

# Informacija prebivalcem Zreč

## Nekaj dejstev o kromu

Krom je element, ki se v naravi nahaja pretežno v trivalentnem oksidacijskem stanju. V naravi je krom izjemoma lahko prisoten tudi v šestvalentni oksidacijski obliki. Šestvalentni krom se naravno lahko pojavi ob zelo visokih temperaturah v obliki par, ki nastanejo pri vulkanskih izbruhih (1,2). Spojine šestvalentnega kroma, ki se uporabljajo v industrijske namene, ali nastajajo ob visokih temperaturah pri industrijskih procesih, kot je na primer varjenje nerjavnega jekla, so strupene, povzročajo močne dermatitise in so karcinogene (3-5). Spojine trivalentnega kroma pa so nestrupene, oziroma bistveno manj strupene od šestvalentnega kroma. Šestvalentni krom v obliki kromovega trioksida je v vodi zelo topna spojina. V stiku z vodo ali vodno paro se spremeni v kromatni ali dikromatni krom, spojini s kisikom, ki imata navzven dvakrat negativen naboj, sam šestvalentni krom v teh spojinah pa je šestkrat pozitivno nabit. V stiku z reducenti, oziroma antioksidanti, se šestvalentni krom zelo hitro reducira v nestrupeno trivalentno obliko. Redukcija v prisotnosti reducentov (antioksidantov) poteka zelo hitro, še posebej hitra je v kislih raztopinah. V naravi so močni reducenti, ki lahko reducirajo šestvalentni krom in ga spremenijo v njegovo nestrupeno trivalentno obliko, spojine dvovalentnega železa, sulfidi in organska snov. Šestvalentni krom lahko reducira tudi nekatere vrste bakterij. Znan reducent, ki učinkovito reducira šestvalentni krom je tudi vitamin C (1,2,6,7).

## Zakaj je šestvalenten krom strupen?

Spojine šestvalentnega kroma so v glavnem v vodi zelo topne in v okolju zelo mobilne. Šestvalentni krom je v vodnih raztopinah vedno prisoten v obliki kromatnega ali dikromatnega krom, ki imata dvakrat negativen naboj. Zaradi negativnega naboja kromatni anion zlahka prehaja celične membrane, medtem ko je prehod pozitivno nabitih spojin trivalentnega kroma preko celičnih membran onemogočen. Znotraj celice se šestvalentni krom z reducenti prisotnimi v živih celicah učinkovito reducira. Redukcija poteka hipoma preko vmesnih spojin petvalentnega in štirivalentnega kroma do njegove trivalentne, stabilne oblike. Pri tem pride do poškodb DNK. Zato je šestvalenten krom karcinogen. Sam trivalenten krom, ki ni posledica njegove redukcije iz šestvalentnega kroma pa ni strupen, saj v celico kot pozitivno nabita zvrst ne more prehajati (2).

## Kakšna je ogroženost zdravja ljudi, živali in okolja v Zrečah zaradi izpusta kromovega trioksida?

Ob dogodku nenamerne izpusta kromovega trioksida v okolje iz obrata Unior Zreče lahko predvidimo, da ni prišlo do škodljivih učinkov na zdravje ljudi in živali, niti ne do večjih kvarnih učinkov na okolje. Po podatkih, ki so na razpolago je rečeno, da ljudje, ki so bili v času dogodka na prostem v bližini izpusta niso poročali o draženju dihalnih poti ali jedkim občutkom na koži. Zato lahko sklepamo, da je bila izpostavljenost teh ljudi minimalna. Kljub temu, da je šestvalentni krom zelo strupen in povzroča dermatitise in se pri dolgotrajni izpostavljenosti vdihavanju par šestvalentnega kroma lahko razvije pljučni rak, je v omenjenem primeru ta možnost neznatna, saj je šlo za krajši in po dostopnih poročanjih, manjši izpust.

## Kje je zdaj šestvalentni krom?

Šestvalentni krom, ki je prekril strehe, betonske in asfaltne površine in se je z meteornimi vodami spral v vodotoke, se je v površinskih vodah razredčil in se vezal na delce, ki so se usedli na rečno dno in se združili s sedimentom. Organska snov prisotna v sedimentu pa šestvalentni krom učinkovito reducira (11). Šestvalentni krom, ki je prekril travnate površine, tla, drevje in odpadlo listje se je v stiku z organsko snovjo zreduciral v nestrupen, oziroma bistveno manj strupen trivalentni krom (1,2, 8-10). Zato je tudi njegovo morebitno pronicanje skozi tla v podtalnico malo verjetno, saj se je na poti skozi tla najverjetneje v celoti zreduciral (12). Koncentracije naravno prisotnega trivalentnega kroma v zemlji se v povprečju gibljejo med 80 in 120 mg/kg, v rastlinah pa so koncentracije trivalentnega kroma nekje med 0.5 in 5 mg/kg kroma (2,10). Koncentracije šestvalentnega kroma, ki se je sprostil v okolje in prekril okoliška tla in rastline so bile v primerjavi s temi, ki so prisotne v tleh oziroma v rastlinskem materialu po vsej verjetnosti zaradi učinka redčenja, ko se je izpust z vetrom in dežjem širil v okolico, bistveno nižje. Mesec dni po izpustu iz obrata Unior obstoj šestvalentnega kroma v okolju ni več mogoč, saj se je zreduciral z organsko snovjo in ga tudi z najbolj občutljivimi metodami kemijske analize (1,2) ne moremo več ločit od koncentracij naravno prisotnega trivalentnega kroma v okolju - torej od njegovega naravnega ozadja.

## Kaj je povzročilo poškodbe na avtomobilskem laku?

Mešanica šestvalentnega kroma in kislinskih par, ki je prekrila površine avtomobilov na parkirišču Unior Zreče je pustila sledi, ki jih je bilo možno s poliranjem odstraniti. Najverjetneje ni šlo le samo za šestvalentni krom, temveč kombinacijo šestvalentnega kroma s kislimi parami, ki so skupaj povzročile korozijske poškodbe avtomobilskega laka.

## A lahko ocenimo obseg izpusta šestvalentnega kroma iz obrata Unior?

Obseg izpusta bi lahko ocenili le takoj ob samem dogodku, če bi zajeli vzorce zraka in analizo vsebnosti šestvalentnega kroma opravili takoj, kar pa je bilo praktično nemogoče izvesti. Za izračune pa bi morali poznati tudi volumen izpuščenih par.

## Zaključek

Na osnovi znanih podatkov in poznavanja kemije kroma lahko zaključimo, da je bila izpostavljenost prebivalcev Zreč na srečo majhna in ni vplivala na njihovo zdravstveno stanje. V okolju se je šestvalentni krom že zreduciral in ne predstavlja nadaljnjih nevarnosti za zdravje ljudi, živali in za okolje.

Vsekakor pa je potrebno poudariti, da je nujno zagotoviti pogoje, da do podobnih nesreč v prihodnje ne bo več prihajalo. Delavci, ki so poklicno izpostavljeni šestvalentnemu kromu morajo nujno uporabljati ustrezno zaščitno opremo, da se preprečijo negativni učinki šestvalentnega kroma na zdravje.

## Literatura

- 1) Janez Ščančar, Radmila Milačič. A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29, 427–443. DOI: [10.1039/c3ja50198a](https://doi.org/10.1039/c3ja50198a).
- 2) Radmila Milačič, Janez Ščančar. Cr speciation in foodstuffs, biological and environmental samples: Methodological approaches and analytical challenges. A critical review. *Trends in Analytical Chemistry* 127 (2020) 115888. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115888>.
- 3) Janez Ščančar, Radmila Milačič. A novel approach for speciation of airborne chromium by convective-interaction media fast-monolithic chromatography with electrothermal atomic-absorption spectrometric detection. *Analyst*, 2002, 127, 629–633. DOI: [10.1039/b200876a](https://doi.org/10.1039/b200876a).
- 4) Radmila Milačič, Janez Ščančar, Janez Tušek. Determination of Cr(VI) in welding fumes by anion-exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372, 549–553. DOI: [10.1007/s00216-001-1192-8](https://doi.org/10.1007/s00216-001-1192-8).
- 5) Janez Ščančar, Balázs, Berlinger, Yngvar Thomassen, Radmila Milačič. Simultaneous speciation analysis of chromate, molybdate, tungstate and vanadate in welding fume alkaline extracts by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, 2015, 142, 164–169. doi: [10.1016/j.talanta.2015.04.067](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.067).
- 6) Matic Bergant, Janez Ščančar, Radmila Milačič. Kinetics of interaction of Cr(VI) and Cr(III) with serum constituents and detection of Cr species in human serum at physiological concentration levels. *Talanta*, 2020, 218, 121199-1-121199-8. doi: [10.1016/j.talanta.2020.121199](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121199).
- 7) Eva Plestenjak, Barbara Kraigher, Simona Leskovec, Ines Mandic Mulec, Stefan Marković, Janez Ščančar, Radmila Milačič. Reduction of hexavalent chromium using bacterial isolates and a microbial community enriched from tannery effluent. *Scientific Reports*, 2022, DOI [10.1038/s41598-022-24797-z](https://doi.org/10.1038/s41598-022-24797-z).
- 8) Breda Novotnik, Tea Zuliani, Janez Ščančar, Radmila Milačič. Chromate in food samples: an artefact of wrongly applied analytical methodology? *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28, 558–566. doi: [10.1039/C3JA30233D](https://doi.org/10.1039/C3JA30233D).
- 9) Stefan Marković, Maja Vaukner, Maša Islamčević Razboršek, Radmila Milačič, Janez Ščančar. The use of enriched stable isotopic tracers of <sup>50</sup>Cr(VI) and <sup>53</sup>Cr(III) in a study of Cr speciation in wine and beer. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022, 108, 104422-1-104422-7. doi: [10.1016/j.jfca.2022.104422](https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104422).
- 10) Stefan Marković, Lucija Lvestek, Dušan Žigon, Janez Ščančar, Radmila Milačič. Speciation and bio-imaging of chromium in *Taraxacum officinale* using HPLC post-column ID-ICP-MS, high resolution MS and laser ablation ICP-MS techniques. *Frontiers in Chemistry*. 2022, 10, 863387-1-863387-16. doi: [10.3389/fchem.2022.863387](https://doi.org/10.3389/fchem.2022.863387).
- 11) Ana Drinčić, Tea Zuliani, Janez Ščančar, Radmila Milačič. Determination of hexavalent Cr in river sediments by speciated isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638, 1286–1294, doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.05.112](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.112).
- 12) Tea Zuliani, Janez Ščančar, Radmila Milačič. The use of stable isotopes for Cr(VI) determination in silty-clay soil solution. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2013, 405, 23, 7231–7240, doi: [10.1007/s00216-013-7172-y](https://doi.org/10.1007/s00216-013-7172-y).

Prof.dr. Radmila Milačič  
Odsek za znanosti o okolju  
Institut Jožef Stefan



Institut "Jožef Stefan"  
Ljubljana, Slovenija