

# Teški metali u vodi

---

Marić, Martina

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:115:082297>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVU ILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Martina Mari

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVU ILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Martina Mari

**TEŠKI METALI U VODI**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj:

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

lanovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak

lan: izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

lan: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardi

Zamjenski lan: doc.dr.sc. Vesna Oceli Bulatovi

Sisak, rujan 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Martina

PREZIME: Marić

MATIČNI BROJ: BE-3609/16

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Teški metali u vodi

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih

koji su u njemu navedeni.

Sisak, 24.8.2020.

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

*Zahvaljujem se voditeljici završnog rada izv. prof. dr. sc. Aniti Štrkalj na savjetima, korekcijama i uputama koje sam primjenjivala prilikom izrade završnog rada. Tako er hvala mojim roditeljima i sestri koji su mi bili podrška tijekom studiranja.*

# TEŠKI METALI U VODI

## SAŽETAK

Zaga enje vode povezano je s geološkim karakteristikama nalazišta vode, ali i industrijskom i ljudskom djelatnošću. Obzirom na važnost vode za živi svijet bitno je vodu što manje zagaditi, a ako je već zaga ena adekvatno ju proistititi. Jedno od značajnih zaga enja vode je zaga enje teškim metalima. Ulaskom u vodenim ekosustav, teški metali u njemu kruže i vrlo često se akumuliraju. Teški metali koji su izrazito toksični su arsena, olovo, živa, kadmij, krom, bakar i nikal. Obzirom na njihov izrazito negativan utjecaj na ljudsko zdravlje u smislu prolaznih smetnji, ali i mutacija i letalnih ishoda neophodno ih je ukloniti iz vode. Uklanjanje se može provesti različitim metodama, poput koagulacije i flokulacije, kemijskog taloženja, flotacije, ionske izmjene, elektrokemijske metode i adsorpcije. Odabir metode ovisi o različitim imbenicima: vrsti teških metala i njihovoj koncentraciji u vodi, temperaturi i pH vrijednosti vode i sl. U ovom završnom radu dat je pregled najčešćih teških metala, njihove toksičnosti kao i pregled najčešćih metoda za uklanjanje teških metala.

**Ključne riječi:** voda, teški metali, one iščekivane, toksičnost, metode uklanjanja teških metala

## HEAVY METALS IN WATER

## ABSTRACT

Water pollution is related to the geological characteristics of the water site, but also to industrial and human activity. Considering the importance of water for the living world, it is important to pollute the water as little as possible, and if it is already contaminated, adequately purify it. One of the significant water pollution is heavy metal pollution. When they enter the aquatic ecosystem, heavy metals circulate and accumulate very often. Heavy metals that are highly toxic are arsenic, lead, mercury, cadmium, chromium, copper and nickel. Considering their extremely negative impact on human health in terms of transient disturbances, but also of mutations and lethal outcomes, it is necessary to remove them from the water. Removal may be carried out by various methods, such as coagulation and flocculation, chemical precipitation, flotation, ion exchange, electrochemical method and adsorption. The choice of method depends on various factors: the type of heavy metals and their concentration in water, temperature and pH of the water, etc. This final thesis provides an overview of the most common heavy metals, their toxicity, and an overview of the most common heavy metal removal methods.

**Keywords:** water, heavy metals, pollution, toxicity, heavy metal removal methods

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. OPĆENITO O VODI</b>	2
<b>3. ONE IŠ ENJA VODE</b>	4
3.1 Povijest one iš enja voda	4
3.2 Izvori one iš enja voda	4
3.3. Vrste one iš enja voda	6
3.3.1 Teški metali	9
<b>4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA</b>	16
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	21
<b>6. LITERATURA</b>	22
<b>ŽIVOTOPIS</b>	24

# **1. UVOD**

Po etkom 21. stolje a razvija se sve intenzivnije svijest o važnosti o uvanja okoliša, a pogotovo o o uvanju vode. Voda je neophodna za normalno odvijanje i održavanje životnih funkcija, sastavni dio svakog segmenta ljudskog djelovanja, te je tako er nezamjenjiv resurs kako u doma instvu tako i u poljoprivredi i industriji. Zbog injenice da je u današnje vrijeme prisutan veliki razvoj naselja i pove anje životnog standarda, okoliš se brzo one iš uje, a jedno od najzna ajnijih one iš enja je one iš enje vode.

One iš enje voda zbog ispuštanja i akumuliranja teških metala danas je postao jedan od najozbiljnijih problema u svijetu. S brzim razvojem industrije kao što su industrije za proizvodnju gnojiva, baterija, pigmenata i boja, stakla, kerami ka i papirna industrija i druge, teški metali se sve više izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš, posebno u zemljama u razvoju. Me u naj eš im teškim metalima u otpadnoj vodi su arsen (As), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), i cink (Zn). Teški metali za razliku od organskih ne isto a nisu biorazgradivi te se mogu akumulirati u svim živim organizmima, a ve ina teških metala je toksi na i kancerogena te se time ugrožava ljudsko zdravlje. Rastom ovje anstva raste i potrošnja iste vode te se stvaraju sve ve e koli ine otpadne vode koje su one iš ene. Veliki dio korištenih voda se ne pro iš ava prije nego li se ispusti u vodotok te se na taj na in tako er smanjuju resursi pitke vode. Zbog svega navedenog potrebno je pro iš avanje one iš enih voda kako bi se o uvalo zdravlje ljudi, ali i okoliša.

## 2. OP ENITO O VODI

Najcjenjenija tvar koja se nalazi u prirodi, prirodni nezamjenjivi resurs koji je ograničen u svijetu upravo je voda. Osim toga, voda je najzastupljenija komponenta u biosferi.

Vodenim ekosustavom uključuju se tekuće, smrznute i stajaće vode na površini Zemlje te vodenu paru iz atmosfere. Voda je u vodenom sustavu različito raspodijeljena. Vodene pare ima svega 0,001 %, približno 2,8 % su kopnene vode (jezera, rijeke i ledenjaci) dok se većina vode odnosno 97,2 % nalazi u oceanima i morima.

Voda je obnovljivi resurs s obzirom na kružni tok odnosno hidrološki ciklus (slika 1) koji se ostvaruje evaporacijom (isparavanjem vodene pare), transpiracijom (oslobađanjem) iz vegetacije, te padalinama. Godišnji hidrološki ciklus obuhvaća više od 500 000 km<sup>3</sup> vode, od čega je 14 % vode s kopna i 86 % vode iz mora i oceana. Voda koja se nalazi u kružnom toku između tla i atmosfere dostupna je za ljudsku upotrebu [1].



Slika 1. Hidrološki ciklus [2]

U prirodi se voda nalazi kao podzemna, površinska (kopno – rijeke, jezera, ledenjaci i sl.) i morska (oceani), te atmosferska (oborinska).

Podzemnim vodama smatraju se vode koje se nalaze ispod površine zemlje. Ispod površine zemlje dospijevaju uslijed oborina, prolaskom površinskih voda kroz pukotine tla i ili kondenzacijom vodene pare u zemlji. U sitnozrnatom materijalu ispod površine zemlje vode mogu mirovati ili se kretati malom brzinom. Takve vode nazivaju se vodama temeljnicama. Zbog mirovanja ili male brzine kretanja ova vrsta voda je duže vremena u kontaktu s vodonosnim slojem kojeg djelomično otapaju. Stoga vode temeljnica imaju povećanu tvrdinu, ali se mehanički i biološki iste. Preporuka je, kada god je to moguće ovu vodu koristiti u vodovodnim sustavima. Budući da su već dio vremena u kontaktu s vodonosnim slojem osim elemenata koji ovu vodu čine tvrdom, podzemne vode mogu sadržavati i povećanu koncentraciju nekih drugih minerala. Kada sadržaj minerala prelazi 500 mg/l smatraju se mineralnim vodama. Ovisno o vrsti vodonosnog sloja podzemne vode mogu sadržavati sumpor, jod i sl., ali mogu imati i temperaturu višu od običnih voda te se takve vode nazivaju mineralnim.

Površinske vode nastale su u geološkoj prošlosti prije pojave kopna. To su vode od bara, potoka, rijeke, jezera i sl.. Nastaju iz atmosferskih voda i voda koja se u zemlju slije s površine. Ovisno o tome tekući ili stojeći na površini zemlje mogu se klasificirati kao stajaće vode ili tekuće vode. Budući da je površinska voda u stalnom kontaktu sa zemljom, otapa

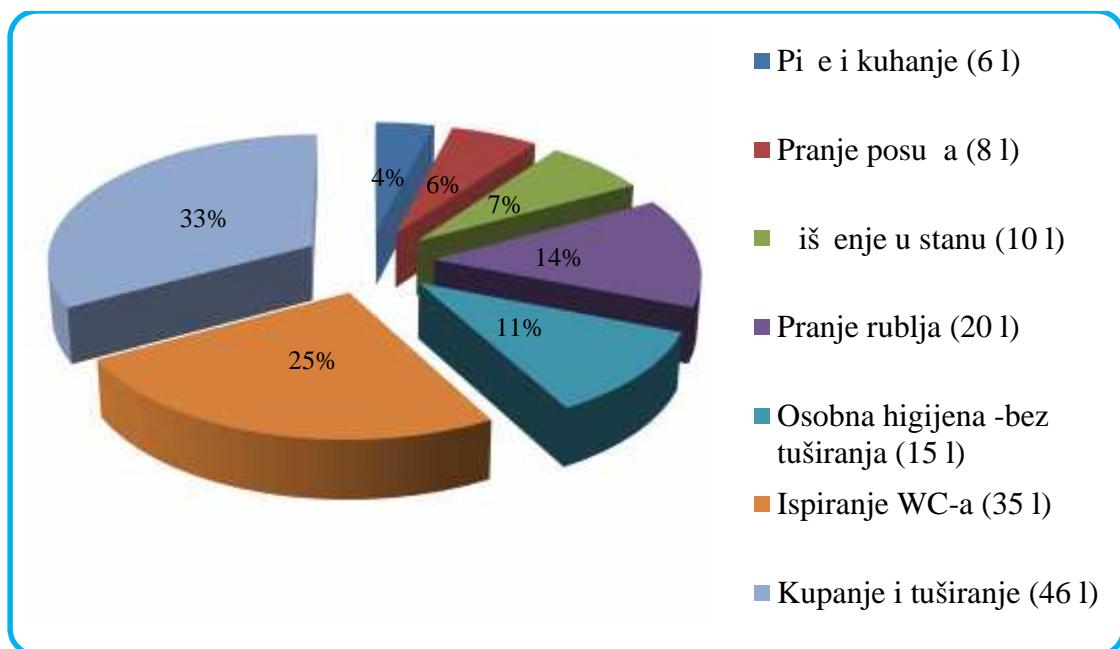
mineralne tvari iz zemlje što joj daje dobar okus, ali istovremeno zbog kontakta sa zemljom može biti i zaga ena. Temperatura ove vode znatno se mijenja sukladno godišnjim dobima. Međutim, površinska voda se unato nekim svojim nedostatcima najviše koristi za potrebe vodoopskrbe budući da je potrošnja vode velika, a zalihe podzemne vode se smanjuju.

Atmosferske vode poznate su još pod nazivom oborinske ili padalinske vode budući da nastaju od oborina. Sastav im ovisi o mjestu padanja budući da prolaskom kroz atmosferu na sebe vežu estice iz atmosfere (plinovi, prašina, i sl.). Ova vrsta vode nije u kontaktu sa zemljinom površinom pa ne sadrži minerale. Osim toga se smatra ispravnom za piće i dosta se koristi kao pitka voda u područjima gdje nema ili je vrlo malo podzemnih voda [3, 4].

Bez obzira je li podzemna, površinska ili atmosferska, voda zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava ima ogromnu važnost za život. Voda je multifunkcionalan resurs budući da predstavlja životni prostor za biljke, životinje, služi kao medij za transport, može biti izvor i prijemnik energije, isto tako može biti i prijemnik neštandardnih sredstava pomoći kojeg se grije, hlađi, pere, otapa, sredstvo za proizvodnju i razvoj [1].

Dnevna potrošnja pitke vode po stanovniku u razvijenim zemljama u prosjeku iznosi 120 do 300 l. Smatra se da su najveće i potroša i iste vode po stanovniku Sjedinjene Američke Države [5].

Prema podacima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo [5] u Hrvatskoj je dnevna potrošnja vode po stanovniku od 140 do 160 l. Na slici 2 prikazana je prosječna potrošnja pitke vode u Hrvatskoj po stanovniku ovisno o namjeni.



Slika 2. Prosječna potrošnja pitke vode u Hrvatskoj po stanovniku [5]

### **3. ONE IŠ ENJA VODE**

Zbog sve većeg porasta broja stanovnika i globalnog razvoja, povećava se i količina one išene vode, a to postaje sve veći problem u današnjem svijetu. Osim toga, kretanjem vode u prirodi dolazi do njezinog kontakta sa zemljom što znači direktni kontakt s mineralima koji mogu sadržavati teške metale i/ili radioaktivne izotope, mikroorganizme i sl. koji takođe mogu biti tvari koje one išene vodu. Stoga je one išene vode svako izravno ili neizravno unošenje tvari u vodu koje je izazvano ljudskom djelatnošću, ali i prirodnom, a može biti vrlo štetno kako za ljudsko zdravlje tako i za životinje. One išene voda utječe na sve segmente okoliša te i na sva živa生物. Povećanjem koncentracija štetnih tvari u vodi povećavaju se one išene drugih sastavnica u okolišu, između ostalog dolazi i do smanjena količina pitke vode na Zemlji, ali takođe dolazi i do mnogih bolesti, a u najgorem slučaju smrt [6].

#### **3.1 Povijest one išene voda**

Najveće svjetske, ali i europske rijeke tijekom 20. stoljeća bile su izuzetno one išene. Zbog velikog kemijskog one išene do sedamdesetih godina prošlog stoljeća u rijekama Temze i Rajne uopće nije bilo riba, ali zbog velikog ulaganja došlo je do prve išene avanje otpadnih voda, pa su rijeke Rajna i Temza opet postale stanište za životinjski svijet. Takođe slična situacija se događala i u drugim razvijenim zemljama.

Osim toga, postoje zapisi vezani uz one išene podzemne vode u južnoj Engleskoj. Prilikom bušenja tla radi gradnje bunara uočeno je prisutnost visoke koncentracije sumporovodika. Za takvu pojavu nije bilo nikakvih prirodnih razloga, pa se smatralo da je riječ o one išeni. Kasnijim pregledom povjesne dokumentacije utvrđeno je da se u blizini navedenog bunara u 17. stoljeću nalazila masovna grobnica oboljelih od epidemije kuge. Iako više nije bilo tragova grobnice podzemna voda je ostala one išena akelig stoljeća [7]. S obzirom na navedeno može se zaključiti da je od izuzetne važnosti sprečavanje one išene, a ako je ono već prisutno takođe je važno njegovo rano otkrivanje.

#### **3.2 Izvori one išene voda**

Postoji nekoliko izvora one išene voda [7], a njihova podjela prikazana je na slici 3.



Slika 3. Podjela izvora onečišćenja

Pod aktivne izvore one iš enja spadaju ona one iš enja koja e se sigurno emitirati. One iš enje koje traje tijekom cijelog vremena promatranja smatra se stalnim one iš enjem, a kada se one iš enje vode doga a samo u jednom dijelu vremena promatranja tada je to povremeni izvor one iš enja. Potencijalni izvor one iš enja su oni izvori kod kojih do one iš enja može do i samo zbog kvarova ili nepažnje. U takve izvore spadaju cjevovodi za transport nafte, naftnih derivata ili drugih kemikalija, te industrijske kanalizacije. Mjesto one iš enja to kastog izvora je samo jedna to ka u prostoru. Takvi izvori su nastali zbog otpada i otpadne energije koje je proizveo ovjek. Plošni izvori one iš enja se odnose na ve e površine terena gdje se nalazi one iš enje i koje e se s oborinskim vodama dalje prenositi u površinske vode ili e prodirati u podzemlje. Uglavnom se radi o poljoprivrednim površinama gdje se primjenjuju razli ita mineralna gnojiva ili pesticidi [7].

### 3.3 Vrste one iš enja voda

Proizvodnja otpadnih tvari posljedica je životnih aktivnosti svih organizama na zemlji, ali i svakodnevne industrijske aktivnosti. Industrijska aktivnost rezultira stvaranjem otpadnih tvari koji se esto ne mogu razgraditi niti ponovo vratiti u proizvodni proces. S druge strane, priroda ima sposobnost razgradnje otpadnih tvari koje su nastale u prirodnim procesima. Me utim, industrijalizacija sve više ide u smjeru sinteze novih teško razgradivih spojeva što nerijetko remeti prirodnu razgradnju otpadnih tvari i time uzrokuje nagomilavanje nerazgradivih tvari u prirodi – zraku, tlu i vodi [8]. U tablici 1. prikazana je u stalost one iš enja podzemnih voda u Sjedinjenim Ameri kim Državama.

Tablica 1. U stalost one iš enja podzemnih voda u SAD-u [9]

UZRO NIK ONE IŠ ENJA	U ESTALOST, %
Industrijske otpadne vode	31
Nafta i naftni derivati	18
Organski otpad	15
Kloridi (soljenje ceste protiv smrzavanja)	13
Odlagalište komunalnog otpada	7
Gnojiva	3
Pesticidi	2
Nuklearni otpad	2
Rudni ke vode	1
Nepoznati uzro nici	8

One iš enja vode naj eš e se mogu podijeliti u nekoliko skupina kako slijedi [10]:

- biološko,
- fizikalno i
- kemijsko.

**Biološko one iš enje** se smatra jednim od najopasnijih one iš enja vode, zbog toga što sadrži mikroorganizme koji su vrlo esto patogeni. Opet se može reći da se u površinskim vodama najveći dio mikroorganizama prenosi na velike udaljenosti, dok se u podzemnim vodama mikroorganizmi zadržavaju blizu izvora one iš enja. U ovu skupinu one iš enja ubrajaju se protozoe, bakterije i virusi.

Protozoe su najveći patogeni u vodi veličine 2-15 µm. Najveći protozoe koje se javljaju u vodi su *Giardia Zamblia* i *Cryptosporidium*. Oba ova mikroorganizma su uzroci smrti. Njihovo uklanjanje iz vode moguće je filtracijom uz primjenu filtera s velikim porama manjom od 1 µm.

Bakterije su manje od protozoa i odgovorne su za mnoge bolesti, kao što su tifusna groznica, kolera, dijareja i dizenterija. Patogene bakterije variraju u veličini od 0,2 do 0,6 µm. Takođe se kao i protozoe mogu ukloniti filtracijom kroz filter koji je veliki u mreži s velikim porama od 0,2 µm. Vrlo esti bakterija koja se nalazi u vodama je *Escherichia coli* (*E. coli*). Iako je većina sojeva *E. coli* bezopasna i žive u crijevima zdravih ljudi i životinja, ovaj soj proizvodi snažan toksin i može izazvati vrlo teške bolesti. Infekcija esto izaziva tešku krvavu dijareju i grčeve u trbuhi. Kod nekih ljudi, posebno djece mlađe od 5 godina i starijih osoba, infekcija može izazvati i komplikaciju, koja se naziva hemolitički uremični sindrom, u kojem se crvene krvne stanice uništavaju, a bubrezi propadaju. Oko 2 - 7 % infekcija dovodi do ove komplikacije. Prisutnost *E. coli* u vodi snažan je pokazatelj da je voda zagađena kanalizacijom ili otpadom životinjskog porijekla. Najveći ulaz u izvore vode za piće (potoke, rijeke, jezera ili podzemne vode) putem kiše, snijega ili drugih vrsta padalina. Uklanjanje ove bakterije iz vode moguće je dezinfekcijom pomoći u klora i njegovih spojeva, ozonom ili primjenom UV zračenja.

Virusi su drugi najproblematičniji patogeni iza protozoa, međutim većina virusnih oboljenja koja se prenose vodom ne predstavlja smrtnu opasnost za zdravu odraslu osobu [8].

Pod **fizikalnim one iš enjem** se smatra svako one iš enje koje uzrokuje fizikalne promjene vode: mutnoća, boja, miris, okus i temperatura. Do mutnoće vode dolazi zbog prisutnosti sitnih estica u vodi koje zajedno s vodom formiraju suspenzije ili koloidne otopine. U rijekama je mutnoća esti pojava, dok je kod podzemnih voda mutnoća vrlo rijetka, a ako se pojavi uglavnom ukazuje na loše projektiranje ili oštećenje bunara [6]. Mutnoća u vodi može uzrokovati prisutnost netopivih tvari poput različitih suspenzija i plivajućih tvari. Ove tvari generalno nisu otrovne, ali negativno utječu na vodene sustave budući da smanjuju prodor svjetla i dotok kisika iz atmosfere u vodu. Povećanje temperature se najveći događa zbog ispuštanja rashladne vode iz industrije ili energetskih objekata, a da se prethodno takva voda ne ohladi. Promjena temperature vode utječe na ekosustav na taj način da neke od procesa usporava, a neke zaustavlja [11].

**Kemijsko one iš enje** oituje se kao prisutnost raznih atoma, iona ili molekula kojih u prirodnim vodama nisu prisutne, ili su prisutne u manjim koncentracijama, a koje svojim prisustvom mogu imati negativne posljedice na ljude i okoliš [7]. U tablici 2 su prikazani neki izvori kemijskih one iš enja.

Tablica 2. Izvori kemijskih one iš enja [12]

IZVORI KEMIJSKIH ONE IŠ ENJA	PRIMJERI IZVORA KEMIJSKIH ONE IŠ ENJA
Izvori prirodnog porijekla	Stijene, tlo, u inci geološke sredine i klime
Industrijski izvori i naselja	Rudarstvo, proizvodne i preraiva ke industrije, kanalizacija, kruti otpad, ispiranje urbanih površina
Poljoprivredne djelatnosti	Umjetna gnojiva, pesticidi, uzgoj životinja
Obrada vode	Koagulanti , nusproizvodi dezinfekcije vode
Pesticidi koji se koriste za tretiranje prirodnih voda	Larvicidi koji se koriste u kontroli insekata

Kemijsko one iš enje karakterizira pojava dvije vrste tvari: organskih i anorganskih koje nerijetko mogu biti topive. Organske tvari su visokomolekularni organski spojevi koji u vodi potje u od živih organizama, ali u vodu mogu dospjeti i kao posljedica ljudskog djelovanja. Ugljikohidrati, masti i bjelan evine su naj eš e iz prirodnog okoliša. Stalan su oblik one iš enja prirodnih vodenih sustava i obi no djeluju na smanjenje kisika u vodenom ekosustavu. Osim toga, ove tvari mogu biti sastavni dio one iš enja u gradskoj i industrijskim otpadnim vodama. Kloroform, ugljikovodici, pesticidi i herbicidi su organske tvari koje u vodu dospijevaju ljudskim djelovanjem kao posljedica industrijskih ili agrikulturalnih procesa. Površinske vode mogu pokazati velike razlike u razinama kemijskih one iš enja (herbicidi i pesticidi) zbog razlika u padalinama i sezonskom uzgoju usjeva. Neki ugljikovodici predstavljaju one iš enja koja su posebno problemati na. Tu se obi no ubrajaju kemikalije koje se koriste u kemijskom iš enju, o uvanju drva, u proizvodnji i popravcima automobila, zrakoplovne opreme, municije i elektri ne opreme. Te su tvari teže od vode te prodiru u zemlju. Kao i kod naftnih derivata, problemi nastaju uslijed kontakta s podzemnim vodama koje otapaju neke od spojeva u tim isparljivim tvarima. Ti spojevi se tada mogu kretati protokom podzemne vode. Tako er nepropisno odlaganje kemikalija koje imaju nisku topljivost u vodi i gusto u ve u od vode esto one iš uju tlo, a samim time i podzemne vode. Zbog svoje relativno visoke gusto e, imaju tendenciju kretanja prema dolje kroz tla i podzemne vode, ostavljaju i male koli ine duž migracijskog puta, sve dok ne dosegnu nepropusni sloj gdje se skupljaju u diskretnim bazenima. Tako er imaju tendenciju polaganog otapanja u podzemnim vodama, pružaju i dugoro ni izvor one iš enja. Topive anorganske tvari uništavaju ekosustav me utim odre eni broj organizama prisutnih u vodenom sustavu prilagodio se na kalcijev klorid, željezo, sumpor i karbonate [8]. U skupinu anorganskih one iš enja ubraja se i one iš enje radionuklidima. Sama voda nije radioaktivna, ali može sadržavati elemente koji to jesu. U slu aju kada do e do kontakta podzemne vode s razli itim prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim radioizotopima tada se smatra da je došlo do radiološkog

one iš enja. Izvorima takvog one iš enja smatra se blizina ležišta uranskih ruda, odlagalište nuklearnog otpada, nuklearna elektrana, talog od eksplozije atomske bombe i sl.. U vrlo rijetkim slu ajevima, bunarske vode mogu biti zaga ene radionuklidima i njihovim izotopima kao prirodnim zaga iva ima [6].

Osim navedenih tvari, kemijsko one iš enje mogu uzrokovati i teški metali.

### 3.3.1 Teški metali

Svi stabilni elementi u prirodi mogu se podijeliti u tri grupe [13]:

- esencijalne,
- neesencijalne i
- toksi ne.

Ova podjela se mora shvatiti uvjetnom budu i da i esencijalni elementi u pove anoj koncentraciji mogu biti toksi ni. Problem je još više izražen zbog injenice da je granica izme u esencijalnog i toksi nog vrlo mala uslijed ega isti element može istovremeno biti esencijalan i toksi an.

Najtoksi nijim zaga iva ima smatraju se soli teških metala koji u otopljenom obliku mogu dovesti do vrlo ozbiljnog zaga enja. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksi nosti prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Klasifikacija elemenata na temelju njihove toksi nosti [16]

GRUPA I			GRUPA II			GRUPA III	
Nekriti ni			Vrlo toksi ni i relativno podložni difuziji			Toksi ni, ali slabo topljivi ili vrlo rijetki	
Na	C	F	Be	As	Au	Ti	Ga
K	P	Li	Co	Se	Hg	Hf	La
Mg	Fe	Rb	Ni	Pd	Pb	Zr	Lu
Ca	S	Sr	Cu	Ag	Sb	W	Rh
H	Cl	Al	Zn	Cd	Bi	Nb	Ir
O	Br	Si	Sn	Pt	Cr	Ta	Ru
N						Re	Ba

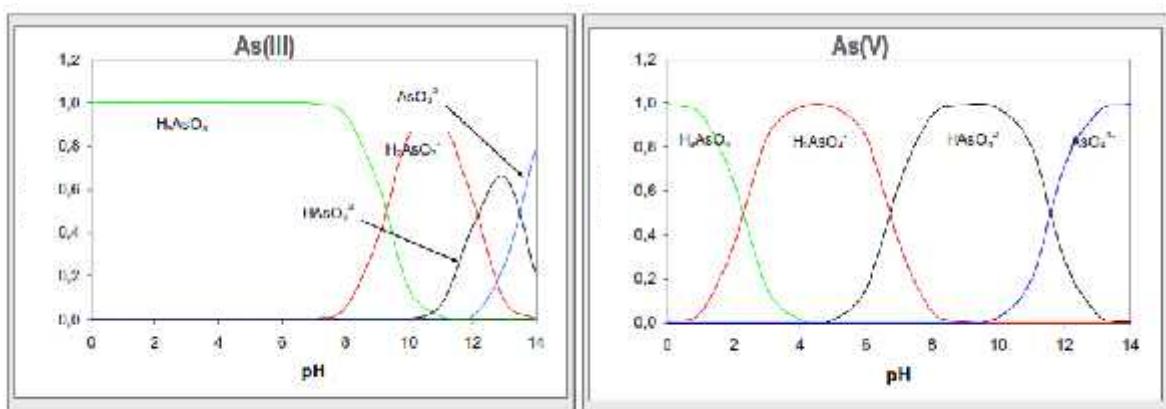
Pojam teških metala obuhva a prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Op enito, pod teškim metalima se podrazumijevaju svi metali ija je gusto a ve a od 5 g/cm<sup>3</sup>.

Još od trenutka nastanka svijeta u prirodi i okolišu su prisutni teški metali. Oni se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Teški metali se ne razgra uju, nego kruže u prirodi u razli itim oblicima [14]. Kakav e biti intenzitet kretanja teških metala u ekosustavu ovisi o niz imbenika, prvenstveno o klimatskim uvjetima, blizini izvora zaga enja i aktivnosti bioloških sustava. Tijekom godine intenzitet kruženja je neravnomjeran.

Teški metali svrstavaju se u grupu najopasnijih anorganskih zaga uju ih tvari zbog bionerazgradivosti i sklonosti bioakumulaciji i toksi nom efektu ak i pri niskim koncentracijama. Osim toga imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac [15].

Žive stanice ve inu polivalentnih metala prevode u kelatni oblik kojeg ugra uju u svoju biomasu mehanizmom aktivnog transporta. Aktivni transport ovisi o temperaturi i kisiku i mogu je samo u stanicama u kojima je neometan dotok kisika. Porastom temperature pove ava se i toksi nost. Tijekom mehanizma aktivnog transporta teški metali se vežu na amino, imino i SH - grupe koje su aktivni centri velikog broja enzima. Teški metali mogu djelovati i na na in da se ponašaju kao antimetaboliti. Isto tako mogu djelovati na na in da blokiraju centre za vezanje fosfata ili nitrata. Osim toga mogu se ugraditi u stani nu membranu i smanjiti njenu permeabilnost. Neki teški metali mogu strukturno ili elektrokemijski zamijeniti esencijalne metale u stanici i na taj na in narušiti stani nu strukturu.

Poznato je da svi teški metali ne djeluju na isti na in i prema istom mehanizmu te da njihova toksi nost ovisi o nekoliko parametara poput koncentracije, ionskog oblika teških metala, temperaturi, koncentraciji ostalih tvari s kojima su u kontaktu i sl. Na slici 4 prikazana je molarna frakcija razli itih oblika iona arsena ovisno o pH pri 25 °C.



Slika 4. Molarna frakcija razli itih oblika iona arsena ovisno o pH pri 25 °C [17]

Teški metali koje su otopljeni u vodi nalaze se u ionskom obliku te se ne mogu biološki razgraditi, ali se mogu bioakumulirati. Ispuštanjem velikih koli ina teških metala u vodu stvara ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme [18].

Postoje dva izvora teških metala u otpadnim vodama [14]. :

- prirodni i
- antropogeni.

Pod prirodne izvore spadaju vulkanske aktivnosti, erozija tla te urbano otjecanje vode i estice aerosola. Najve i štetni utjecaj na klimu, okoliš i zdravlje ljudi ima vulkanska aktivnost. Vulkanke aktivnosti ispuštaju metale kao što su aluminij, živa, arsen, olovo, magnezij, bakar i mnoge druge. Erozija tla posebno utje e na kvalitetu vode budu i da teški metali koji se nalaze u sedimentima tijekom oborina prelaze u vodu. Voda koja sadrži agrokemikalije s metalima prenosi metale iz sedimenata u tlo, a može potaknuti i eroziju. U nekim slu ajevima, za vrijeme oborina, neki otpadni teški metali ispiru se u loše sustave odvodnje, a zatim i u obližnje rijeke.

Pod antropogeni ili ljudski faktor ulazi postupak obrade metala, galvanizacija, tekstilna industrija, rudarske djelatnosti itd. Završna obrada metala i galvanizacija uklju uje nanošenje tankih zaštitnih slojeva na ve pripredljene površine metala. Tijekom ovog procesa obavlja se ispiranje proizvoda te otpadna voda nakon ispiranja sadrži teške metale. Tako er i rudarske aktivnosti mogu ispuštati otrovne tvari u okoliš. Najve i izvori one iš enja okoliša teškim metalima smatraju se ruderstvo i taljenje metala. Velike koli ine toksi nih metala u vodama, usjevu i tlu upravo se pokazala u sredinama gdje se odvijaju takve djelatnosti. Tekstilna industrija je tako er izvor zaga enja teškim metalima, ali u manjoj mjeri. Jedan od glavnih procesa u takvim industrijama je proces bojanja, iz kojeg najviše potje u spomenuti metali. U nuklearnim elektranama koriste se jako velike koli ine vode za rad, a nakon završetka rada sva otpadna voda koja sadrži teške metale [14].

Teški metali koji se naj eš e nalaze u otpadnim vodama uklju uju arsen (As), oovo (Pb), živu (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu) i nikal (Ni) [18].

## **ARSEN**

Arsen kako ga se još esto naziva i tih ubojica spada u mikroelemente te je jedan od najja ih otrova. U prirodi je arsen vrlo raširen iako se u Zemljinoj kori nalazi u jako malom postotku oko 0,0002 % (najviše u stijenama, oko 99 %) te se zbog njegove rasprostranjenosti može na i skoro u svakoj državi, a negdje i u ve im postotcima [19].

Toksi nost arsena poznata je ve desetlje ima, a dokazana je i njegova kancerogenost. Do one iš enosti arsenom dolazi najviše zbog ve eg razvoja industrije i poljoprivrede, te zbog porasta stanovništva. U biosferu dolazi iz antropogenih izvora poput rafinerija i talionica.

Kako su sve u estalija istraživanja o one iš enosti arsena tako je dokazano da su najviše koncentracije arsena u vodi za pi e [20]. Razlog tome je što se arsen osloba a iz stijena uslijed procesa trošenja i mikrobiološke aktivnosti te se procje uje vodom u podzemlje. U zemlji je vrlo mobilan što mu olakšava prodor u podzemne vode. U podru jima gdje postoji sulfidna mineralizacija može biti zabilježeno zaga enje arsenom zbog toga što sulfidni minerali mogu sadržavati visoke koncentracije arsena koji se uslijed oksidacije osloba a u okoliš [21].

U nekim dijelovima svijeta u podzemnim vodama na ene su koncentracije arsena koje prelaze maksimalno dozvoljene. Zemlje jugoisto ne Azije imaju najviše zabilježene koncentracije arsena u vodi i to u koncentracijama od 400 do 3400 µg/l [20]. Hrvatska tako er ima povišene koncentracije arsena u vodi, a to pokazuje istraživanje koje se provodilo po etkom 2000. godine, a analizirani su uzorci vode iz isto ne Hrvatske [22].

Toksi nost arsena ovisi o njegovom obliku. Najve u toksi nost pokazali su As(V) i As(III). Oblik arsena As(V) je topiv u vodi i izrazito toksi an. U organizam ulazi udisanjem i apsorpcijom kroz kožu. Iako njegov mehanizam djelovanja nije u potpunosti poznat zna se da se pove ava njegova koncentracija u krvi, urinu, noktima i kosi, ali i da se širi na plu a, bubrege, jetra i ostale unutrašnje organe. Osim toga inaktivira enzime, ometa popravak DNK enzima, izaziva ishemiju srca, hipertenziju, periferna vaskularna oboljenja, ali i karcinom kože, plu a i unutarnjih organa [20].

Arsen može postojati i u obliku organskih spojeva. U navedenom obliku taloži se u morskim rakovima, školjkama i ribama. U ovom obliku arsen nije toliko štetan za ljude jer se brzo izlu uje iz organizma [20].

## **ŽIVA**

Živa se smatra najtoksi nijim teškim metalom. Široko je rasprostranjena, a u okoliš može dospjeti putem antropogenih i prirodnih izvora.

Živa se može naći u hidrosferi, atmosferi, litosferi i biosferi, a nalazi se u tri kemijska oblika, a to su elementarna, organska i anorganska živa. U sedimentima se najčešće nalazi kao elementarna živa, a u moru dolazi u obliku organskih spojeva. Jedan od najopasnijih metala u ljudskoj prehrani upravo je živa [14].

Prirodni izvori su erozija tla i erupcije vulkana, a antropogeni primarno sagorijevanje fosilnih goriva, taljenje ruda i spalionice otpada. Smatra se da je sadržaj žive u biosferi u posljednjih 100 godina porastao tri puta što je posljedica korištenja žive u brojnim industrijskim granama [22].

Razine žive u podzemnim i površinskim vodama najčešće iznosi  $0,5 \mu\text{g/l}$  iako lokalne mineralne naslage mogu stvarati više razine žive u podzemnim vodama. Agencija za zaštitu pitke vode [23] primjetila je povećanje žive na otoku Izu Oshima (Japan) i to do  $5,5 \mu\text{g/l}$  u vrijeme pojamne vulkanske aktivnosti [23].

Općenito se može reći da je kruženje žive u okolišu kroz atmosferu, vodu i tlo. U prirodi se ne razgradiju niti jednim poznatim biološkim procesom, te zbog toga ulaskom u okoliš postaje njen neraskidivi dio djelujući negativno na sve sastavnice okoliša.

Živa je u atmosferi prisutna u svom plinovitom obliku. Utjecajem sunčevog zračenja i zbog prisustva različitih spojeva u atmosferi, živa u vodu i tlu dospijeva kao  $\text{Hg}^{2+}$ . U vodi živa dijelom prelazi u netopivu živinu sulfid, a dijelom u  $\text{Hg-CH}_3^+$  koji je najtoksi niji oblik žive.

Živa se iz tla isparavanjem vraća u atmosferu u elementarnom obliku. Živa se prilikom isparavanja veže sesticama koje su prisutne u atmosferi (vodenom parom, prašinom i sl.) i pada na površinu zemlje gdje se taloži u tlu ili ulazi u vodu. Uslijed procesa isparavanja živa vrlo lako može ući u respiratorni trakt stoga je ovaj način i najčešći i na ulaska u ljudski organizam [22].

Najčešći izvori žive mogu biti lijekovi, pesticidi, one iščekivači voda, baterije, cjepiva, zapaljeni građevinski materijali i ostalo. Anorganska živa slabo se apsorbira (<10% unesene žive) kroz probavni sustav ovjeka. Živine se pare apsorbiraju u plućima, a metil-živa gotovo se potpuno (>90%) apsorbira nakon unosa u probavni trakt.

Nakon što živa uđe u organizam najviše se taloži u jetri, slezeni i bubrezima, a manje u mozgu [24]. Osim toga blokira rad enzima, oštete uje staniće membrane, ima negativno djelovanje na sintezu proteina, a samim time i na DNK. Neki od simptoma koji mogu nastati nakon trovanja živom su mentalne promjene, stomatitis i gingivitis, te spontani tremor i nedostatci u psihomotornoj i inkovitosti [25].

Organski oblici žive lako ulaze u vodene organizme (ribi i beskrilješnjake). Na toksičnost kod ove vrste organizama znatno utječe kiselost vode, sadržaj otopljenog kisika kao i tvrdo i vode [22].

## **OLOVO**

Olovo se u tlu nalazi u prosjeku od  $0,1\text{-}20 \text{ mg/kg}$  i to u obliku sulfata, sulfida i karbonata. Budući da je olovo vrlo malo iz prirodnih izvora jasni pokazatelj visoke koncentracije olova u ekosustavu je njegovo porijeklo iz antropogenih izvora. Najčešći antropogeni izvori su: ispušni plinovi automobila, umjetna gnojiva, pesticidi, požari na odlagalištima otpada, izgaranje fosilnih goriva i sl.

Olovo ima mogućnost akumuliranja na površini tla i sedimentu pri čemu dugo ostaje biodostupno međutim ne pokazuje sposobnost bioakumuliranja.

Biljke mogu apsorbirati samo male koncentracije olova iz tla što prvenstveno ovisi o koncentraciji u tlu, pH-vrijednosti tla, sadržaju organskih tvari i sl. [22].

Naj eš e se unosi u ljudski organizam putem hrane i vode, te putem zraka. Oovo se može prenijeti s majke na dijete u maternici ili putem maj inog mlijeka. Prvo se u ljudskom tijelu akumulira u koštano tkivo, a zatim se postupno otpušta nazad u krvotok [14].

Danas se ljudi vrlo malo izlažu olovu, zbog toga što su uvedene razne zakonske regulative te se sve eš e uklanja oovo iz boja i igra aka. Me utim utvr eno je da se izloženost olovom naj eš e doga a prilikom renoviranja stana ili ku e jer se oovo krije u bojama starije proizvodnje. Tako er se oovo vrlo esto može na i u povr u koje se kupuje u supermarketima [24]. Trovanje olovom može uzrokovati paralizu i bol u ekstremitetima. Tako er može do i do nesanice, umora, glavobolje, te ošte enja jetre, bubrege i funkcije mozga [25].

### **KADMIJ**

Kadmij nema esencijalne biološke funkcije, ali je bez obzira na to prona en u više od 1000 vrsta flore i faune. On je najopasniji teški metal u zemljisu i životnoj sredini. Kadmij se u okolišu naj eš e javlja kao posljedica vulkanskih emisija i trošenja stijena.

Kadmij je prisutan u tlu kao njegov prirodni sastojak i njegov sadržaj iznosi 0,1-1,0 mg/kg zemljista. Bez obzira na relativno nizak sadržaj kadmija u tlu, kadmij pokazuje veliku sklonost nakupljanju kao i veliku mobilnost. Zbog toga je daleko pristupa niji biljkama u odnosu na druge teške metale. Osim toga vrlo lako ulazi u hranidbeni lanac [22].

Kadmij i njegovi spojevi su relativno topivi u vodi. Naj eš e se unosi putem hrane oko 90 %, dok se oko 10 % izloženost javlja zbog udisanja [14].

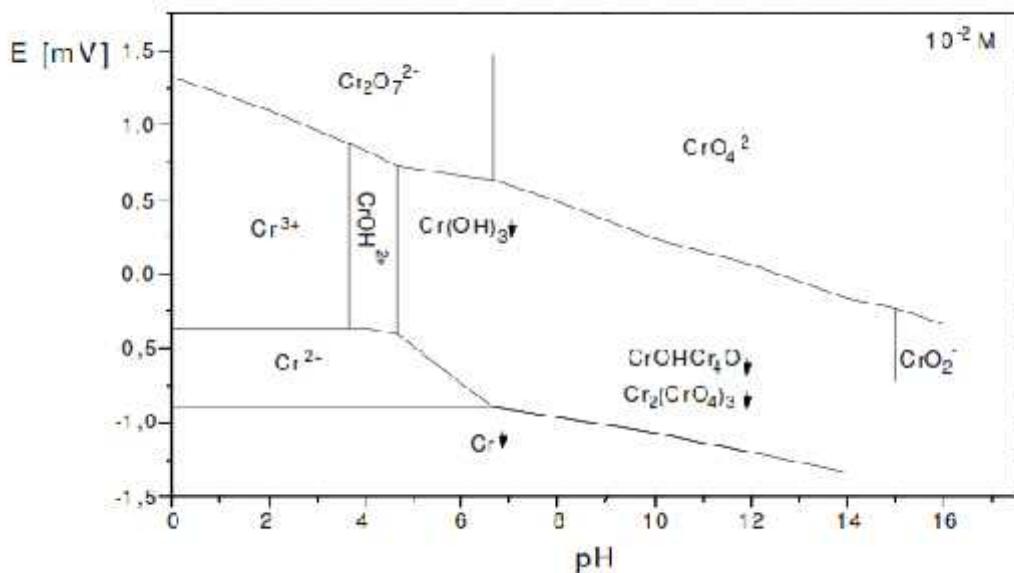
Kadmij u organizmu pokazuje sposobnost zamjene sa cinkom, kalcijem i kalijem te ga je teško ukloniti. Zadržava se u bubrežima i jetri i do 40 godina, te u kostima.

Osim toga, izaziva veliki problem u slu aju kada do e u vodu budu i da je vrijeme zadržavanja u jezerskoj vodi od 1 do 2 dana. Tako er se dugo zadržava u zraku, u prosjeku 20-30 dana.

### **KROM**

U prirodi se naj eš e pojavljuje u tri oksidacijska stupnja i to kao: elementarni metalni krom, trovaljni i šesterovalentni. U prirodnim vodama se krom naj eš e susre e s trovalentnim i šesterovalentnim nabojem iako naboj kroma ovisi o pH vrijednosti vode (slika 5). U trovalentnom obliku je sastavni dio zemljine kore [27]. Prosje na koncentraciju kroma u litosferi je oko 100 mg/kg, a u pedosferi 100-300 mg/kg. Koli ine kroma u tlu ovise o geografskog podru ju i stupnju kontaminacije iz antropogenih izvora. Glavni izvori antropogenog kroma su metalurška proizvodnja, proizvodnja cementa, papira, ali i sagorijevanje fosilnih goriva [22].

Trovalentni krom potreban je za normalno funkcioniranje živih organizama i nije toksi an. Šesterovalentni krom je najreaktivnije stanje kroma, izrazito toksi no. Ulaskom u organizam, u dodiru sa stanicom kromov ion lako prolazi membranu i tako ulazi u stanicu. Tada se reducira u trovalentni krom koji ina e ne ulazi u stanicu te se spaja na proteine. U stanci može uzrokovati ošte enja DNA, mutacije i sl. Nakon nikla krom je najja i alergen me u metalima i kod nekih ljudi može i nakon kratkog kontakta s kožom izazvati snažne alergijske reakcije. Krom se akumulira u svim tkivima u organizmu, ali vrijeme njegova zadržavanja nije dugo. Bubrezi izlu uju oko 60 % unesene doze kroma u prvi 8 sati. Op enito se procjenjuje da se oko 80 % kroma izlu uju bubrezi, dok manji dio izlu uju znoj i žu [28, 29].



Slika 5. Oksidacijska stanja kroma ovisno o pH [26]

## **BAKAR**

Bakar je vrlo važan za neke vodene organizme jer je prisutan u stanicama rakova, ali i hemoglobinu ljudi. Međutim ako je prisutan u otpadnim vodama u povećanim koncentracijama smatra se jednim od najopasnijih zagađivača. U vode obično dolazi zbog kontakta s mineralima koji sadrže bakar ili otpadnim tvarima iz proizvodnje bakra. To je uzrok pojave bakra u vodama korozija na cjevovodima ili je namjerno dodan radi kontrole rasta algi.

## **NIKAL**

Nikal je u prirodi vrlo esto prisutan iz antropogenih izvora poput fine prašine kao posljedica abrazije metala na vozilima i korištenja benzina koji sadrži nikal. Osim toga prisutan je u okolišu posebno u dimu cigareta [30, 31]. U okolini nikal dolazi još i iz metalurške industrije, od izgaranja fosilnih goriva, kao i odlaganja i spaljivanja otpada. Koncentracija nikla veća od  $15 \text{ mg/cm}^3$  toksična je za ljudski organizam [29]. Ljudska djelatnost nije jedini izvor nikla, on se prirodno nalazi u Zemljinoj kori, te u atmosferu i na površinu može doći uslijed erupcija vulkana ili erozijom stijena. Stoga ga se nalazi i u nezagađenim tlima, a prenosi se i nezagađenim vodenim tokovima.

Nikal ulazi u ljudski organizam u obliku topljivih i netopljivih soli. Topljive soli se direktno apsorbiraju dok netopljive soli stanice fagocitiraju što može djelovati kancerogeno. Topljive soli se apsorbiraju kroz probavni trakt i to uglavnom iz vode ili hrane. Topljivi nikal koji dospije u krvotok može se akumulirati u bubrezima, a dio izlazi u urinu. U općoj populaciji najčešći su problemi s kožom; alergije i dermatitis [31].

Teški metali bez obzira na njihov izvor, u atmosferi, vodi i zraku prisutni su u razliitim koncentracijama. Tako da, njihov negativni utjecaj na floru i faunu je različit ovisno o načinu njihovog ulaska u žive organizme, njihovoj koncentraciji, mehanizmu djelovanja i sl. S obzirom na navedeno propisane su maksimalne dozvoljene koncentracije teških metala u vodi za piće [32]. U tablici 4 prikazane su maksimalno dopuštene koncentracije

nekih teških metala u vodi za ljudsku potrošnju propisane Svjetskom zdravstvenom organizacijom, Agencijom za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država, Europskom komisijom i Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu voenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe.

Tablica 4. Maksimalno dopuštene koncentracije nekih teških metala u vodi za ljudsku potrošnju i njihov negativan utjecaj na organizam [33]

TEŠKI METAL	Standardi za vodu za ljudsku potrošnju, mg/l				UTJECAJ NA ZDRAVLJE
	EU	WHO	US EPA	HR	
Bakar	0,1-3	2	1	0,002	Nadražaj oiju, nosa i usta,, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega, smrt
Kadmij	0,005	0,003	0,05	0,005	Utjecaj na dišni sustav, povraćanje, gubitak težine, smrt
Olovo	0,05	0,01	0,015	0,01	Anemija, gubitak apetita, sterilnost, oštećenje živčanog sustava
Krom	0,05	0,05	0,1	0,05	Alergija, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega, smrt
Živa	0,001	0,001	0,002	0,001	Oštećenje pluća, bubrega, depresija, utjecaj na razvoj ploda, nadraženost nosa i usta
Nikal	0,2	0,07	0,07	0,02	Alergija, bronhitis, utjecaj na imunološki i živčani sustav
Arsen	0,01	0,05	0,05	0,01	Utjecaj na kožu, probavni i živčani sustav, smanjenje proizvodnje crvenih krvnih stanica

EU –Evropska komisija, WHO – Svjetska zdravstvena organizacija, US EPA – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država, HR - Hrvatska

## 4. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA

### KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Koagulacija i flokulacija su bitan dio obrade kako pitke tako i otpadne vode. Ovim postupcima se iz vode izdvajaju estice u stanju suspenzije kada je brzina njihovog prirodnog taloženja toliko mala da se ne može osigurati efikasno razbistiranje vode. Iako se u na elu koagulacija i flokulacija koriste za uklanjanje glina, boje, organskih estica i uginulih organizama, vrlo su efikasne za uklanjanje teških metala.

Sva navedena one iš enja u vodi zajedno s vodom ine nestabilnu koloidnu suspenziju, koju je potrebno destabilizirati što se postiže smanjenjem prelekrostatskog odbijanje izme u estica [34]. Dodatkom koagulanata u vodu poti e se koloidni materijal u vodi da se poveže u aggregate. Na taj na in se dobiva efikasan granulometrijski sastav i potrebna brzina taloženja što rezultira sedimentacijom. Naj eš i koagulanti koji se koriste u uobi ajenim postupcima pro iš avanja otpadnih voda su aluminij, željezov(II)sulfat i željezov(III)klorid. Dodatkom ovih koagulanata dolazi do uklanjanja estica i ne isto a iz otpadnih voda neutralizacijom naboja estica i hvatanjem ne isto a u formiranom amorfnom talogu metalnog hidroksida [14].

Može se dogodit da pahuljica formirana od nekoliko koloida ipak ne bude dovoljno velika da bi se mogla istaložiti, odnosno da bi se taloženje odvilo željenom brzinom. Stoga se provodi postupak flokulacije, odnosno dodatka odgovaraju ih sredstava, flokulanta koji e koagulirane estice privu i u „mrežu“ odnosno vezati u krupne aglomerate koji e dovesti do taloženja. Flokulanti su uglavnom razli ite vrste kvarca, aktivni ugljen, glina ili razli iti polimeri. Vrijeme koje je potrebno za flokulaciju uglavnom ovisi o kvaliteti vode, temperaturi, pH te sadržaju koloidnih estica. Op enito po ranijim iskustvima može se re i da se vrijeme potrebno za koagulaciju mjeri u sekundama, dok za flokulaciju u minutama [34]. U tablici 5 prikazana je razlika izme u koaugulacije i flokulacije.

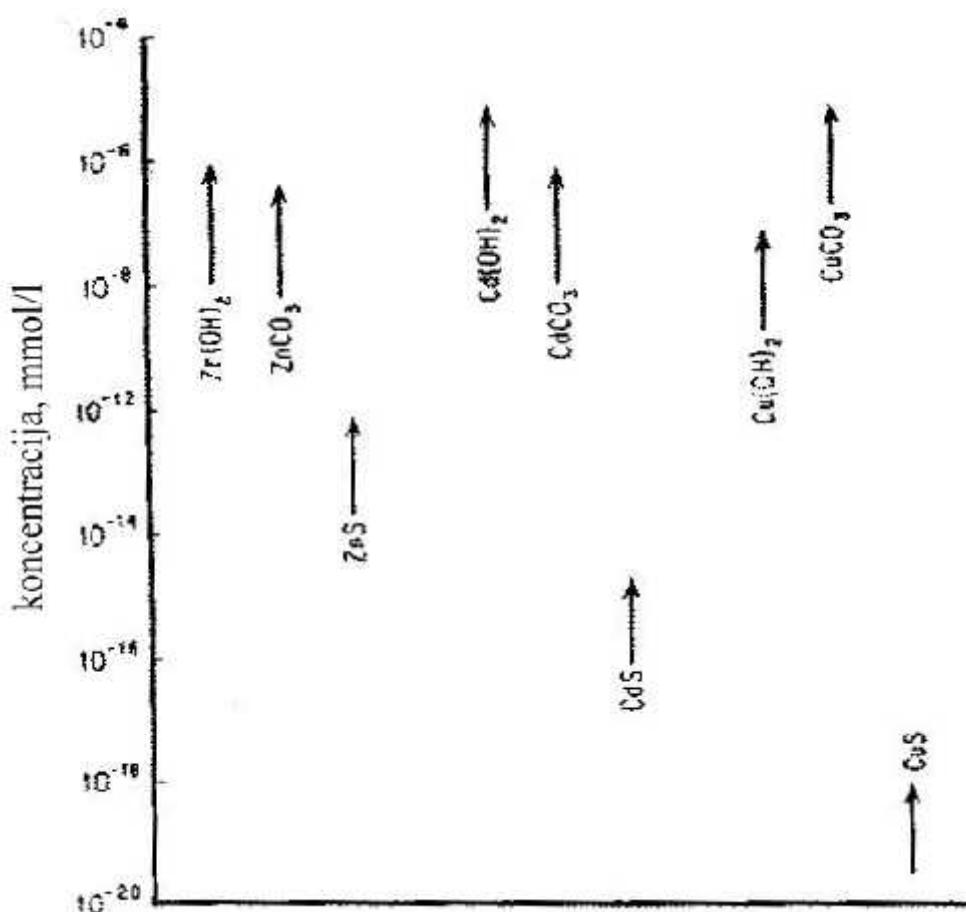
Tablica 5. Razlika izme u koaugulacije i flokulacije [35]

UVJETI	KOAGULACIJA	FLOKULACIJA
Priroda vrstih estica	Brojne sitne estice	Krupne estice
Vrsta sredstva za koagulaciju/flotaciju	Nabijene estice male molarne mase	estice velike molarne mase
Dodatni uvjeti	Brzo miješanje	Sporo miješanje
Brzina procesa	Sekunde	Minute

Postupcima koagulacije i flokulacije može se pro iš avati otpadna voda s anorganskim one iš enjima, odnosno koncentracijom teških metala manjom od 100 mg/l ili ve om od 1000 mg/l. Smatra se da pH mora biti u rasponu od 11,0 do 11,5 kako bi došlo do u inkovitijeg poboljšanja uklanjanja teških metala ovim procesima [14].

## KEMIJSKO TALOŽENJE

Kemijsko taloženje je najkorišteniji i najuinkovitiji proces uklanjanja teških metala. Ovaj postupak je jednostavan i jeftin. Talogenje se provodi dodatkom kemijskih sredstava. Međutim, ponekad je moguće talogenje u obliku karbonata, fosfata i sulfida. Uspješnost talogenja prvenstveno ovisi o odabiru sredstva za talogenje, zatim o temperaturi, ali i stabilnosti (toplivosti) nastalog taloga. Na slici 6 prikazana je usporedba topivosti različitih vrsta taloga teških metala.



Slika 6. Usporedba topivosti različitih vrsta taloga teških metala [35]

Takođe je bitno spomenuti i valenciju metalnog iona koji se nalazi u vodi. Valencija iona znatno utječe na talogenje, odnosno otapanje nastalog taloga. Talogenje iona kroma znatno ovisi o navedenoj injenici. Naime, šestovalentni oblik kroma  $CrO_4^{2-}$  znatno je topljiviji od trovalentnog kroma  $Cr^{3+}$ . Prilikom primjene kemijskog talogenja posebnu pažnju treba обратити i na zeta potencijal koloidnog precipitata. Osim toga, od iznimne važnosti za proces talogenja je i pH vrijednost vode. Mnoga istraživanja su pokazala da se različiti ioni talože, ali i stvoreni talozi otapaju kod različitih pH vrijednosti [35].

Nakon provedenog talogenja, nastali talog se iz vode uklanja sedimentacijom ili filtracijom. Iako se proces kemijskog talogenja dosta koristi ima nekoliko nedostataka. Nedostatci se prvenstveno odnose na primjenu velike količine drugih kemikalija kako bi se smanjila količina metala na prihvatljivu razinu za ispuštanje što ujedno dovodi do stvaranja velikih količina mulja [14].

## **FLOTACIJA**

Danas se takođe vrlo često flotacija koristi za obradu otpadnih voda i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Flotacija je odvajanje suspendiranih tvari krutih i kapljivih podizanjem (uz pomoć finih mjeđuri) na površinu. Ovaj postupak pogodan je za specifične lakše tvari.

Isplivavanje može biti prirodno zbog razlike u gustoći i za krute estice koje imaju manju gustoću u odtekunine, ili prisilno upotrebo raspršenog zraka na koji se vežu estice koje imaju gustoću u veću od estica vode. Flotacija je ekonomski najprihvatljivija [34].

## **IONSKA IZMJENA**

Ionskom izmjenom uklanjuju se neželjeni ioni uz vode i prenose na vrsti materijal, ionski izmjenjivači koji ih vežu na sebe i istovremeno u vodu otpušta jednak broj poželjnih iona koji su „uskladišteni“ u strukturi ionskog izmjenjivača. Tipični ionski izmjenjivači su u obliku kuglica promjera od 0,33 do 0,8 mm [35]. Osim toga se može reći da su ionski izmjenjivači i netopive visokomolekularne tvari koje na sebi imaju pozitivne i negativne naboje [11].

Izmjenjivači se sastoje od kovalentno vezane rešetke na kojoj su takođe kovalentno vezane aktivne grupe. Tijekom ionske izmjene aktivne grupe disociraju, postaju električno nabijene i na njima se odvija izmjenica iona. Kod kiselih aktivnih grupa naboja rešetke je negativan, a kod bazi nih pozitivan. Odnosno prema vrsti iona vezanih na aktivne grupe ionski izmjenjivači dijele se na kationske i anionske. Prema stupnju disocijacije aktivnih grupa kationski izmjenjivači se dijele na jako i slabo kisele, a anionski na jako i slabo bazne [36]. U tablici 6 prikazani su ionski izmjenjivači i njihove aktivne grupe.

Tablica 6. Ionski izmjenjivači i njihove aktivne grupe [36]

VRSTA IZMJENJIVAČA	AKTIVNA GRUPA
Slabo bazni	$-\text{NH}_3^+$ , $-\text{NH}_2\text{CH}_3^+$ , $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$
Jako bazni	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$
Slabo kiseli	$-\text{COO}^-$
Jako kiseli	$-\text{SO}_3^-$

Iako se primarno ionski izmjenjivači koriste za omekšavanje, odnosno uklanjanje kalcija iz tvrde vode vrlo uspješno se mogu koristiti i za uklanjanje iona teških metala.

Primjena ionske izmjene je vrlo raširena i smatra se jednom od najčešćih metoda koje se primjenjuju u postupcima obrade vode zbog svoje velike efikasnosti, jednostavnosti i brzine postupka, ali i ekonomske prihvatljivosti.

## **ELEKTROKEMIJSKE METODE**

Uklanjanje teških metala iz vode primjenom elektrokemijskih metoda podrazumijeva primjenu električne energije pri čemu se metalni ioni prisutni u vodi prevode u elementarno stanje. Budući da se za ovaj proces koristi velika količina električne energije ove metode su dosta neekonomične i njihova primjena u praksi nije estabilna. U slučajevima kada se koriste najčešće se primjenjuje elektrodijaliza. Elektrodijaliza je ujedno i

membranski proces. Provodi se na na in da se u otopine koje su odijeljene membrano postavljaju elektrode radi stvaranja elektri nog polja, odnosno pokretne sile. Ovaj proces se primarno primjenjuje za desalinizaciju vode iako se pokazao vrlo efikasnim za uklanjanje teških metala posebno kroma. Uspješnost postupka ovisi o nekoliko imbenika kao što su: koli ina elektri ne struje, propusnost membrane, temperaturi vode, prethodnoj obradi vode, ali i o broju jedinica za elektrodijalizu [11].

### **ADSORPCIJA**

Adsorpcija je jedna od najekonomi nijih, naj eš e primjenjivih, ali i najistraženijih metoda za uklanjanje teških metala iz vode. Primarno se primjenjuje za pro iš avanje otpadnih voda radi uklanjanja teških metala, ali i nekih drugih zaga enja poput boja, fenola, organskih kiselina i sl. [37].

Sama adsorpcija bazira se na sposobnosti krutih tvari, adsorbensa da na svojoj površini vežu ione iz otopine. Prilikom odabira ove metode kao metode za uklanjanje teških metala iz otpadne vode treba uzeti u obzir efikasnost adsorpcije. Efikasnost ovog procesa ovisi o odabiru adsorbensa, ali i nekim njegovim svojstvima poput specifi ne površine i volumena pora. Tako er treba uzeti u obzir afinitet adsorbensa prema pojedinom teškom metalu, masu adsorbensa, koncentraciju iona teških metala u vodi, volumen vode koji se obra uje, ali i temperaturu i pH vrijednost vode.

Naj eš e se kao adsorbens koristi aktivni ugljen zbog svoje velike specifi ne površine ( $500\text{-}2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Naj eš i oblici aktivnog ugljena su: granulirani, praškasti i vlaknasti. Praškasti oblik je ujedno i naj eš e primjenjivan jer ima fine estice veli ine od oko  $44 \mu\text{m}$ , što omogu uje brzu adsorpciju [38, 39]. Sama adsorpcija se odvija na na in da dolazi do vezanja (fizikalnog ili kemijskog) teških metala na površinu adsorbensa. Tijekom vezenja mora do i do otpuštanja pojedinih iona s površine adsorbensa. Otpuštanje se odvija na tzv. aktivnim grupama adsorbensa. Gotovo sve grupe poznate u organskoj kemiji mogu se pojaviti na površini aktivnog ugljena emu se tako er pripisuje velika adsorpcijska mo ovog adsorbensa. Bez obzira na velik broj pozitivnih svojstava aktivnog ugljena nastoje se prona i drugi alternativni adsorbensi. Razlog tome je vrlo visoka cijena ovog adsorbensa. Stoga se kad je god mogu e aktivni ugljen nastoji zamijeniti s drugim jeftinijim adsorbensima. Tako se esto kao prirodni adsorbens koriste razli iti zeoliti. Osim toga, tendencija je što više istražiti, ali i primjeniti neke otpadne produkte razli itih grana industrije kao potencijalne jeftine adsorbense. Tako se u novije vrijeme dosta istražuju otpaci vo a (peteljke, koštice, kora agruma, ljske orašastih plodova i sl.), otpad prehrambene industrije (otpad nastao pri preradi vo a i povr a, žitarica, prerade mesa i sl.), otpad drvne industrije (kora, piljevina, iglice i liš e razli itih vrsta drve a), ali i otpad iz metalurške industrije [40-42].

Budu i da sve metode za uklanjanje teških metala iz vode imaju i prednosti i nedostatke (tablica 7) potrebno je pri odabiru adekvatne metode dobro poznavanje svake od njih kao i poznavanje primjesa koje se nastoje ukloniti iz vode.

Tablica 7. Prednosti i nedostaci nekih metoda za uklanjanje teških metala iz vode [43]

METODA	PREDNOST	NEDOSTATAK
Koagulacija/flokulacija	Primjena za prošavljavanje otopina s visokom koncentracijom metalnih iona	-Proizvodnja velike količine vlažnog mulja (i do 50%) -Nemoguće potpuno uklanjanje olova, samo do koncentracije 0,1-3 mg/l -Obavezno prevezanje Cr <sup>6+</sup> u Cr <sup>3+</sup> -Smanjena uinkovitost uklanjanja organometalnih komponenata
Ionska izmjena	Pojedino izdvajanje metalnih iona  Visok stupanj prošavljavanja  Jednostavna regeneracija	-Smanjena uinkovitost uklanjanja metalnih iona iz otopina s visokom koncentracijom -Potrebno prethodno uklanjanje suspendiranih estica i oksidacijskih sredstava -Visoka cijena
Adsorpcija	Moguće uklanjanje i organskih tvari iz otopina	-Otopine i aktivni ugljik potrebno je držati u kontaktu i do nekoliko sati -Gubitak oko 10 % na regeneraciju aktivnog ugljika pirolizom -Visoka cijena aktivnog ugljika
Membransko izdvajanje	Primjena za prošavljavanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Nepovoljno za prošavljavanje otopina s niskom koncentracijom metalnih iona -Potrebna prethodna filtracija suspendiranih estica radi zaštite membrane -Ograničen protok na 1-10 l/m <sup>2</sup> /h
Elektrokemijske metode	Primjena za prošavljavanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Visoka cijena uređaja -Niska uinkovitost za razrijetene otopine -Ograničen protok na 0,2 m <sup>3</sup> /h

## **5. ZAKLJUČAK**

Na osnovi proučavanja problematike teških metala u vodi zaključeno je sljedeće:

- Vrlo je važno vodu profiliti prije upotrebe ili ispuštanja u vodene sustave.
- Jedno od najvećih problema voda upravo su teški metala.
- Teški metali ulaskom u ekosustave u njima kruže i vrlo se lako akumuliraju. Izazivaju velik broj oboljenja, a neki od njih su kancerogeni, mutageni pa i smrtonosni.
- Za uklanjanje teških metala iz voda mogu se primijeniti različite metode.
- Najčešće korištene metode za uklanjanje teških metala su: koagulacija i flokulacija, kemijsko taloženje, flotacija, ionska izmjena, elektrokemijske metode i adsorpcija.
- Odabir najprikladnije metode ovisi o parametrima, kao što su pH i temperatura vode, vrsta metala koji se uklanja i njegova početna koncentracija.

## 6. LITERATURA

- [1] A. Rastovan - Mio , Uvod u ekologiju, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [2] <https://hr.orgthink.com/22033-what-is-the-hydrological-cycle-30> (24. 3. 2020.)
- [3] V. B. Rukavina, D. Damjanovi , Tehnologija vode i tehnologija napojne vode, Savez energetika Srbije, Beograd, 1984.
- [4] G. Guli , Priprema vode, Izdavačko-štamparsko poduzeće Minerva, Subotica, 1969.
- [5] [www.zzzpgz.hr/nzl/92/vodoopskrba.htm](http://www.zzzpgz.hr/nzl/92/vodoopskrba.htm) (27. 3. 2020.)
- [6] K. Havidi , Utjecaj kemijske regeneracije na razgradnju diklofenaka UV/TiO<sub>2</sub> procesom, završni rad, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [7] N. Črnec, One is enje i zaštita voda, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2018.
- [8] N. P. Chermisoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [9] D. Mayer, Voda od nastanka do upotrebe, Prosvjeta, Zagreb, 2004.
- [10] Z. Jurac, Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
- [11] B. Tušar, Pro isavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.
- [12] [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf) (27. 3. 2020.)
- [13] G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg, Handbook of Toxicology of Metals, European Environment Agency, Copenhagen, 2005.
- [14] K. Andlar, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, diplomski rad, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [15] S. Sharma, Heavy Metals in Water, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [16] M. Šarić, One is enja u okolišu-ocjena izloženosti i zdravstveni rizici, Medicina rada i okoliša, Medicinska naklada, Zagreb, 2002.
- [17] [http://www.jweent.net/article\\_24246.html](http://www.jweent.net/article_24246.html) (17. 3. 2020.)
- [18] V. J. Inglezakis, S. G. Poulopoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [19] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/index.html#OPCENITO> (12. 3. 2020.)
- [20] M. Habuda-Stanić, K. Kuleš, Arsen u vodi za piće, Kemija u industriji, 51 (2020) 7–8, 337–342.
- [21] R. Vasiljević, Arsen u podzemnoj vodi iz prirodnih izvora, Hrvatske vode, 18(2010), 297–304.
- [22] A. Čozić, I. Hodžić, Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac, Centar za ekologiju, 2016.
- [23] Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization 2005.
- [24] <https://biorezonanca-homeopatija.com/teski-metali/> (14.03.2020.)
- [25] <http://www.proimmun.hr/index.php/component/k2/item/38-teski-metali> (12.03.2020.)
- [26] J. Kota, Z. Stasicka, Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, Environmental Pollution, 3(2000) 107, 263–283.
- [27] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1995.
- [28] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, Universitet of Michigan, Dearborn 1991.
- [29] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi's experimental design methodology, Chemical Engineering Journal, 140 (2008), 136–144.

- [30] Z. Zeledon-Toruno, C. Lao-Luque, M. Sole-Sardans, Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80 (2005), 649-656.
- [31] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, Universitet of Michigan, Dearborn 1991.
- [32] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te na inu vo enja registra pravnih osoba koje obavljuju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/2017.
- [33] A. B. uki , Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizikalnu kemiju, Beograd, 2015.
- [34] A. Štrkalj, One iš enje i zaštita voda, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [35] F. N. Kemer, Nalkov priru nik za vode, Jugoslavenska inženjerska akademija, Savez inženjera i tehniara Srbije, Graevinska knjiga, Beograd, 2005.
- [36] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode, Prehrambeno – biotehnološki fakultet Zagreb, Zagreb, 2009.
- [37] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
- [38] Lj. R. Radović, Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [39] S. Babel, T. A. Kuriniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of Hazardous Materials B97 2003, 219-243.
- [40] D. Kucić, S. Miljanić, M. Rožić, Sorption of Methylene Blue Onto Orange and Lemon Peel, The Holistic Approach to Environment, 1(2011)2, 41-51.
- [41] S. Babel, T. A. Kuriniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of Hazardous Materials, B97(2003) 219-243.
- [42] A. Štrkalj, Z. Glavaš, G. Matijašić, Removal of Ni (II) and Cr (VI) ions from aqueous solution using by-product from the production of aluminium, Metalurgija, 54 (2015)1, 31-34.
- [43] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, Journal of Geochemical Exploration, 62(1998), 241-286.

# **ŽIVOTOPIS**

## **OSOBNI PODACI**

Ime i prezime: Martina Mari  
Datum i mjesto rođenja: 13.06.1997. Korbach, Njemačka  
E-mail: [martina.maric1306@gmail.com](mailto:martina.maric1306@gmail.com)

## **OBRAZOVANJE**

2004. – 2012. – Osnovna škola Komarevo  
2012. – 2016. – Strukovna škola Sisak, tehničar za cestovni promet  
2016. – 2020. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

## **VJEŠTINE:**

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD  
Strani jezik: Engleski