

JONY CHROMU W ŚCIEKACH I OSADACH DENNYCH PODHAŁA

CHROMIUM IONS IN WASTEWATER AND BOTTOM SEDIMENTS IN THE PODHAŁE AREA

Aleksandra Nowobilaska-Luberda, Elwira Nowobilaska,
Stefan Satora

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Streszczenie. Praca dotyczy zanieczyszczeń wód i ścieków na terenie Podhala związkami chromu pochodzącego z rzemiosła garbarskiego. Głównym ośrodkiem podhalańskiego rzemiosła garbarskiego jest miasto i gmina Nowy Targ. Na tym terenie zlokalizowanych jest kilkaset zakładów kuśnierskich. Często zanieczyszczone ścieki garbarskie z tych zakładów nie trafiają do oczyszczalni ścieków w Nowym Targu, lecz są wprowadzane bezpośrednio do kanalizacji i wód powierzchniowych, o czym świadczą badania wykazujące zanieczyszczenie związkami chromu wód zlewni górnego Dunajca późną jesienią i zimą – w okresie, kiedy to produkcja w zakładach garbarskich osiąga maksimum. W zlewni Dunajca, zarówno w cieku, jak i w Zbiorniku Czorsztyńskim dochodzi wtedy do okresowej kumulacji chromu w osadach dennych.

Abstract. The work concerns the pollutant chromium compounds derived from tanning in water and wastewater the Podhale area. The main center of Podhale tanning is the town and municipality of Nowy Targ. Located in this area are around a few hundred small tanneries. Often, tanning wastewater from these tanneries do not go to the sewage treatment plant in Nowy Targ, but are placed directly into sewers and surface water; as evidenced by studies showing the late autumn and winter pollution of chromium compounds in the upper Dunajec catchment. This is the period when production in tanning plants reaches its maximum. The Dunajec catchment in the river and the Czorsztyński Reservoir occurs from periodic accumulation of chromium in the bottom sediments.

Słowa kluczowe: rzemiosło garbarskie, związki chromu, rzeka Dunajec, osad denny.

Key words: tanning, chromium compounds, Dunajec river, bottom sediment.

Adres do korespondencji – Corresponding authors: mgr inż. Aleksandra Nowobilaska-Luberda, mgr inż. Elwira Nowobilaska, dr hab. inż. Stefan Satora, prof. UR, Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, e-mail: rmsatora@cyf-kr.edu.pl.

WSTĘP

Niektóre gałęzie działalności rzemieślniczej mogą w dużym stopniu wpływać na zanieczyszczenie środowiska naturalnego – przykładem tego jest produkcja garbarska związana z wyprawą skór futerkowych. Garbnikami mineralnymi stosowanymi w procesie wyprawy skór są przede wszystkim związki chromu (III) i (VI) wartościowego, które stabilizują białko skóry, tworząc z nim związki kompleksowe. Ponadto w całym procesie używa się szeregu substancji i mieszanin chemicznych, które zagrażają środowisku naturalnemu, a przede wszystkim zanieczyszczają wody powierzchniowe. Do takich substancji należą m.in. siarczki, chlorki, wodorotlenki, kwasy, różnego rodzaju detergenty oraz tłuszcze. W zlewni górnego Dunajca wody są zanieczyszczane związkami chromu późną jesienią i zimą, gdyż to właśnie wtedy rozpoczyna się największa sezonowo produkcja garbarska, związana z wyprawą skór.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono rozkład stężeń chromu w wodach powierzchniowych, w ściekach surowych i oczyszczonych doprowadzanych do nowotarskiej oczyszczalni ścieków oraz w osadach dennych rzeki Dunajec i zbiornika Czorsztyńskiego.

CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Celem pracy jest przedstawienie wielkości stężeń jonów chromu, zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych, dopływających do i odprowadzanych z nowotarskiej oczyszczalni ścieków do odbiornika, którym jest Dunajec, oraz występujących w osadach dennych rzeki Dunajec i Zbiornika Czorsztyńskiego. Ścieki garbarskie zawierają maksymalnie 30% wyjściowej ilości chromu, czyli ok. $5 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$. Dane literaturowe [Domański i Surgiewicz 2001] wskazują na to, że chrom wykorzystywany w garbarniach do garbowania i płukania skór ma silną tendencję do wiązania się z substancjami organicznymi. Biorąc pod uwagę liczbę zakładów garbarskich zlokalizowanych na terenie powiatu nowotarskiego, można sądzić, że ilości chromu, który niezwykle często dostaje się do kanalizacji lub bezpośrednio do cieków wodnych, są bardzo duże. Dlatego też zanieczyszczenie wód jest prawdopodobnie znaczne, a co za tym idzie, wzrasta jego oddziaływanie na organizmy żywe. Ścieki garbarskie zawierają również chrom (VI) wartościowy, który jest o wiele bardziej toksyczny niż chrom (III) [Senze i Kowalska-Górska 2010]. Toksyczne właściwości chromu (VI) są szeroko opisywane w literaturze. W formie rozpuszczonej powoduje zapalenie i owrzodzenie żołądka i jelit. Kumuluje się w nerkach i wątrobie. Stwierdzono również mutagenność i kancerogenność związków chromu, które zakłócają syntezę DNA [Biłyk i Michaś 1992].

Główne źródło informacji o zanieczyszczeniu wód związkami chromu stanowi literatura związana z występowaniem i toksycznością chromu oraz zanieczyszczaniem chromem wód powierzchniowych [Świetlik 2004]. Ponadto wykorzystano publikacje i literaturę fachową dotyczącą zanieczyszczenia związkami chromu osadów dennych zbiornika Czorsztyńskiego [Pawlikowski i in. 2006, Czaplicka-Kotas i in. 2008, Wachalowicz i in. 2008].

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Teren badań objęty opracowaniem to region Podhala położony na terenie powiatu nowotarskiego. Badany obszar znajduje się w zlewni rzeki Dunajec, w tak zwanej części Karpackiej, do której to rzeki dopływają mniejsze cieki wodne, okresowo zanieczyszczane ściekami pochodzącymi z garbarstwa. W opracowaniu wzięto pod uwagę także Zbiornik Czorsztyński, przez który to przepływa rzeka Dunajec, niosąc ze sobą całą zawartość zanieczyszczeń (rys. 1). Dunajec jest prawostronnym dopływem drugiego rzędu rzeki Wisły, o łącznej długości 251 km. Za źródłowy odcinek Dunajca uznaje się Czarny Dunajec, który powstaje z połączenia dwóch potoków: Chochołowskiego i Kościeliskiego. W km 199,2 Czarny Dunajec łączy się z Białym Dunajcem i od tego punktu rozpoczyna swój bieg rzeka Dunajec – połączenie to następuje w mieście Nowy Targ. Dunajec jest zarówno odbiornikiem ścieków, jak i źródłem zaopatrzenia w wodę do spożycia przez ludzi. W górnym biegu główne źródło zanieczyszczeń stanowią ścieki komunalne z Zakopanego oraz takie same ścieki z udziałem ścieków garbarskich z Nowego Targu i Bukowiny Tatrzańskiej.



Rys. 1. Obszar badań obejmujący zlewnię rzeki Dunajec
Fig. 1. The study area includes the Dunajec River catchment

TECHNOLOGIA GARBOWANIA SKÓR

Proces garbowania polega na przekształceniu surowej skóry, materiału łatwo ulegającemu zepsuciu, w skórę wyprawioną, czyli materiał stabilny, który może służyć do wytwarzania szeregu rozmaitych produktów. Proces ów składa się z sekwencji złożonych reakcji chemicznych i zabiegów mechanicznych. Spośród nich najistotniejsze jest garbowanie, które nadaje skórze wspomnianą stabilność i właściwy charakter. W mokrym warsztacie garbarni prowadzone są następujące typowe procesy: moczenie, odwłaznianie, wapnie-

nie, mizdrowanie i dwojenie. Do typowych procesów przebiegających we właściwej garbarni należą: odwapnianie, wytrawianie, piklowanie i garbowanie. Garbowanie może być prowadzone z zastosowaniem rozmaitych substancji. Konwencjonalne garbowanie chromowe prowadzone jest w kąpielach o dużej objętości w stosunku do przetwarzanego materiału, charakteryzujących się niskim wykorzystaniem chromu. 90% skór wyprawia się przy użyciu soli chromu, a 30–50% użytego chromu trafia do ścieków. Pierwszym z licznych procesów warsztatu mokrego jest moczenie. Następuje tu nawodnienie skóry, usunięcie środków konserwujących oraz różnego rodzaju zanieczyszczeń. Moczenie przeprowadza się w wodzie o temperaturze 15–22°C z dodatkiem detergentu, środków działających bakteriostatycznie oraz siarczku sodu lub wodorotlenku sodu. Proces ten przebiega w dołach, cytrokach, bębnach lub reaktorach. Kolejnym etapem warsztatu mokrego jest wapnienie. W tym procesie następuje rozluźnienie struktury włóknistej kolagenu skóry, usunięcie naskórka, włosa i zbędnych tkanek. Proces przeprowadzany jest w silnie alkalicznych roztworach (pH 12–13). Do wapnienia sporządza się kąpiele z wapna palonego, wodorotlenku sodu, siarczku sodu i chlorku sodu. Kąpiel przebiega w bębnach w temperaturze 20–22°C. Po rozluźnieniu tkanki przeprowadza się usuwanie włosa, które może być wykonane chemicznie. Zastosowanie amoniaku, siarczku sodu lub kwaśnego siarczynu sodu powoduje zniszczenie włosa. W wyniku rozluźnienia i usunięcia włosa otrzymuje się tzw. goliznę. Podczas wapnienia skór futerkowych i kozuchowych proces ogranicza się do rozluźnienia tkanki kolagenu i usunięcia naskórka. Po zakończeniu wapnienia skór wykonuje się operację mizdrowania, której celem jest usunięcie przylegającej do skóry tkanki mięśniowej i tłuszczowej. Po mizdrowaniu i dwojeniu skóry umieszcza się w bębnach z kąpielami odwapniającymi. Roztwory odwapniające zawierają niewielkie ilości kwasów (np. kwasu mlekowego) i soli amonowych (np. siarczanu amonu). Następnym etapem warsztatu mokrego jest wytrawianie. W jego trakcie skóry poddawane są działaniu wodnych roztworów enzymów (np. wodne wyciągi z trzustki). Mokry warsztat kończą procesy odtłuszczania i piklowania. Odtłuszczaniu poddawane są skóry o dużej zawartości tłuszczu. Proces przebiega w bębnach. Do mokrych skór dodawany jest rozpuszczalnik organiczny (np. nafta) i emulgator. Po zakończeniu odtłuszczania, powstałą emulsję tłuszczową usuwa się przez odwirowanie lub wysolenie, np. 5% roztworem soli kuchennej. Piklowaniu poddawane są skóry, które w dalszym procesie będą garbowane w brzeczkach chromowych. Piklowanie prowadzone jest zazwyczaj w roztworze kwasu siarkowego i soli kuchennej (używane są również inne kwasy). Kąpiele warsztatu mokrego są rozcieńczonymi roztworami kwasów, wodorotlenków i soli. Wyjątek stanowią alkaliczne kąpiele do wapnienia, które są roztworami stężonego wodorotlenku wapniowego osiągającego wartość do 13 pH. Kolejny proces wykańczania kąpielowego stanowi barwienie. Celem jest wyrównanie barwy skóry i nadanie jej estetycznego wyglądu. Do barwienia stosuje się wodne roztwory barwników naturalnych i syntetycznych. Ostatnim procesem tego etapu produkcji jest natłuszczenie. Natłuszczenie prowadzi się w kąpielach o temperaturze 50–60°C zawierających środki natłuszczające; wykonywane jest zazwyczaj w bębnach. Jako środki natłuszczające stosowane są tłuszcze zwierzęce, tran, oleje roślinne, oleje mineralne oraz środki syntetyczne. Po natłuszczeniu skóry poddawane są licznym operacjom, takim jak wyżymanie, wygładzanie, suszenie, nawilżanie i zmiękczenie.

Z powyższego opisu widać, jak wiele substancji i mieszanin chemicznych potrzebnych jest w procesie garbowania. W zakładach kuśnierskich o niskiej technologii w użyciu

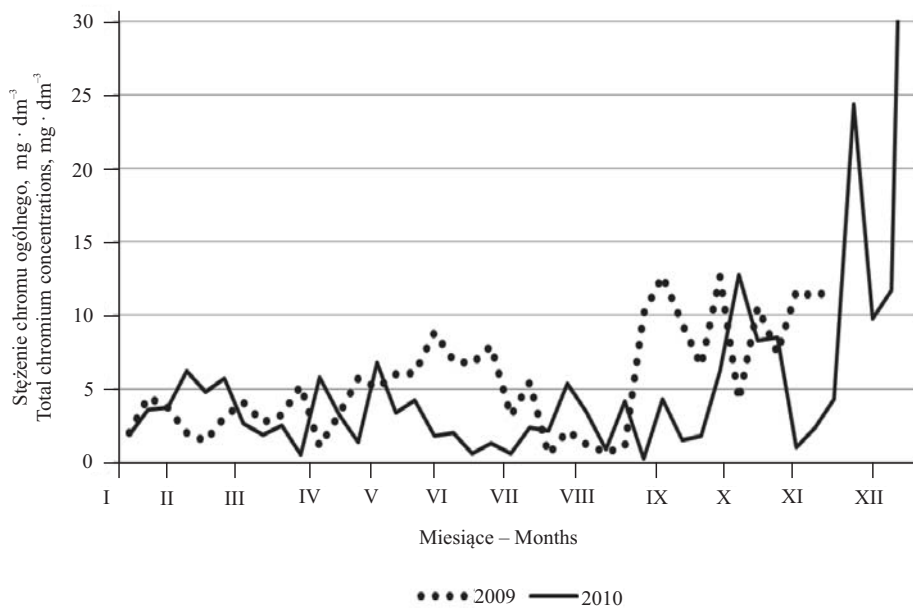
pozostaje głównie chrom, gdyż jest on najtańszym i najbardziej rozpowszechnionym garbnikiem. W związku z tym duże ilości odpadów pogarbarskich trafiające do kanalizacji lub bezpośrednio do cieków wodnych zagrażają naszemu środowisku [Domański i Surgiewicz 2001].

PRZEMIANY ZWIĄZKÓW CHROMU W ŚRODOWISKU WODNYM

W środowisku wodno-gruntowym metale mogą występować jako akwajony, jony kompleksowe lub pary jonów. W środowisku tym przybierają one najczęściej postaci jonów selektywnie wymienialnych zaadsorbowanych i międzyfazowo wytrąconych. Dotychczas zbyt mało uwagi poświęcano związkom chromu, które występują w procesie garbowania skór [Szymański 2009]. Chrom pochodzący ze ścieków garbarskich ma silną tendencję do wiązania się z substancjami organicznymi [Dominik i Szalińska 2007]. Związki mineralne chromu mogą występować w różnych postaciach, przy czym w warunkach zalkalizowanego środowiska tworzą nierozpuszczalne wodorotlenki $/\text{Cr}(\text{OH})_3/_u$. W rzeczywistości związki chromu, którego liczba koordynacyjna wynosi sześć, mogą być opisane wzorami $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ lub $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Wodorotlenki te ulegają kondensacji, po czym przechodzą w formę żelu. Związki o charakterze wodorotlenków mogą być wiązane przez ośrodek gruntowy. Jony Cr^{3+} mają silną tendencję do łączenia się za pośrednictwem mostków tlenowych. Tworzą wtedy szereg kompleksów wielordzeniowych, przykładowo z kwasami karboksylowymi [McMurry 2000]. Grupy karboksylowe mogą pochodzić od związków humusowych, które występują w samych osadach ściekowych, jak również w zmumifikowanym materiale kompostowym. Obok połączeń mineralnych związki chromu tworzą pewien typ połączeń z substancjami organicznymi, obecnymi w środowisku kwasów humusowych [Szymański 2009].

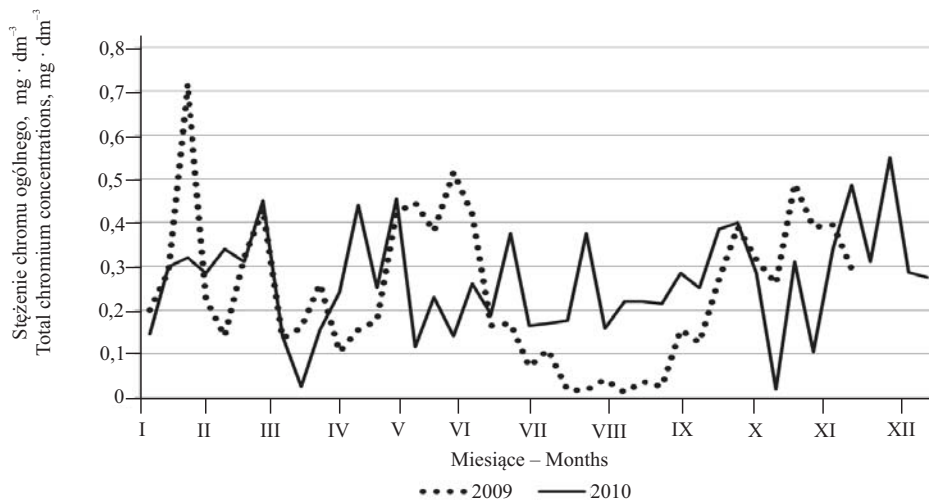
ZAWARTOŚĆ CHROMU W ŚCIEKACH ORAZ OSADACH DENNYCH

Wyniki badań obejmują stężenia chromu ogólnego występujące w ściekach surowych wprowadzanych do oczyszczalni w Nowym Targu w latach 2009 i 2010 (rys. 2) Zawartość chromu wprowadzanego do tej oczyszczalni w 2009 r. wahała się od $0,54 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w miesiącu lipcu do $12,70 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w miesiącu wrześniu, natomiast w 2010 r. od $0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w miesiącu sierpniu aż do $66,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w miesiącu październiku. Wyraźny wzrost stężeń w obydwu badanych latach we wrześniu/październiku wskazuje na zwiększenie produkcji garbarskiej przez kuśnierzy w okresie jesiennym. Stężenie chromu w wodzie do spożycia przez ludzi określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [Rozporządzenie... 2010] nie powinno przekraczać $0,05 \text{ mg Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast dla ryb w wodach powierzchniowych szkodliwy zakres związany jest ze stężeniami powyżej $15 \text{ mg Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$, a dla innych organizmów wodnych już nawet powyżej $0,08 \text{ mg Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Senze i Kowalska-Górska 2010]. Nadmienić trzeba, że badania ścieków na zawartość chromu ogólnego nie są przeprowadzane każdego dnia, co w rzeczywistości uniemożliwia właściwą ocenę skali problemu, oraz że, niestety, znacząca objętość ścieków zawierających chrom trafia bezpośrednio do wód powierzchniowych Podhala, a nie do kanalizacji (dzikie zrzuty), uchwycenie zaś momentu zrzutu ścieków jest bardzo trudne, gdyż odbywa się ono często nocą, a przy znacznym przepływie Dunajca wynoszącym średnio $14,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ woda szybko przenosi zanieczyszczenia i częściowo ulega



Rys. 2. Stężenia chromu ogólnego w ściekach surowych odprowadzanych w latach 2009 i 2010 z kanalizacji do oczyszczalni ścieków w Nowym Targu

Fig. 2. The concentrations of total chromium in raw sewage discharged in 2009 and 2010 with the sewage to the treatment plant in Nowy Targ



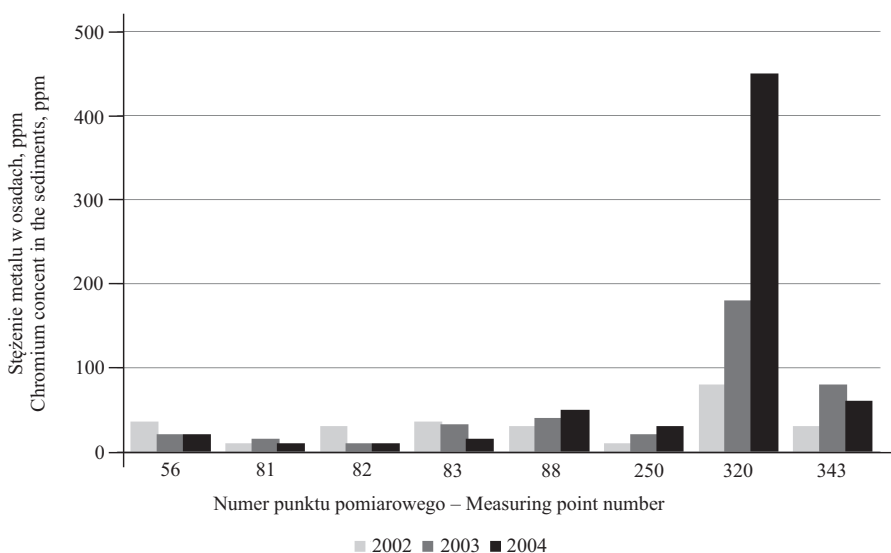
Rys. 3. Stężenia chromu ogólnego w ściekach oczyszczonych wprowadzanych w latach 2009 i 2010 bezpośrednio do rzeki Dunajec

Fig. 3. The concentrations of total chromium in treated sewage entered in 2009 and 2010 directly to the river Dunajec

samooczyszczeniu. Chrom (III) dostający się do wody bardzo prędko przechodzi do osadu, natomiast chrom (VI) migruje z nurtem rzeki.

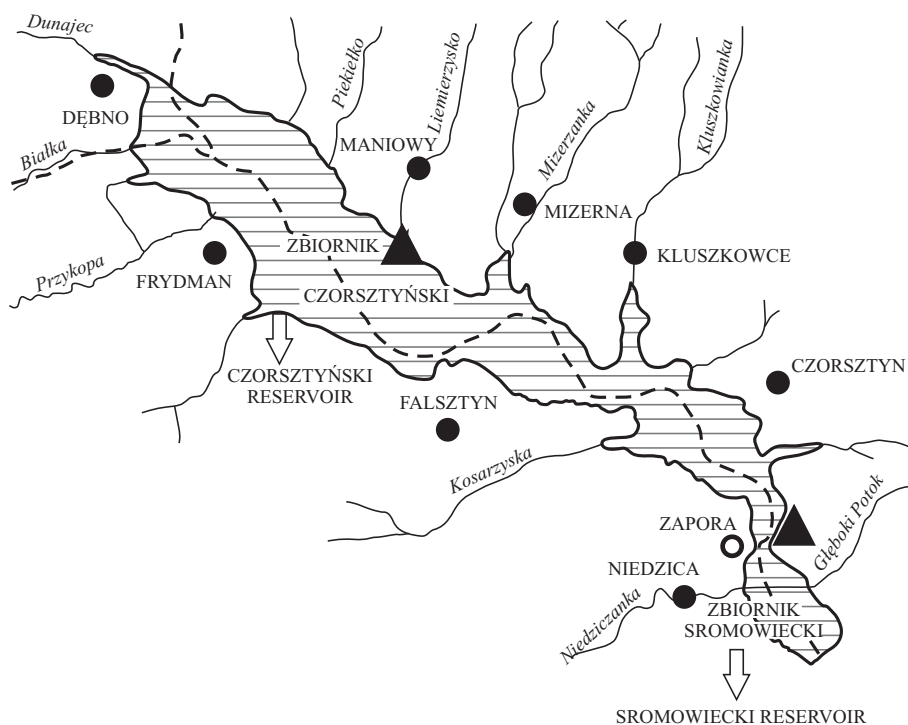
Analizując dane dotyczące stężenia chromu ogólnego w ściekach oczyszczonych wprowadzanych w latach 2009 i 2010 przez oczyszczalnię ścieków w Nowym Targu do rzeki Dunajec (rys. 3), stwierdza się, iż w sezonie garbarskim, począwszy od września aż do lipca, stężenia badanego chromu są wysokie i dochodzą niekiedy do $0,55 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (grudzień 2010) czy nawet $0,72 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (styczeń 2009) – bardzo często przekraczają dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynoszące $0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, przy czym wiele studni kręgowych zaopatrujących ludzi w wodę do spożycia alimentowanych przez aluwialne wody rzeki Dunajec prawdopodobnie ma również przekroczone te wielkości stężeń chromu. Średnie stężenie chromu w ściekach oczyszczonych w 2009 r. wynosiło $0,24 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a w 2010 r. $0,26 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Na terenie Polski przeciętna zawartość chromu w osadach dennych wynosi $0,05 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ W Polsce istnieje jeden akt prawny dotyczący jakości osadów – jest to Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [Rozporządzenie... 2002]. Kryteria graniczne ujęte w tym dokumencie dotyczące stężeń chromu w osadach wynoszą $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zawartości chromu w osadach dennych zbadanych w latach



Rys. 4. Zawartość chromu w osadach dennych w wybranych rzekach małopolski w latach 2002–2004: punkt 56 – Wisła (Tyniec), punkt 81 – Dunajec (Siedliszowice), punkt 82 – Raba (Ujście Solne), punkt 83 – Biała Tarnowska (Tarnów), punkt 88 – Przemsza (Chelmek), punkt 250 – Chechło (Mętków), punkt 320 – Dunajec (Waksmund), punkt 343 – Wisła (Oświęcim)

Fig. 4. The chromium content in the sediments in selected rivers Małopolska in the years 2002–2004: Section 56 – Wisła (Tyniec), Section 81 – Dunajec (Siedliszowice), Section 82 – Raba (Ujście Solne), Section 83 – Biała Tarnowska (Tarnów), Section 88 – Przemsza (Chelmek), Section 250 – Chechło (Mętków), Section 320 – Dunajec (Waksmund), Section 343 – Wisła (Oświęcim)



Rys. 5. Zbiornik Czorsztyński (▲ – miejsca zwiększonych stężeń jonu Cr)

Fig. 5. Czorsztyński reservoir (▲ – spots nearby increased concentrations of ion Cr)

2002–2004 w rzece Dunajec w okolicach miejscowości Waksmund znacznie przekraczały wartości dopuszczalne (rys. 4) [Świetlik 2004]. Również badania prowadzone przez Szalińską w latach 2005–2006 w tym samym rejonie wykazały, że zawartość chromu w osadzie dennym wynosiła średnio $2,935 \pm 5,307 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$, a więc znacznie przekraczała dopuszczalne stężenie [Pawlikowski i in. 2006].

Wyniki badań osadów dennych Zbiornika Czorsztyńskiego w latach 2006–2007 [Czaplicka-Kotas i in. 2008] wskazują, że proces zanieczyszczenia chromem osadów dennych jest tu cykliczny, a ilość gromadzonego chromu w osadzie dennym stale rośnie. Może to stwarzać zagrożenie dla organizmów wodnych. Obszary o najwyższej koncentracji chromu, dochodzącej do ponad $0,250 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$, odpowiadają miejscom, gdzie głębokość zbiornika dochodzi do 35 m, wyróżniono zatem dwa obszary o zwiększonej zawartości tego jonu. Pierwszy z nich znajduje się nieopodal ujścia potoku Liemierzysko (koło wsi Maniowy), a drugi w południowo-wschodniej części zbiornika (rys. 5). Maksymalne stężenie, jakie zanotowano na pierwszym obszarze (koło wsi Maniowy), wynosiło $0,215 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$; na drugim obszarze zaś dochodziło do $0,105 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ W pozostałych punktach badawczych zlokalizowanych w obrębie zbiornika zawartość chromu w osadach mieściła się w granicach od $0,03$ do $0,06 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$

PODSUMOWANIE

Analiza zebranego materiału dowodzi, że chrom wykorzystywany w garbarniach do garbowania i płukania skór ma silną tendencję do wiązania się z substancjami organicznymi. Badania prowadzone przez Szalińską [2002] wskazują, że rzeka Dunajec jest największym i najbardziej zanieczyszczonym chromem ciekim wpływającym do Zbiornika Czorsztyńskiego. Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione w opracowaniu, można stwierdzić, że rzeka Dunajec jest zanieczyszczana związkami chromu, i to nie tylko pochodzącymi wyłącznie z produkcji garbowania skór [Czaplicka-Kotas i in. 2008]. Wiele zakładów zlokalizowanych na terenie gminy Nowy Targ wprowadza ścieki bezpośrednio do wód powierzchniowych czy kanalizacji. Należy przy tym zaznaczyć, że jedynie oczyszczalnia w Nowym Targu przystosowana jest do przyjmowania ścieków zanieczyszczonych związkami chromu – wydzielona tam jest osobna linia do podczyszczania ścieków garbarskich zasobnych w chrom. Podczyszczone ścieki odprowadzane z oczyszczalni często jednak zawierają stężenia chromu wahające się w granicach $0,011\text{--}0,72\text{ mg Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$, najczęściej jednak sięgające powyżej $0,1\text{ mg Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$, przekraczające graniczne wartości dopuszczalne dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Wysokie koszty oczyszczania ścieków garbarskich oraz mała świadomość ludzka związana ze stopniem zagrożenia dla życia ludzkiego, jakie stwarza chrom, sprawiają, że ścieki bardzo często trafiają do wód powierzchniowych Podhala.

PIŚMIENNICTWO

- Biłyk A., Michaś R., 1992. Przemiany związków chromu w procesie uzdatniania wody. *Ochr. Środ.* 2, 33–36
- Czaplicka-Kotas A., Szalińska E., Wachałowicz M., 2008. Rozkład stężeń chromu w osadach Zbiornika Czorsztyńskiego. *Gosp. Wodna* 11, 457–462
- Domański W., Surgiewicz J., 2001. Zagrożenia chemiczne w przemyśle garbarskim. *Bezp. Pracy Nauka Prakt.* 4, 6–9.
- Dominik J., Szalińska E., 2007. Nauki o środowisku korzystają z pomocy dyrekcji i załogi zespołu zbiorników w Niedzicy. *Gosp. Wodna* 8, 364–367
- Memurry J., 2000. *Chemia organiczna*. Wyd. Naukowe PWN Warszawa.
- Pawlikowski M., Szalińska E., Wardas M., Dominik J., 2006. Chromium Originating from Tanneries in River Sediments: a Preliminary Investigation from the Upper Dunajec River (Poland). *Pol. J. Environ. Stud.* 15(6), 885–894.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. *Dz.U.* z 2002 r. Nr 55, poz. 498.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U.* z 2010 r. Nr 72, poz. 466.
- Szalińska E., 2002. Przemiany chromu w środowisku wodnym, zanieczyszczonymi ściekami garbarskimi. Monografia 283, ser. Inż. Środ. Politechnika Krakowska Kraków.
- Senze M., Kowalska-Górska M., 2010. Zmiany stężenia chromu w wodzie zbiornika zaporowego w Lubachowie w okresie stagnacji letniej i zimowej. *Proc. ECOpole* 4(2), 483–487.
- Szymański K., 2009. Związki chromu w osadach ściekowych z przemysłu garbarskiego. *Monogr. Komit. Inż. Środ. PAN* 58(1), 321–329.

- Świetlik R., 2004. Modelling of Chromium (III) Speciation in River Water Polluted by Tannery Effluents. Case Study Radom River Basin (Poland). *Pol. J. Environ. Stud.* 13, 5–13.
- Wachałowicz A., Czaplicka-Kotas A., Szalińska E., 2008. Biodostępność chromu z osadów dennych dla larw *Chironomus riparius*. *Ochr. Środ.* 30(3), 53–58

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 5.11.2013