

# 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:082297>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2021-09-26**



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. Također 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 djelatnoš u. Obzirom na važnost vode za živi svijet bitno je vodu što manje zagađiti, a ako je ve zaga ena adekvatno ju pro istiti. Jedno od zna ajnih zaga enja vode je zaga enje teškim metalima. Ulaskom u vodeni ekosustav, teški metali u njemu kruže i vrlo esto se akumuliraju. Teški metali koji su izrazito toksi ni su arsen, 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 razli itim metodama, poput koagulacije i flokulacije, kemijskog taloženja, flotacije, ionske izmjene, elektrokemijske metode i adsorpcije. Odabir metode ovisi o razli itim imbenicima: vrsti teških metala i njihovoj koncentraciji u vodi, temperaturi i pH vrijednosti vode i sl. U ovom završnom radu dat je pregled naj eš ih teških metala, njihove toksi nosti kao i pregled naj eš ih metoda za uklanjanje teških metala.

**Ključne riječi:** voda, teški metali, one iš enje, toksi nost, 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. OPŠENITO O VODI</b>	2
<b>3. ONE IŠENJA VODE</b>	4
<b>3.1 Povijest oneišenja voda</b>	4
<b>3.2 Izvori oneišenja voda</b>	4
<b>3.3. Vrste oneišenja voda</b>	6
<b>3.3.1Teški metali</b>	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.

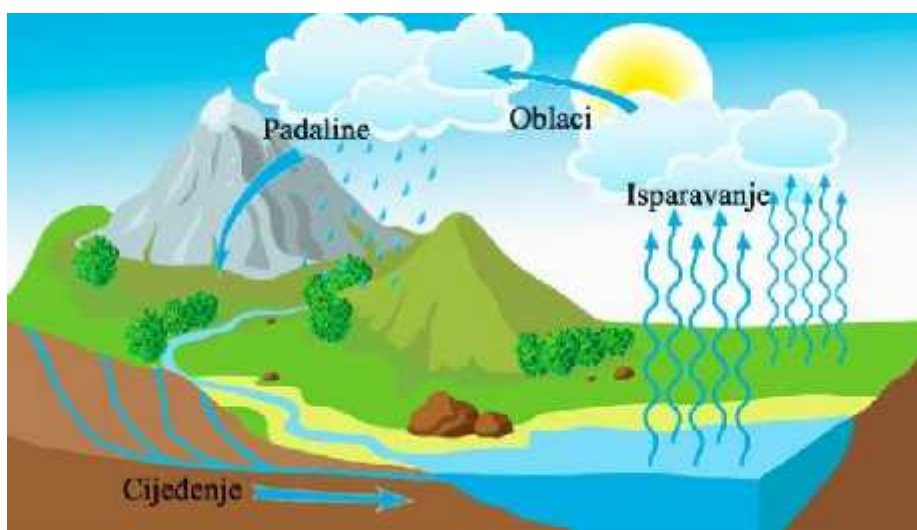


## 2. OPŠTINOSTI O VODI

Najcjepnjenija 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.

Vodeni ekosustav uključuje sve tekuće, smrznute i stajale 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 mora i 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 temeljnice imaju povećanu tvrdoću, ali se mehanički i biološki čiste. 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 količinu 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 mineralnima.

Površinske vode nastale su u geološkoj prošlosti prije pojave kopna. To su vode od bara, potoka, rijeka, jezera i sl.. Nastaju iz atmosferskih voda i voda koje se u zemlju sliju s površine. Ovisno o tome teku li ili stoje na površini zemlje mogu se klasificirati kao stajalice ili tekućice. Budući da je površinska voda u stalnom kontaktu sa zemljom, otapa

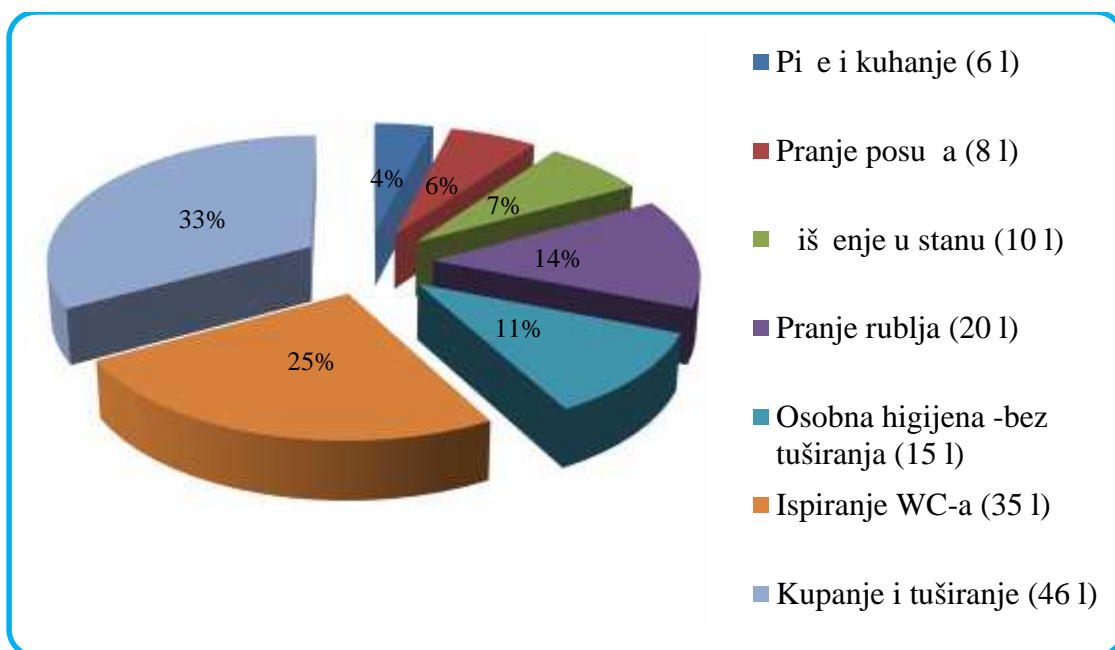
mineralne tvari iz zemlje što joj daje dobar okus, ali istovremeno zbog kontakta sa zemljom može biti i zagađena. Temperatura ove vode znatno se mijenja sukladno godišnjim dobima. Međutim, površinska voda se unatoč nekim svojim nedostacima najviše koristi za potrebe vodoopskrbe budući da je potrošnja 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 čestice iz atmosfere (plinovi, prašina, i sl.). Ova vrsta vode nije u kontaktu sa zemljinom površinom pa ne sadrži minerale. Općenito 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 neke vrste, sredstvo pomoću kojeg se grije, hladi, 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 najveći potrošači 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 veće porasta broja stanovnika i globalnog razvoja, povećava se i količina oneišene vode, a to postaje sve veći problem u današnjem svijetu. Osim toga, kretanjem vode u prirodi dolazi do njezinog kontakta sa zemljom što znači i direktni kontakt s mineralima koji mogu sadržavati teške metale i/ili radioaktivne izotope, mikroorganizme i sl. koji također mogu biti tvari koje oneišuju vodu. Stoga je oneišenje svako izravno ili neizravno unošenje tvari u vodu koje je izazvano ljudskom djelatnošću, ali i prirodom, a može biti vrlo štetno kako za ljudsko zdravlje tako i za životinje. Oneišena voda utječe na sve segmente okoliša te i na sva živa bića. Povećanjem koncentracija štetnih tvari u vodi povećavaju se oneišenja drugih sastavnica u okolišu, izmeđug dolazi i do smanjenja količine pitke vode na Zemlji, ali također dolazi i do mnogih bolesti, a u najgorem slučaju smrt [6].

#### **3.1 Povijest oneišenja voda**

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

Osim toga, postoje zapisi vezano uz oneišenje podzemne vode u južnoj Engleskoj. Prilikom bušenja tla radi gradnje bunara uočen je prisutnost visoke koncentracije sumporovodika. Za takvu pojavu nije bilo nikakvih prirodnih razloga, pa se smatralo da je riječ o oneišenju. Kasnijim pregledom povijesne 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 oneišena čak četiri stoljeća [7]. S obzirom na navedeno može se zaključiti da je od izuzetne važnosti sprečavanje oneišenja, a ako je ono već prisutno također je važno njegovo rano otkrivanje.

#### **3.2 Izvori oneišenja voda**

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



Slika 3. Podjela izvora onečišćenja

Pod aktivne izvore one ištjenja spadaju ona one ištjenja koja e se sigurno emitirati. One ištjenje koje traje tijekom cijelog vremena promatranja smatra se stalnim one ištjenjem, a kada se one ištjenje vode događaju samo u jednom dijelu vremena promatranja tada je to povremeni izvor one ištjenja. Potencijalni izvor one ištjenja su oni izvori kod kojih do one ištjenja može doći i samo zbog kvarova ili nepažnje. U takve izvore spadaju cjevovodi za transport nafte, naftnih derivata ili drugih kemikalija, te industrijske kanalizacije. Mjesto one ištjenja to kistog izvora je samo jedna točka u prostoru. Takvi izvori su nastali zbog otpada i otpadne energije koje je proizveo ovjek. Plošni izvori one ištjenja se odnose na veće površine terena gdje se nalazi one ištjenje 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 različita mineralna gnojiva ili pesticidi [7].

### 3.3 Vrste one ištjenja 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. Međutim, 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 uestalost one ištjenja podzemnih voda u Sjedinjenim Američkim Državama.

Tablica 1. Uestalost one ištjenja podzemnih voda u SAD-u [9]

UZROČNIK ONE IŠTJENJA	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
Rudničke vode	1
Nepoznati uzročnici	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. Op enito se može re i da se u površinskim vodama najve i 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 najve i patogeni u vodi veli ine 2-15  $\mu\text{m}$ . Naj eš e protozoe koje se javljaju u vodi su *Giardia Zamblia* i *Cryptosporidium*. Oba ova mikroorganizma su uzro nici smrti. Njihovo uklanjanje iz vode mogu e je filtracijom uz primjenu filtara s veli inom pora manjom od 1  $\mu\text{m}$ .

Bakterije su manje od protozoa i odgovorne su za mnoge bolesti, kao što su tifusna groznica, kolera, dijareja i dizenterija. Patogene bakterije variraju u veli ini od 0,2 do 0,6  $\mu\text{m}$ . Tako er se kao i protozoe mogu ukloniti filtracijom kroz filter ija je veli ina pora manja od 0,2  $\mu\text{m}$ . Vrlo esta bakterija koja se nalazi u vodama je *Escherichia coli* (*E. coli*). Iako je ve ina 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 gr eve u trbuhu. Kod nekih ljudi, posebno djece mla e od 5 godina i starijih osoba, infekcija može izazvati i komplikaciju, koja se naziva hemoliti ki uremi ki 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 zaga ena kanalizacijom ili otpadom životinjskog porijekla. Naj eš e ulazi u izvore vode za pi e (potoke, rijeke, jezera ili podzemne vode) putem kiše, snijega ili drugih vrsta padalina. Uklanjanje ove bakterije iz vode mogu e je dezinfekcijom pomo u klora i njegovih spojeva, ozonom ili primjenom UV zra enja.

Virusi su drugi najproblemati niji patogen iza protozoa, me utim ve ina 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: mutno a, boja, miris, okus i temperatura. Do mutno e vode dolazi zbog prisutnosti sitnih estica u vodi koje zajedno s vodom ine suspenzije ili koloidne otopine. U rijekama je mutno a esta pojava, dok je kod podzemnih voda mutno a vrlo rijetka, a ako se pojavi uglavnom ukazuje na loše projektiran ili ošte en bunar [6]. Mutno u naj eš e uzrokuje prisutnost netopivih tvari poput razli itih suspenzija i plivaju ih tvari. Ove tvari generalno nisu otrovne, ali negativno utje u na vodene sustave budu i da smanjuju prodor svjetla i dotok kisika iz atmosfere u vodu. Pove anje temperature se naj eš e doga a zbog ispuštanja rashladne vode iz industrije ili energetskih objekata, a da se prethodno takva voda ne ohladi. Promjena temperature vode utje e na ekosustav na taj na in da neke od procesa usporava, a neke zaustavlja [11].

**Kemijsko one iŝ enje** o ituje 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 okoliŝ [7]. U tablici 2 su prikazani neki izvori kemijskih one iŝ enja.

Tablica 2. Izvori kemijskih one iŝ enja [12]

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

Kemijsko one iŝ 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 ŝivih organizama, ali u vodu mogu dospjeti i kao posljedica ljudskog djelovanja. Ugljikohidrati, masti i bjelan evine su naj eŝ e iz prirodnog okoliŝa. Stalan su oblik one iŝ enja prirodnih vodenih sustava i obi no djeluju na smanjenje kisika u vodenom ekosustavu. Osim toga, ove tvari mogu biti sastavni dio one iŝ enja u gradskoj i industrijskim otpadnim vodama. Kloroform, ugljikovodici, pesticidi i herbicidi su organske tvari koje u vodu dopijevaju ljudskim djelovanjem kao posljedica industrijskih ili agrikaluralnih procesa. Površinske vode mogu pokazati velike razlike u razinama kemijskih one iŝ enja (herbicidi i pesticidi) zbog razlika u padalinama i sezonskom uzgoju usjeva. Neki ugljikovodici predstavljaju one iŝ enja koja su posebno problemati na. Tu se obi no ubrajaju kemikalije koje se koriste u kemijskom iŝ enju, o uvanju drva, u proizvodnji i popravcima automobila, zrakoplovne opreme, municije i elektri ne opreme. Te su tvari teŝe 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 iŝ 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 duŝ migracijskog puta, sve dok ne dosegnu nepropusni sloj gdje se skupljaju u diskretnim bazenima. Tako er imaju tendenciju polaganog otapanja u podzemnim vodama, pruŝaju i dugoro ni izvor one iŝ enja. Topive anorganske tvari uniŝtavaju ekosustav me utim odre eni broj organizama prisutnih u vodenom sustavu prilagodio se na kalcijev klorid, ŝeljezo, sumpor i karbonate [8]. U skupinu anorganskih one iŝ enja ubraja se i one iŝ enje radionuklidima. Sama voda nije radioaktivna, ali moŝe sadrŝavati 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 doŝlo do radioloŝkog

one i š enja. Izvorima takvog one i š 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 i š 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	<i>Cr</i>	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>.

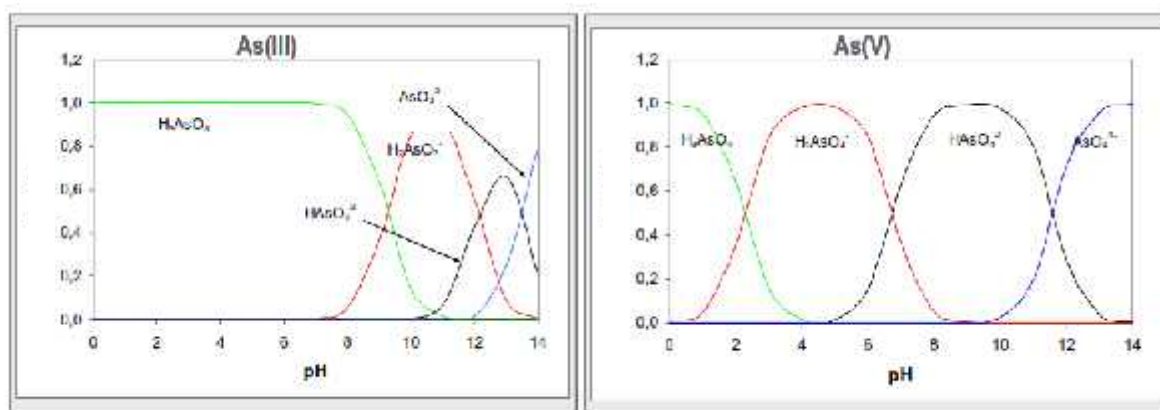
Još od trenutka nastanka svijeta u prirodi i okolišu su prisutni teški metali. Oni se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Teški metali se ne razgra uju, nego kruže u prirodi u razli itim oblicima [14]. Kakav e biti intenzitet kretanja teških metala u ekosustavu ovisi o niz 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 zagađivača jer ih tvori zbog biorazgradivosti i sklonosti bioakumulaciji i toksičnom efektu čak i pri niskim koncentracijama. Osim toga imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac [15].

Žive stanice većinu polivalentnih metala prevode u kelatni oblik kojeg ugrađuju u svoju biomasu mehanizmom aktivnog transporta. Aktivni transport ovisi o temperaturi i kisiku i moguć je samo u stanicama u kojima je neometan dotok kisika. Porastom temperature povećava se i toksičnost. 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 način da se ponašaju kao antimetaboliti. Isto tako mogu djelovati na način da blokiraju centre za vezanje fosfata ili nitrata. Osim toga mogu se ugraditi u staničnu membranu i smanjiti njenu permeabilnost. Neki teški metali mogu strukturno ili elektrokemijski zamijeniti esencijalne metale u stanici i na taj način narušiti staničnu strukturu.

Poznato je da svi teški metali ne djeluju na isti način i prema istom mehanizmu te da njihova toksičnost 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 različitih oblika iona arsena ovisno o pH pri 25 °C.



Slika 4. Molarna frakcija različitih 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 količina 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. Najveći 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. Erozijska tla posebno utječu na kvalitetu vode budući da teški metali koji se nalaze u sedimentima tijekom oborina prelaze u vodu. Voda koja sadrži agrokemikalije s metalima prenosi metale iz sedimenta u tlo, a može potaknuti i eroziju. U nekim slučajevima, 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 uključuje nanošenje tankih zaštitnih slojeva na već pripremljene površine metala. Tijekom ovog procesa obavlja se ispiranje proizvoda te otpadna voda nakon ispiranja sadrži teške metale. Također i rudarske aktivnosti mogu ispuštati otrovne tvari u okoliš. Najveći izvori onečišćenja okoliša teškim metalima smatraju se rudarstvo i taljenje metala. Velike količine toksičnih metala u vodama, usjevu i tlu upravo se pokazala u sredinama gdje se odvijaju takve djelatnosti. Tekstilna industrija je također izvor zagađenja teškim metalima, ali u manjoj mjeri. Jedan od glavnih procesa u takvim industrijama je proces bojanja, iz kojeg najviše potječu u spomenuti metali. U nuklearnim elektranama koriste se jako velike količine vode za rad, a nakon završetka rada sva otpadna voda koja sadrži teške metale [14].

Teški metali koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama uključuju arsen (As), olovo (Pb), živo (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu) i nikal (Ni) [18].

### **ARSEN**

Arsen kako ga se još često naziva i tih ubojica spada u mikroelemente te je jedan od najjačih 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 naći skoro u svakoj državi, a negdje i u većim postotcima [19].

Toksičnost arsena poznata je već desetljećima, a dokazana je i njegova kancerogenost. Do onečišćenosti arsenom dolazi najviše zbog većeg 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 onečišćenosti arsena tako je dokazano da su najviše koncentracije arsena u vodi za piće [20]. Razlog tome je što se arsen oslobađa iz stijena uslijed procesa trošenja i mikrobiološke aktivnosti te se procjeđuje vodom u podzemlje. U zemlji je vrlo mobilan što mu olakšava prodor u podzemne vode. U područjima gdje postoji sulfidna mineralizacija može biti zabilježeno zagađenje arsenom zbog toga što sulfidni minerali mogu sadržavati visoke koncentracije arsena koji se uslijed oksidacije oslobađa u okoliš [21].

U nekim dijelovima svijeta u podzemnim vodama nalaze se koncentracije arsena koje prelaze maksimalno dozvoljene. Zemlje jugoistočne Azije imaju najviše zabilježene koncentracije arsena u vodi i to u koncentracijama od 400 do 3400 µg/l [20]. Hrvatska također ima povišene koncentracije arsena u vodi, a to pokazuje istraživanje koje se provodilo početkom 2000. godine, a analizirani su uzorci vode iz istočne Hrvatske [22].

Toksičnost arsena ovisi o njegovom obliku. Najveću toksičnost pokazali su As(V) i As(III). Oblik arsena As(V) je topiv u vodi i izrazito toksičan. U organizam ulazi udisanjem i apsorpcijom kroz kožu. Iako njegov mehanizam djelovanja nije u potpunosti poznat zna se da se povećava njegova koncentracija u krvi, urinu, noktima i kosi, ali i da se širi na pluća, 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, pluća 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 izlučuje iz organizma [20].

## ŽIVA

Živa se smatra najtoksičnijim teškim metalom. Široko je rasprostranjena, a u okolišu može dospjeti putem antropogenih i prirodnih izvora.

Živa se može naći i 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 µg/l iako lokalne mineralne naslage mogu stvarati više razine žive u podzemnim vodama. Agencija za zaštitu pitke vode [23] primijetila je povećanje žive na otoku Izu Oshima (Japan) i to do 5,5 µg/l u vrijeme pojačane vulkanske aktivnosti [23].

Općenito se može reći i da je kruženje žive u okolišu kroz atmosferu, vodu i tlo. U prirodi se ne razgrađuje 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 tlo dospijeva kao Hg<sup>2+</sup>. U vodi živa dijelom prelazi u netopivi živin sulfid, a dijelom u Hg-CH<sub>3</sub><sup>+</sup> koji je najtoksičniji oblik žive.

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

Najčešći izvori žive mogu biti lijekovi, pesticidi, onečišćena voda, baterije, cjevica, zapaljeni građevinski materijali i ostalo. Anorganska živa slabo se apsorbira (<10% unesene žive) kroz probavni sustav cijelo vrijeme. 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, oštećuje stanične 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 nedostaci u psihomotornoj i inkovitosti [25].

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

## OLOVO

Olovo se u tlu nalazi u prosjeku od 0,1-20 mg/kg i to u obliku sulfata, sulfida i karbonata. Budući da je olova 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. Olovo 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 olovo 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 olovo krije u bojama starije proizvodnje. Tako er se olovo vrlo esto može na i u povr u koje se kupuje u supermraletima [24]. Trovanje olovom može uzrokovati paralizu i bol u ekstremitetima. Tako er može do i do nesаницe, 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 zemljištu 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 zemljišta. Bez obzira na relativno nizak sadržaj kadmija u tlu, kadmij pokazuje veliku sklonost nakupljanju kao i veliku mobilnost. Zbog toga je daleko pristupa nije 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].

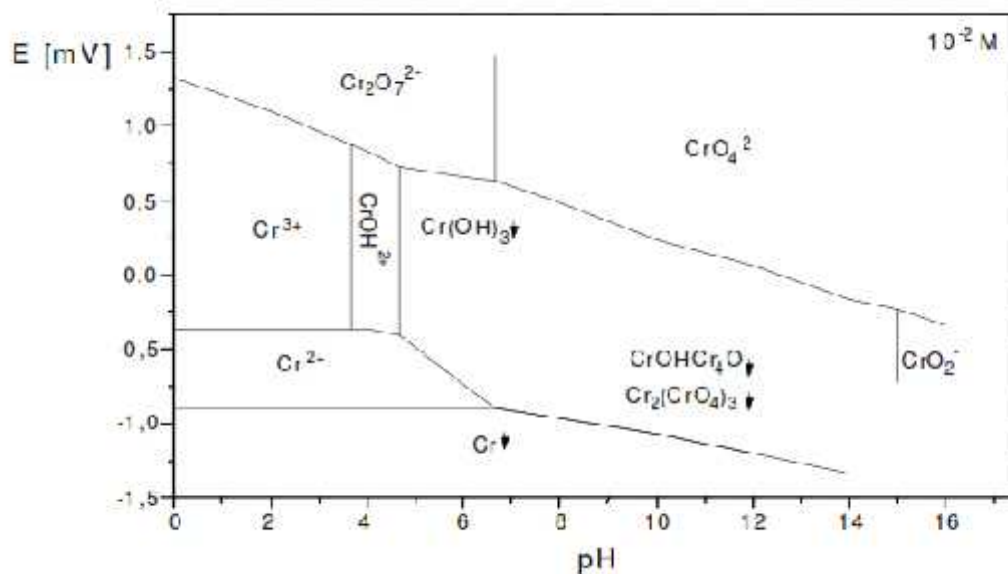
Kadmij u organizmu pokazuje sposobnost zamjene sa cinkom, kalcijem i kalijem te ga je teško ukloniti. Zadržava se u bubrezima i jetri i do 40 godina, te u kostima.

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, trovalentni 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 koncentracija 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 stanici 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 prvih 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 vodi obično dolazi zbog kontakta s mineralima koji sadrže bakar ili otpadnim tvarima iz proizvodnje bakra. Bakar je uzrok pojave bakra u vodama korozija na cjevovodima ili je namjerno dodan radi kontrole rasta algi.

### NIKAL

Nikal je u prirodi vrlo često 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 dopiše u krvotok može se akumulirati u bubrezima, a dio izlučiti urinom. U ovoj populaciji najčešće su problemi s kožom; alergije i dermatitis [31].

Teški metali bez obzira na njihov izvor, u atmosferi, tlu i zraku prisutni su u različitim koncentracijama. Također, njihov negativan 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 na inu vo enja 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 o iju, nosa i usta,, glavobolju, dijareju, ošte enje bubrega, smrt
Kadmij	0,005	0,003	0,05	0,005	Utjecaj na dišni sustav, povra anje, gubitak težine, smrt
Olovo	0,05	0,01	0,015	0,01	Anemija, gubitak apetita, sterilnost, ošte enje živ anog sustava
Krom	0,05	0,05	0,1	0,05	Alergija, nadraženost organa za disanje, ošte enje bubrega, smrt
Živa	0,001	0,001	0,002	0,001	Ošte enje plu a, 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 živ ani sustav
Arsen	0,01	0,05	0,05	0,01	Utjecaj na kožu, probavni i živ ani sustav, smanjenje proizvodnje crvenih krvnih stanica

EU –Europska 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 razbistravanje 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 prelektrostatskog odbijanje izme u estica [34]. Dodatkom koagulanata u vodu poti e se koloidni materijal u vodi da se poveže u agregate. 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 dogoditi da pahuljica formirana od nekoliko koloida ipak ne bude dovoljno velika da bi se mogla istaložiti, odnosno da bi se taloženje odvijalo željenom brzinom. Stoga se provodi postupak flokulacije, odnosno dodatka odgovaraju ih sredstava, flokulanata 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 koagulacije i flokulacije.

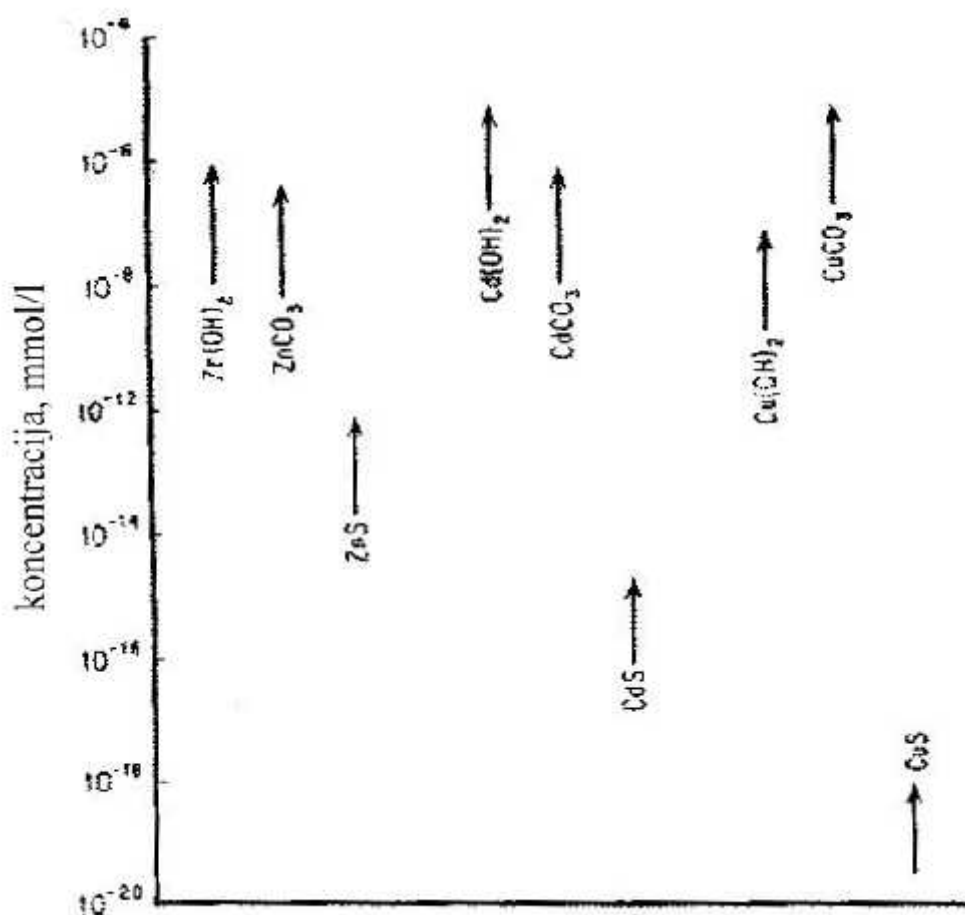
Tablica 5. Razlika izme u koagulacije i flokulacije [35]

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 naju inkovitiji proces uklanjanja teških metala. Ovaj postupak je jednostavan i jeftin. Taloženje se provodi dodatkom kemijskih sredstava. Me utim, ponekad je mogu e taloženje u obliku karbonata, fosfata i sulfida. Uspješnost taloženja prvenstveno ovisi o odabiru sredstva za taloženje, zatim o temperaturi, ali i stabilnosti (topivosti) nastalog taloga. Na slici 6 prikazana je usporedba topivosti razli itih vrsta taloga teških metala.



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

Tako er je bitno spomenuti i valenciju metalnog iona koji se nalazi u vodi. Valencija iona znatno utje e na taloženje, odnosno otapanje nastalog taloga. Taloženje 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 taloženja posebnu pažnju treba obratiti i na zeta potencijal koloidnog precipitata. Osim toga, od iznimne važnosti za proces taloženja je i pH vrijednost vode. Mnoga istraživanja su pokazala da se razli iti ioni talože, ali i stvoreni talozi otapaju kod razli itih pH vrijednosti [35].

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



## **FLOTACIJA**

Danas se također 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 mjehurića) na površinu. Ovaj postupak pogodan je za specifično lakše tvari.

Isplivavanje može biti prirodno zbog razlike u gustoći za krute čestice koje imaju manju gustoću od tekućine, ili prisilno upotrebom raspršenog zraka na koji se vežu čestice koje imaju gustoću veću od čestica vode. Flotacija je ekonomski najprihvatljivija [34].

## **IONSKA IZMJENA**

Ionskom izmjenom uklanjaju se neželjeni ioni uz vode i prenose na vrstu materijal, ionski izmjenjiva koji ih veže na sebe i istovremeno u vodu otpušta jednak broj poželjnih iona koji su „usklađeni“ u strukturi ionskog izmjenjiva. Tipični ionski izmjenjivači su u obliku kuglica promjera od 0,33 do 0,8 mm [35]. Općenito 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 također kovalentno vezane aktivne grupe. Tijekom ionske izmjene aktivne grupe disociraju, postaju električki nabijene i na njima se odvija izmjena iona. Kod kiselih aktivnih grupa naboj rešetke je negativan, a kod baznih 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]

<b>VRSTA IZMJENJIVAČA</b>	<b>AKTIVNA GRUPA</b>
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 česta. 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 njih, 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 (500-2500 m<sup>2</sup>/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 μm, 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 primijeniti 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, ljuske 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 pro iš avanje otopina s visokom koncentracijom metalnih iona	-Proizvodnja velike koli ine vlažnog mulja (i do 50%) -Nemogu e potpuno uklanjanje olova, samo do koncentracije 0,1-3 mg/l -Obavezno prevo enje Cr <sup>6+</sup> u Cr <sup>3+</sup> -Smanjena u inkovitost uklanjanja organometalnih komponenata
Ionska izmjena	Pojedina no izdvajanje metalnih iona  Visok stupanj pro iš avanja  Jednostavna regeneracija	-Smanjena u inkovitost uklanjanja metalnih iona iz otopina s viskom koncentracijom -Potrebno prethodno uklanjanje suspendiranih estica i oksidacijskih sredstava -Visoka cijena
Adsorpcija	Mogu e 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 pro iš avanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Nepovoljno za pro iš avanje otopina s niskom koncentracijom metalnih iona -Potrebna prethodna filtracija suspendiranih estica radi zaštite membrane -Ograni en protok na 1-10 l/hm <sup>2</sup>
Elektrokemijske metode	Primjena za pro iš avanje otopina s niskim sadržajem metalnih iona	-Visoka cijena ure aja -Niska u inkovitost za razrije ene otopine -Ograni en 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 proistiti prije upotrebe ili ispuštanja u vodene sustave.
- Jedno od najvećih onečišćenja voda upravo su teških metala.
- Teški metali ulaskom u ekosustave u njima kruže i vrlo se često 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 energetičara Srbije, Beograd, 1984.
- [4] G. Guli , Priprema vode, Izdavačko štamparsko poduzeće Minerva, Subotica, 1969.
- [5] [www.zzjzpgz.hr/nzl/92/vodopskrba.htm](http://www.zzjzpgz.hr/nzl/92/vodopskrba.htm) (27. 3. 2020.)
- [6] K. Havid , Utjecaj kemijske regeneracije na razgradnju diklofenaka UV/TiO<sub>2</sub> procesom, završni rad, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [7] N. Rnek, Oneišenje i zaštita voda, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2018.
- [8] N. P. Chermisnoff, 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, Proišavanje 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 inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [15] S. Sharma, Heavy Metals in Water, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [16] M. Šari , Oneišenja u okolišu-ocjena izloženosti i zdravstveni rizici, Medicinarađa 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. Pouloupoulos, 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-Stani , K. Kuleš, Arsen u vodi za piće, Kemija u industriji, 51 (2020)7–8, 337–342.
- [21] R. Vasiljevi , Arsen u podzemnoj vodi iz prirodnih izvora, Hrvatske vode, 18(2010), 297-304.
- [22] A. Čozi , I. Hodži , 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. Filipovi , S. Lipanovi , Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1995.
- [28] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, Biochemistry, University 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 obavljaju 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 priručnik za vode, Jugoslavenska inženjerska akademija, Savez inženjera i tehničara Srbije, Građevinska 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. Kućić , 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, tehnički ar za cestovni promet

2016. – 2020. – Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, preddiplomski  
sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

## VJEŠTINE:

Rad na računaru: Microsoft Office, AutoCAD

Strani jezik: Engleski