale reke Đetinje se nalazi saobraćajnica. Vodostaj reke je niži leti nego u proleće. Uzrok povećane koncentracije olova u vodi u toku leta je automobilski saobraćaj kao i naftni derivati, a u tom delu rečnog toka postoji pristupačno mesto za prilaz automobila.

ZAKLJUČAK

Svaki teški metal odlikuje se specifičnim ekološkim osobinama. Karakteriše ih široka disperzija i transport na velike udaljenosti, bioakumulacija, ulazak u lanac ishrane, izazivanje fizioloških poremećaja u živim organizmima.

Olovo je visokotoksičan teški metal koji se vremenom nagomilava u organizmu ljudi i životinja.

Otrovan je u svim svojim jedinjenjima. U ljudski organizam prodire kroz respiratorični sistem, gastro-intestinalni trakt i kožu. Transportuje se krvlju i depnuje u kostima.

Na osnovu dobijenih rezultata sadržaja metala u vodi i sedimentu, može se zaključiti da su metali dominatno prisutni u sedimentu. Poredenjem sadržaja, generalno koncentracije metala uzorkovanih voda i sedimenata u proleće veće su nego u leto i za većinu metala ne prelaze MDK.

Razlog ove razlike u koncentraciji metala između dva perioda ispitivanja je proces intezivnog sagorevanja fosilnih goriva u zimskim mesecima, čiji proizvodi se talože na površini snega, a otapanjem snega stižu do površinskih voda. Vodostaj u proleće je bio znatno viši sa vrlo turbulentnim tokom vode. Moguće je da su zahvaćeni i drugi izvori zagadenja sa okolnih poljoprivrednih zemljišta (korišćenje pesticida, veštačkih đubriva, odlaganjem komunalnog, industrijskog i drugog otpada).

Protok vode u letnjem periodu bio je znatno niži nego u proleće. Kvalitet malog vodotoka (Dragića potoka) je znatno lošiji i u velikoj meri pod direktnim uticajem industrijskih otpadnih voda, a ima mali potencijal za samoprečišćavanje. Detektovan je pogoršan kvalitet sedimenta.

Ponašanje teških metala u svakom ekosistemu je veoma kompleksno i zato se moraju posebno analizirati za svaki deo odvojeno u cilju shvatanja delovanja i složenih odnosa koji vladaju u ekosistemu.

Dobijeni rezultati dalje se mogu koristiti za procenu, zaštitu i povećanje kvaliteta vode i sedimenta u ispitivanom području.

LITERATURA

- [1] Goletić, Š. (2005): Teški metali u okolišu, Univerzitet u Zenici, pp.13 - 16.
- [2] Đuković, J., Đukić, B., Lazić, D., Marsenić, M. (2000): Tehnologija vode, tehnoški fakultet, Zvornik, pp.33
- [3] Fergusson, E. J. (1990): The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon press, Oxford, pp. 461 – 551.
- [4] Olberg, C.R. and Stammel, M. (2003): A new organo-lead (II) complex, Juornal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 26, pp. 565-570.
- [5] Basta, N. T., Tabatabai, M. A. (1992): Soil Science 153, pp. 331-337.
- [6] John, A., Leventhal S., J. (1995): Bioavailability of metals, <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAII.pdf>
- [7] Shenyu, M., DeLaune, R. D., Jugsujinda, A. (2006): Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake Science of the Total Environment 371, pp. 334 – 343.
- [8] Pravilnik o opasnim materijama u vodi, ("Sl. Glasnik SRS", br. 31/82), (1982).
- [9] Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja, ("Sl. Glasnik RS", br. 23/94), (1994).

ABSTRACT

LEAD IN WASTEWATER METAL PROCESSING INDUSTRY WESTERN SERBIAN

In The Republic of Serbia which has been developed metallurgy, metal industry of the site where they detect the presence of heavy metals in soil, water, and especially in the sediment, which acts as a seat and a potential source of metals in the aquatic environment. The frequency of time metal concentrations increase above the allowable limits, and through the food chain may have a negative impact on humans.

This paper aims to determine the concentration of heavy metals such as lead in water and sediments in western Serbia, Sevojno, which operate two large producers of semi-finished copper and aluminum. MAT LAB software package was used to define the distribution of lead between the solid and liquid phases in function of the distance from the spill of industrial waste water.

Key words: heavy metals, lead, water, sediment

Paper received: 18.12.2012.

Scientific paper