Kadmij kao onečišćivalo okoliša

Tolić, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

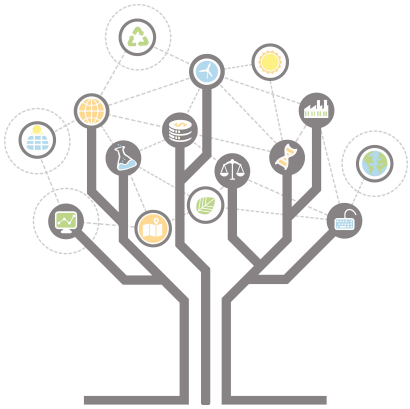
2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:731719

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Kadmij kao onečišćivalo okoliša

Tolić, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:731719

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ANAMARIJA TOLIĆ

KADMIJ KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2018

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

KADMIJ KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

KANDIDAT:
Anamarija Tolić

MENTOR:
izv.prof.dr.sc Nikola Sakač

KOMENTOR:
doc.dr.sc Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN,2018

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Kadmij kao onečišćivalo okoliša

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof. Nikole Sakača** i komentorstvom **doc.dr.sc. Anite Ptiček-Siročić**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 3.9.2018

Anamarija Tolić

(Ime i prezime)

Anamarija Tolić

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK:

IME I PREZIME AUTORA: Anamarija Tolić

NASLOV RADA: Kadmij kao onečišćivalo okoliša

Kadmij je kemijski element koji ima izrazito negativan utjecaj na ljudsko zdravlje i sve sastavnice okoliša (tlo, voda, zrak). Kadmij se u tlu može akumulirati u biljkama te uzrokovati teške bolesti. Kadmij je slabo topljiv u vodi, ali ima veliku biospoloživost. U zraku se adsorbira na lebdeće čestice i može lako ući u respiratorni sustav. U ruralnim dijelovima koncentracije kadmija će biti manje, dok će u industrijskim zonama i prometnicama koncentracije biti veće. Zbog široke primjene u industriji, prvenstveno u proizvodnji baterija, proizvodnji boja i rudnicima, kadmij lako dolazi u okoliš. Utjecaj kadmija na ljudsko zdravlje je značajan zato što je izrazito toksičan i kancerogen te se može akumulirati u organizmu. Trovanje kadmijem je ozbiljno stanje ako je organizam unio veće koncentracije dok će manje koncentracije tijelo samo izbaciti iz sebe. Granične koncentracije kadmija propisane su zakonima.

Ključne riječi: kadmij, onečišćivalo, okoliš, ljudsko zdravlje

SADRŽAJ:

1.UVOD **1**

2. KADMIJ **2**

2.1 NAJPOZNATIJI SPOJEVI KADMIJA 3

3. ONEČIŠĆENJE TLA **5**

3.1 KADMIJ U TLU 6
3.2 KADMIJ U POLJOPRIVREDNIM USJEVIMA 7

4. ONEČIŠĆENJE VODA **9**

4.1 ONEČIŠĆENJE RIJEKA I VODE ZA PIĆE 9
4.2 ONEČIŠĆENJE U MORU 12

5. ONEČIŠĆENJE ZRAKA **13**

5.1 IZVORI KADMIJA U ATMOSFERI 15

6. UTJECAJ NA LJUDSKO ZDRAVLJE **16**

7. METODE ANALIZE **19**

7.1 METODE ANALIZE U BIOLOŠKIM UZORCIMA 19
7.2 METODE ANALIZE U OKOLIŠNIM UZORCIMA 21

8. ZAKONSKA REGULATIVA **23**

9.ZAKLJUČAK **27**

10.POPIS LITERATURE **28**

11.POPIS SLIKA **33**

1.UVOD

Onečišćenje okoliša danas se smatra jednim od najvećih problema većine razvijenih zemalja koje poduzimaju sve mjere kako bi se smanjio utjecaj štetnih tvari na okoliš. Jedna od tih štetnih tvari je i kadmij. Kadmij je kemijski element, koji spada u skupinu teških metala sa jako negativnim utjecajem na okoliš i na ljudsko zdravlje. Jedno od svojstva kadmija je laka kovnost zbog čega ima veliku primjenu u industriji te slaba topljivost u vodi i reaktivnost što znači da lako reagira sa drugim elementima, najčešće nemetalima. Zbog svojih svojstava ima široku primjenu u industriji. Najčešće se upotrebljava u Ni-Cd baterijama te zbog toga što je otporan na koroziju upotrebljava se za galvaniziranje. Najčešće se javlja u cinkovim rudama te se u malim količinama pojavljuje u Zemljinoj kori.

Izvori kadmija u okoliš su različiti. Antropogeni izvori kadmija su najčešće otpadne vode iz industrije i rudnika te gorenje ugljena i plina. Prirodni izvori kadmija su vulkanska aktivnost i apsorpcija iz sedimenata [1].

Kadmij ima najveći negativni utjecaj na vode zato što se većina kadmija pušta u okoliš kroz otpadne vode. Lako se akumulira u vodi, zbog toga što slobodni kation kadmija (Cd^{2+}) ima najveću bioraspoloživost. Faktori koji utječu na dostupnost kadmija u vodi su pH, salinitet, koncentracija ugljika i tvrdoća vode. Kadmij se u tlo najviše apsorbira putem gnojiva koje sadrže velike koncentracije kadmija [2]. Europska unija još nije donijela direktive o graničnim koncentracijama kadmija u gnojivima . U zraku se nalazi u različitim koncentracijama te uvelike ovisi o mjestu mjerenja. Povećane koncentracije kadmija pojavljivat će se na predjelima gdje je razvijena industrija i gdje se kao energenti koriste plin i ugljen dok će u ruralnim sredinama koncentracije kadmija biti manje [3]. Otrovanje kadmijem ozbiljno je stanje ljudskog organizma zbog njegove visoke toksičnosti i kancerogenosti. Europska Unija i Republika Hrvatska donijele su različite direktive i pravilnike kako bi se ograničile koncentracije kadmija u vodi, tlu, zraku i hrani. Mnoge države u svijetu spoznale su važnost činjenice da je kadmij izrazito štetan za okoliš i ljudsko zdravlje te poduzimaju mjere kako bi se smanjio njegov negativan utjecaj. Ovaj rad je obuhvatio tematiku kadmija i njegovog utjecaja na različite sastavnice okoliša i ljudsko zdravlje.

2. KADMIJ

Kadmij se svrstava u skupinu teških metala te je jedan od najotrovnijih elemenata i najvećih onečišćivala okoliša. Izvori kadmija u okolišu su raznovrsni. U prirodi se najčešće pojavljuje uz cink i olovo u rudama te se pušta u okoliš pri rudarenju i taljenju. Pri vulkanskim aktivnostima također se ispušta u zrak. Jedan od najvećih izvora je ljudska djelatnost i industrija pri gorenju ugljena i plina. Pojavljuje se i u kanalizacijskom mulju [3].

Srebrno-bijele je boje, na površini ima plavkasti sjaj koji se gubi u dodiru sa zrakom. Nema okusa ni mirisa. Jako je kovan i rastezljiv te se može rezati nožem zbog čega se vrlo lako može vući u žice i kovati u listiće. Praktički je netopljiv u vodi i lužinama, ali neke soli (kadmijev klorid ($CdCl_2$), kadmijev sulfat ($CdSO_4$), kadmijev nitrat ($Cd(NO_3)_2$) su topljive u kiselinama. Najlakše se otapaju u oksidirajućim kiselinama (npr. HNO_3) dok se teže otapaju u neoksidirajućim kiselinama (npr. HCl i H_2SO_4). Izomorfan je sa cinkom što znači da ima jednaku heksagonsku kristalnu rešetku. Pojavljuju se u istim rudama te su mekani i lako se savijaju. Dosta je reaktivan što znači lako reagira sa drugim elementima i skoro nikada se ne pojavljuje sam u okolišu. Najčešće reagira sa nemetalima te čini soli od kojih je najpoznatija CdS (kadmijev sulfid). Kadmij ima nisku temperaturu tališta te se zbog toga koristi u legurama kako bi im smanjio temperaturu tališta. Radioaktivan je, ali u malim količinama, zato što sadrži tri izotopa koji su radioaktivni. Kadmij i njegovi spojevi jako su otrovni. Jedan od najotrovnijih spojeva kadmija je kadmijev oksid (CdO) čije pare udisanjem mogu dovesti do smrti [4].

Kadmij ima puno primjena u industriji i svakodnevnom životu. Najčešće se koristi u Ni-Cd baterijama koje se koriste u uređajima u automobilima, izvorima napajanja i kućanskim aparatima. Baterije imaju i dobre i loše karakteristike.Baterije se mogu puniti te se tako stvara manje otpada, no zbog toksičnosti kadmija i njegova utjecaja na okoliš te baterije se sve manje koriste. Pošto je kadmij otporan na koroziju ima primjenu zaštite od korozije procesom kadmiranja. Kadmiranje je galvansko presvlačenje sloja kovina radi zaštite od korozije. Najčešće se galvaniziraju čelik i željezo te je dovoljna zaštita od 0,05 mm.

Kadmij ima sposobnost apsorbiranja neutrona te je zbog toga dobar materijal za kontrolu fisije u nuklearnim reaktorima gdje se koristi kao šipka pomoću koje se regulira intenzitet lančane reakcije u nuklearnim reaktorima.
Kadmijev telurid (CdTe) koristi se u solarnim elektranama kao poluvodički sloj za apsorpciju i pretvorbu sunčeva svjetla u elektricitet. Još neke primjene kadmija su u pigmentima, oplatama, proizvodnja boja i kemikalija, fosfatnim gnojivima i stabilizatorima plastike [5].

2.1 NAJPOZNATIJI SPOJEVI KADMIJA

Grikonit (CdS) je najpoznatiji i najvažniji mineral kadmija. Gotovo uvijek se pojavljuje zajedno s sfaleritom (ZnS) s kojim je i izomorfan. Grenokit se smatra jedinom rudom kadmija te se još naziva i kadmijeva ruda. Kristali grinkonita su najčešće šesterostrane piramide iako se nekada taj oblik ne može prepoznati. Žute je boje koja stajanjem na vlažnom zraku i svjetlu prelazi u bijeli sulfat $CdSO_4$. Upotrebljava se kao bojilo u tzv. „kadmijevo žutilo“ za gume i emajle. Toksičan je kao i svi spojevi kadmija (slika 1).



Slika 1. Grikonit [6]

Kadmijev hidroksid ($Cd(OH)_2$) nastaje kao bijeli talog reakcijom kadmijevih soli u lužinama. Ponaša se isključivo alkalno te je topljiv u kiselinama. Ima heksagonalnu strukturu koja je slična kao magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$). Nalazi u Ni-Cd baterijama na anodama.

Kadmijev klorid ($CdCl_2$) je blistav i bezbojan kristal koji je higroskopan, što znači da je topljiv u vodi. Struktura mu je romboidna i slična kao CdI_2. U laboratoriju se koristi za dobivanje kadmijevih organskih spojeva. Koristi se još u fotografiji, za galvanizaciju te se upotrebljava kao apsorpcijsko sredstvo za sumporovodik.

Kadmijev telurid (CdTe) je jedan je od najstabilnijih spojeva kadmija zato što ima visoko talište i netopljiv je u vodi. Ima manji rizik za otrovanje od ostalih spojeva kadmija što ga čini jednim od najmanje toksičnih spojeva kadmija. Najpoznatiji je po tome što se upotrebljava u proizvodnji tanko-slojnih solarnih ćelija koje su jedne od najjeftinijih. Koristi se i za proizvodnju leća i elektro-optičkih modulatora zbog dobrih optičkih i elektroničkih svojstava.

Kadmijev oksid (CdO) se može naći kao bezbojan amorfan prah ili može biti u formi kristala crvene ili smeđe boje. Jako je otrovan. Kao i većina kadmijevih spojeva koristi se za pigmente. Kadmijev oksid koristi se i za galvaniziranje i kao katalizator u reakcijama polimerizacije i hidrogeniranja [7].

3. ONEČIŠĆENJE TLA

Kadmij je prirodno prisutan u tlu u koncentraciji od 0,1-1 mg/kg,ali ta koncentacija je povišena na 0,1-0,3 mg/kg zbog mnogih antropogenih izvora. Današnje koncentracije su veće nego geogene koncentracije prije industrijalizacije i početka upotrebe fosfatnih gnojiva. Najvažniji i najveći antropogeni izvor kadmija u tlu su gnojiva na bazi fosfata. Velika većina europskih gnojiva ima koncentraciju kadmija oko 60 mg/kg te se zbog prevelikih koncentracija Europska unija sve više zalaže za njihovo ograničavanje. Veliki utjecaj na povećanje koncentracije kadmija imaju i rudnici koji ispuštanjem otpadnih voda dodatno onečišćuju tlo s kadmijem. Isto tako postoji i problem kanalizacijskog mulja koji se koristi u poljoprivredi zbog čega mnoge razvijene i nerazvijene zemlje imaju problem sa sanacijom tog mulja. Procjenjuje se da je 2002. godine unutar EU, totalna emisija kadmija u tlo bila 244,6 tona,od kojih je 231 tona iz uporabe fosfatnih gnojiva, dok je 13,6 tona bilo od otpuštanja kanalizacijskog mulja [8].

Kadmij se u okolišu i tlu rijetko pojavljuje sam, već se pojavljuje zajedno sa cinkom. Sam kadmij otkriven je čišćenjem uzorka ZnO. Kadmij je nusprodukt kod proizvodnje cinka i omjer masa kadmija-cinka je 1:200. Koncentracije kadmija generalno su veće u sedimentnim stijenama nego u vulkanskim te rastu ako rastu koncentracije fosfora,sumpora i ugljika. U neonečišćenim tlima koncentracije kadmija su veće u tlima koje sadrže manji postotak pijeska zato što se kadmij najčešće transportira sa manjim česticama. Postoji više faktora o kojima ovise koncentracije kadmija u tlima koja nisu onečišćena, a to su veličina čestica tla, koncentracije organske materije i koncentracije drugih teških metala [8].

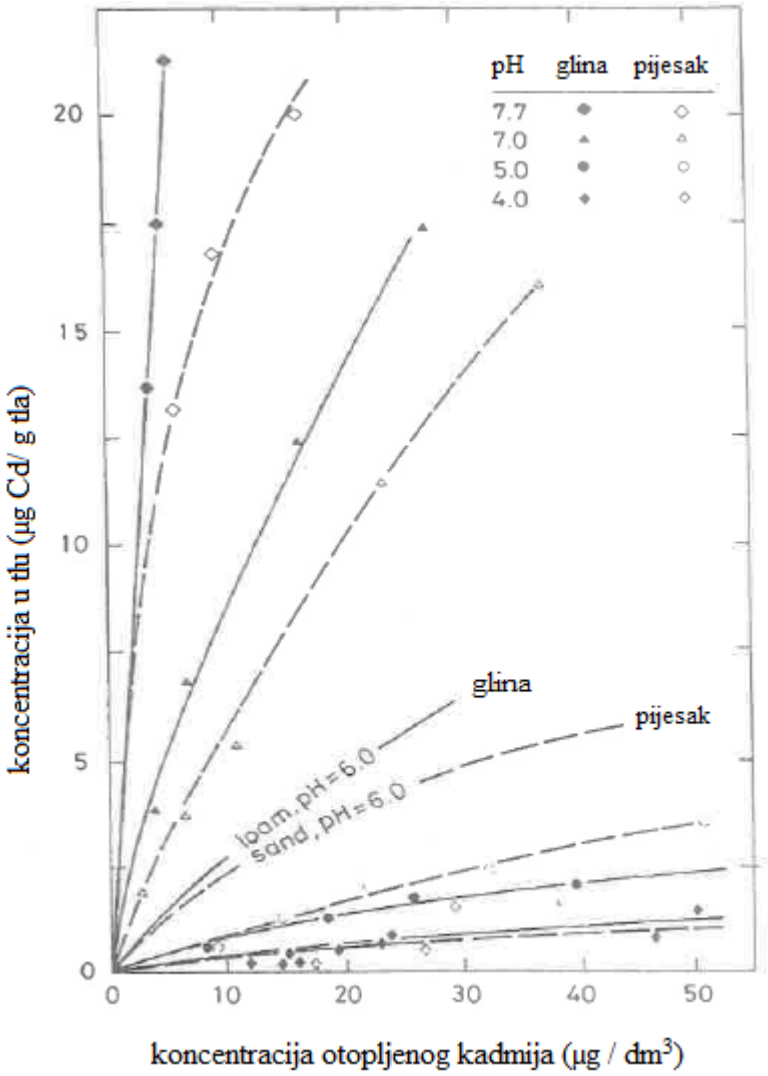
Prisutnost kadmija ne može promijeniti kemijski sastav tla, ali može imati utjecaj na funkciju ekosistema i svojom toksičnosti može djelovati na biljke i organizme u tlu. Toksičnost kadmija u tlu se ne smanjuje s vremenom zato što se kadmij već desetljećima akumulira u tlu i zato što njegova bioraspoloživost s vremenom ne opada. Čovjek se najčešće truje kadmijem unošenjem hrane koja je uzgajana na tlima obogaćenim kadmijem. Dvije najpopularnije namirnice koje čovjek konstantno unosi u organizam,a mogu sadržavati apsorbirani kadmij, su žitarice i krumpir.

Stalna konzumacija kadmija kroz život ima više štetnog utjecaja na organizam nego jedan visoki unos zato što kadmij ima dugačko vrijeme raspadanja i može se akumulirati u tijelu i do 20 godina. Toksičnost kadmija bila je poznata ljudima već u 19. stoljeću. 1960-ih godina tzv. *Itai-itai* bolest zahvatila je prefekturu Toyama u Japanu. Bolest je bila uzrokovana prevelikim unosom kadmija koji se nalazio u riži koja je rasla na tlima onečišćenim kadmijem. Rižina polja bila su onečišćena pri navodnjavanju vodom iz rijeke Jinzu koja je imala visoke koncentracije kadmija zbog drenirane vode iz obližnjeg rudnika [8].

3.1 KADMIJ U TLU

Najvažnija svojstva kadmija u tlu su topljivost i sposobnost adsorpcije. Otopljeni kadmij u tlu se nalazi u malim količinama te se jako malo ispire kada voda prolazi kroz tlo. Važan faktor povezivanja kadmija u tlu je topljivost koja ovisi o nekoliko važnih čimbenika. Prvi čimbenik je sama koncentracija kadmija u tlu tj. što se više kadmija dodaje u tlo,to će se više otapati. Drugi važni čimbenik je pH, što je pH u tlu veći bit će veće i otapanje i taloženje kadmija u tlo. Količina organske materije i granulometrijski sastav tla također utječu na topljivost kadmija u tlu. Na slici 2. prikazano je kako se kadmij bolje otapa u glinama nego u pijescima te je pokazana i ovisnost topljivosti Cd o pH. Tri najveća adsorbenta kadmija u tlu su organska materija, željezovi oksidi, Fe,Al i Mn te minerali gline.

Neke reakcije koje se sporo odvijaju i činjenica da je apsorpcija nepovratan proces utječu na Cd u okolišu tako da mu smanjuju bioraspoloživost i sprječavaju difuzne emisije kadmija u tlo. Dugoročne podatke o apsorpciji teško je zabilježiti zato što ako dođe i do malih promjena veličine pH dolazi i do promjene u brzini apsorpcije [8].

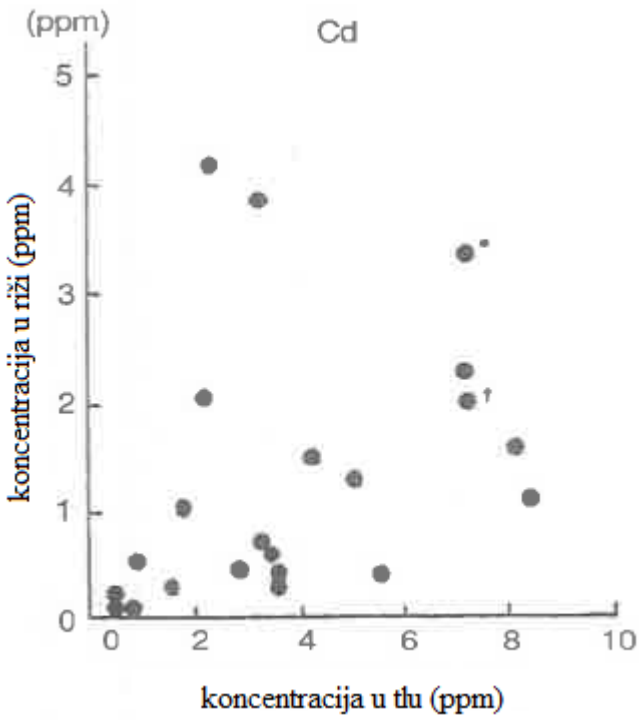


Slika 2. Prikaz ovisnosti topljivosti kadmija o pH [8]

3.2 KADMIJ U POLJOPRIVREDNIM USJEVIMA

Kadmij nema nikakve posebne fiziološke uloge u višim biljkama. Biljke upijaju kadmij putem korijena i transportiraju ga u više dijelove biljke. Na slici 3. prikazana je povezanost koncentracija kadmija u biljkama i tlu u Toyami,Japan [8]. Tri glavne karakteristike kadmija u tlu su:

1. relativno velika bioraspoloživost
2. neregulirani unos
3. bioraspoloživost Cd varira i totalna koncentracija Cd u tlu ne može dobro predvidjeti koncentracije Cd u biljkama



Slika 3. Koncentracije kadmija u riži i tlu;Toyama,Japan [8]

Koncentracije kadmija u biljkama ovise o koncentraciji ukupnog kadmija u tlu, pH tla i količini organske materije. Unos kadmija u biljke proporcionalan je koncentraciji kadmija u tlu. Slanost tla također utječe na povećani unos kadmija u biljke. Kako bi se umanjio unos velikih koncentracija kadmija u tijela putem biljaka poduzimaju se mjere za redukciju kadmija u biljkama. Neke od tih mjera su stabilizacija tla vapnom, dopuna tla organskom materijom i uporaba gnojiva koja sadrže više cinka [8].

4. ONEČIŠĆENJE VODA

Kadmij ulazi u atmosferu putem oborina (kisele kiše) i vulkanskih emisija i tim putem dospijeva u vodna tijela (oceani,mora,rijeke,jezera). Lako se bioakomulira u vodi,a posebno u ribama i drugim vodnim vrstama. Slobodni dvovalentni kation kadmija (Cd^{2+}) je najotrovniji i ima najveću bioraspoloživost od svih iona metala što znači da ako dođe u dodir sa organskim i anorganskim spojevima njegova toksičnost i bioraspoloživost padaju. Faktori koji utječu na biološku dostupnost kadmija u vodi su salinitet, pH, otopljeni ugljik u vodi i tvrdoća vode dok u sedimentima utječu humus i isparljivi sulfidi (FeS). Neki ioni koji utječu na unos i otrovnost kadmija su magnezijev, cinkov i selenijev ion. Koncentracije kadmija prate i povećane koncentracije olova, bakra i cinka. Zbog njegove mobilnosti, velike koncentracije kadmija ulaze u vodni ciklus što dovodi do obilnih formiranja čestica i sedimentacije. Topljivost kadmija uvelike ovisi o kiselosti vode tj. što vode imaju veći pH to će se kadmij bolje otapati [9].

4.1 ONEČIŠĆENJE RIJEKA I VODE ZA PIĆE

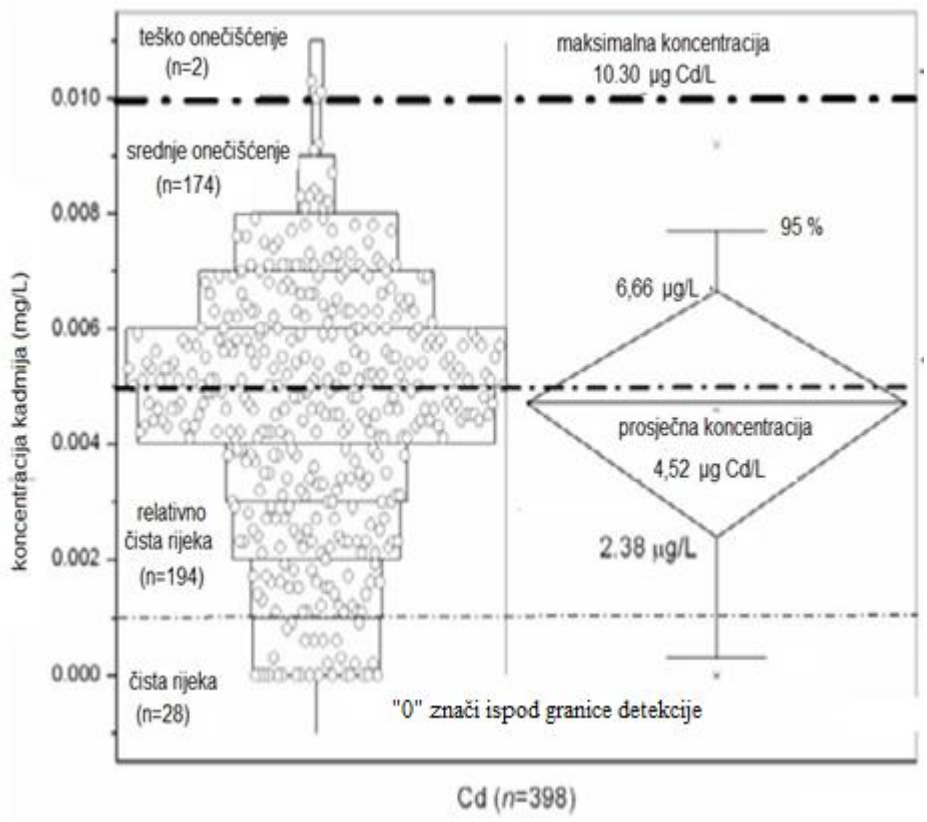
Eksploatacijom i obradom olova,bakra i cinka dolazi po otpuštanja kadmija,putem otpadnih voda,u predjele rijeka i izvora pitke vode. Smatra se da se najveće koncentracije tog elementa ispuštaju upravo tim putevima. Otpadne vode sa odlagališta otpada također sadrže kadmij jer se tamo odlažu mnogi proizvodi koji u sebi sadrže kadmij kao što su Ni-Cd baterije. Mnoge zemlju u razvoju,ali i razvijene zemlje, poljoprivredi koriste kanalizacijski mulj koji sadrži velike količine kadmija. U tim zemljama nije dobro razvijeno gospodarenje otpadom te ostatci mulja najčešće završavaju u rijekama. Kadmij se nalazi i u petroleju i ugljenu te kada dođu u dodir s vodama koji imaju visoki pH, ispuštaju se veće koncentracije kadmija u okoliš.

Kadmij ima sposobnost akumulacije u tlu te neki spojevi kadmija mogu kroz sedimente tla doći u rijeke. Kada se spojevi vežu na sedimente rijeka, mogu se vrlo lako bioakomulirati te se ponovno otapaju kada dolazi do poremećaja sedimenata npr. kod poplava. Remobilizacija iz sedimenata, potaknuta raznim biološkim i kemijskim čimbenicima, dovodi do disperzije kadmija u podzemne vode.

Koncentracije na dnu će biti manje jer se kadmij,koji se otapa u vodi,adsorbira u taloge na dnu. Povećane koncentracije su u vodama stajaćicama jer nema protoka vode; i u predjelima gdje voda za piće ima niski pH jer tamo dolazi do veće korozije cijevi koje sadrže kadmij. U čistim rijekama koncentracije kadmija su između 0,1 do 1,2 μg/L, dok se u rijekama koje se nalaze u blizini industrijskih postrojenja te koncentracije penju i do 10 μg/L. U prirodnim vodama, gdje nema antropogenih izvora kadmija, koncentracije su od 2 do 16 ng/L [10].

Jedna od najvećih ekoloških katastrofa povezana s kadmijem dogodila se 2012 g. u Kini kada se u rijeku Guangxi izlilo oko 20 tona kadmijevih metala koje je proizvela tvrtka za rudarenje. Šteta je bilo još veća s obzirom na činjenicu da je to rijeka koja služi za vodoopskrbu u obližnjem gradu koji ima oko 3,5 milijuna stanovnika. Lokalne vijesti su odmah objavile vijest da ta voda više nije za piće. U razdoblju od dva tjedna nakon izlijevanja uz obalu rijeke je pronađeno oko 20000 kg mrtve ribe. Koncentracije kadmija bile su pet puta veće od dopuštenih i više od 60 % kadmija se apsorbiralo u vodu i tlo. Kina se smatra zemljom koja ima najveći porast industrijalizacije i ekonomskog razvoja, ali briga o okolišu ne prati industrijalizaciju stoga Kina ima velike probleme sa zbrinjavanjem otpada. Kadmij i drugi teški metali otpuštaju se u rijeke pa su koncentracije u njima jako često iznad dozvoljenih koncentracija [11].

Ekonomski najrazvijeniji dio Kine,estuarij rijeke Changjiang, prima velike količine otpadnih voda te agrikulturalnih i komunalnih muljeva te zbog toga ima velike probleme sa koncentracijama kadmija (slika 4).



Slika 4. Usporedba koncentracija kadmija u rijeci Changjiang i Tihom oceanu [10]

Maksimalno dopuštena koncentracija kadmija u vodi za piće je 0,005 mg/L. Kadmij se u vodi za piće ispušta putem korozije galvaniziranih cijevi te ga ima u varovima grijača za vodu i hladnjacima te pipama gdje se kadmij apsorbira u vodu.

Neke od metoda uklanjanja kadmija iz vode za piće su izmjena iona,reverzna osmoza,destilacija i omekšavanje pomoću vapnene vode. Izmjena iona radi na principu da se kadmijevi ioni apsorbiraju u mineralne čestice kationske smole. Reverzna osmoza temelji se na principu prolaska vode kroz membranu,ali mogu proći samo čestice vode,dok veći ioni kao kadmijevi ne mogu proći. Reverznom osmozom se uklanja 90 % i više kadmija iz vode za piće. Vapnena voda (kalcijev hidroksid) se dodaje kako bi se povisio pH vode i tipično se koristi za omekšavanje vode pri čemu se uklanjaju magnezij i kalcij,a time i kadmij [12].

4.2 ONEČIŠĆENJE U MORU

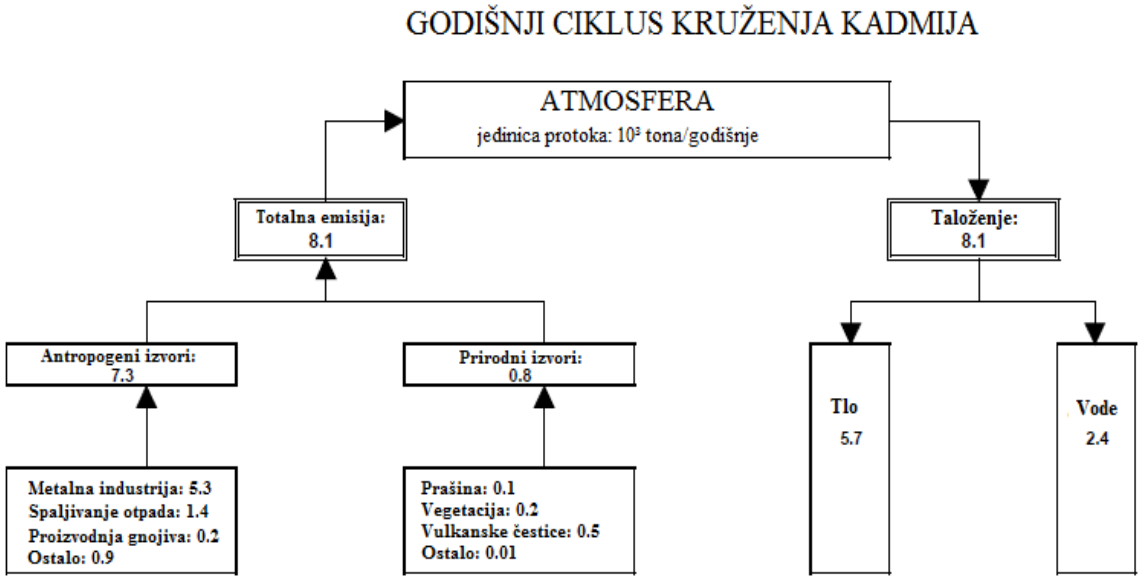
Najčešći izvori onečišćenja kadmija u moru su slični kao i kod rijeka,a to su otpadne vode od drenaže rudnika i prerada ruda. Velike koncentracije kadmija dolaze u mora i oceane putem rijeka. Transport kadmija iz slatkovodnih voda u oceane i mora događa se u formi čestica ili je otopljen i ovisi o stanju rijeka,mineralizaciji i izvoru onečišćenja te veliki utjecaj imaju vremenske prilike i erozija. Procjenjuje se da je godišnji tok kadmija između 100 i 500 tona [13].

Prosječna koncentracija kadmija u moru je između 0,02 i 0,1 g/L, a kada ne bi bilo antropogenog onečišćenja koncentracija u moru bi bila između 5 i 100 ng/L. Vertikalna distribucija kadmija u moru je takva da se koncentracija povećava prema dnu. Do takve distribucija došlo je zato što fitoplanktoni na površini mora apsorbiraju kadmij te su mjerene koncentracije manje. Nadalje, na veće koncentracije kadmija na morskom dnu utječu i morske struje koje mogu premještati kadmij s područja većeg onečišćenja na područje manjeg onečišćenja te sedimanti koji ga ispuštaju [13].

5. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

U atmosferi kadmij se ponaša drugačije nego u vodama i tlima te poprima neka drugačija svojstva. Najčešće se pojavljuje u obliku oksida od kojih je najčešći kadmijev oksid (CdO) koji se smatra najotrovnijim spojem kadmija kada se inhalira.Zbog svojih svojstava može se transportirati na veće udaljenosti i s time postaje još opasniji jer se onečišćenje može proširiti. Zbog svih navedenih razloga postavljaju se granične vrijednosti kadmija u različitim postrojenjima, ali krajnje rješenje za smanjenje koncentracija kadmija u atmosferi je smanjenje emisija.

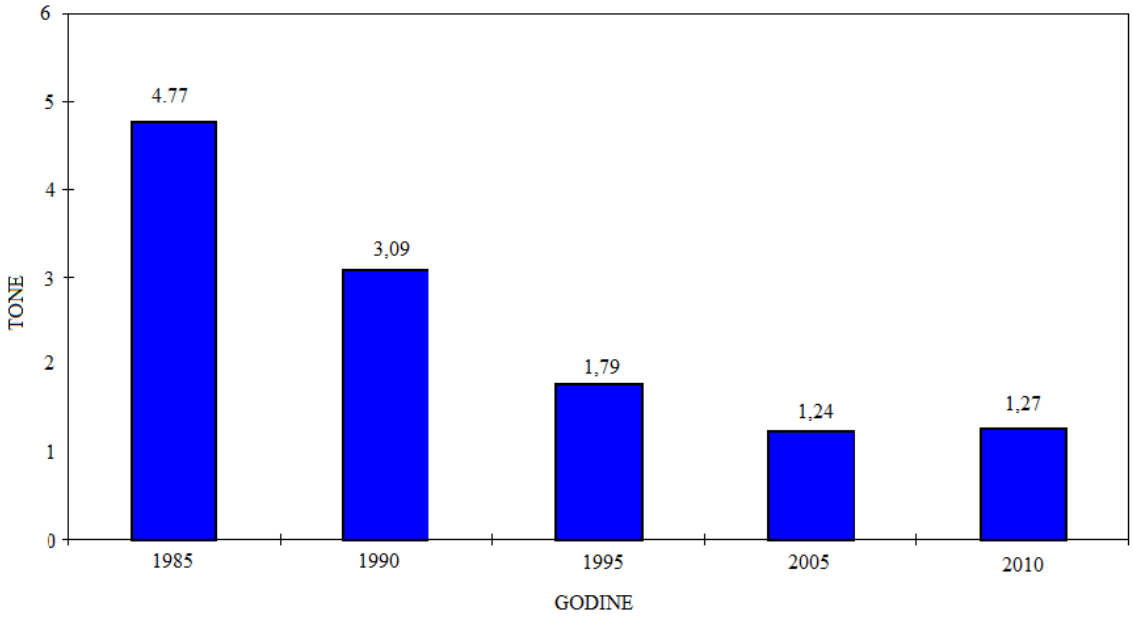
Koncentracije kadmija sve se više smanjuju s godinama što nam dokazuju podaci da je ukupna koncentracija emitiranog kadmija u Europi 1970. godine bila 40 tona,a 1996. godine 20 tona.Razlog tome je jer su se ugljin i zemni plin sve manje koristili kao energenti i zato što se poboljšavaju politike gospodarenjem otpadom. Procjenjuje se da je godišnji tok kadmija 1000 tona, a samo 10 % ukupnih emisija je iz prirodnih izvora. (slika 5.) [14].



Slika 5. Godišnji ciklus kruženja kadmija [14]

Koncentracije kadmija ovise o tome na kojim se mjestima vrše mjerenja. U predjelima gradova gdje je razvijenija industrija koncentracije mogu doseći 20 ng/m^3. U prigradskim dijelovima i dijelovima gdje se odvija promet koncentracije su između 0,2 i 2,5 ng/m^3,dok su u ruralnim predjelima koncentracije kreću od 0,1 do 0,4 ng/m^3.

Prosječna koncentracija kadmija 1964. godine bila je 0,2 ng/m^3, ali ona se povećala idućih desetljeća. Razvijene zemlje EU puno ulažu u brigu u okolišu i smanjenju emisija onečišćujućih tvari pa tako i kadmija što možemo vidjeti na primjeru Austrije (slika 6.) [14].



Slika 6. Razvoj emisija kadmija u razdoblju od 1985.-2010. godine [14]

Kadmij,kao i ostali metali, prisutni su u zraku u obliku čestica,neotopljeni ili u obliku soli. Metali su manje prisutni u obliku plinova,ali se mogu pojavljivati u određenim uvjetima ili se mogu apsorbirati na čestice. Djelovanje kadmija uvelike ovisi o veličini čestica pa će tako manje čestice biti pogodne za lak ulazak u respiratorni sustav te transportiranje na veće udaljenosti što u konačnici rezultira većim onečišćenjem [14].

5.1 IZVORI KADMIJA U ATMOSFERI

Kadmij se emitira u okoliš iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori kadmija su vegetacija na koju otpada 25 % ukupne emisije dok se ostalih 75 % odnosi na emisije iz vulkanskih eksplozija,šumskih požara i ispuštenih čestica iz tla. Antropogeni izvori kadmija su procesi gorenja u proizvodnim pogonima koji za energente koriste fosilna goriva kao što su ugljen i zemni plin. Prosječna koncentracija kadmija u ugljenu je manja od 1 mg/kg, ali ona može varirati ovisno o vrsti ugljena. Izgaranje fosilnih goriva uzrokuje 29 % ukupne emisije kadmija u atmosferu. Kadmij se skoro nikada ne pojavljuje sam u okolišu, već se nalazi u rudama sa drugim metalima kao što su cink,olovo i bakar te se pri obradi tih metala velika koncentracija kadmija ispusti u atmosferu. Procjenjuje se da se 38 % ukupne emisije kadmija u atmosferu u Europi odnosi upravo na industriju metala. Spojevi kadmija koji se emitiraju iz tih pogona su CdO,$CdCl_2$,CdS i $CdSO_4$ i većinom su to spojevi koji dominiraju kada je u pitanju onečišćenje kadmijem. Manje emisije uzrokuju pesticidi koji imaju više utjecaja na tlo i odlaganje otpada. Promet je također veliki emiter kadmija u atmosferu koji uzrokuje 18 % totalne emisije u Europi. Razlog tomu je što se kadmij nalazi u gorivu i koristi se kao zaštita od korozije na mnogim dijelovima u automobilu [14].

6. UTJECAJ NA LJUDSKO ZDRAVLJE

Kadmij i kadmijevi spojevi su poznati po toksičnosti za ljudski organizam, ali i životinje. Njegova toksičnost djeluje na sve sustave i sve funkcije u ljuskom tijelu,a najviše utjecaja ima na djelovanje pluća, srca, jetre i tkiva kostiju. Kadmij kao element nema nikakve fiziološke i biološke značajke u ljudskome tijelu. Najčešći putovi ulaska kadmija u organizam su inhalacijom i unošenjem hrane ili vode koje sadrže velike količine kadmija. Radnici koje rade u postrojenjima obrade kadmijevih i cinkovih ruda te pušači duhana su najviše izloženi inhalaciji kadmija. Jedna cigareta sadrži oko 2 μg kadmija i 2-10 % se prenosi u duhanski dim. Pušači imaju dvostruku višu koncentraciju kadmija u krvi i tijelu nego nepušači [15]. Putem prehrane kadmij se najviše unosi iznutricama životinja,povrćem i jestivim gljivama koji apsorbiraju kadmij uz tla. .

Prosječni dnevni unos kadmija prehranom u industrijskim zemljama je 30-50 μg ,ali ne apsorbira se sav kadmija u organizam već samo 1-10% [15]. Postoje države gdje su koncentracija kadmija u tlu i vodama veće nego što bi trebale biti te to utječe na unos kadmija u ljudski organizam. Primjer za takvu država je Japan koji je 1960-ih godina zahvatila već prije spomenuta Itai-Itai bolest koja je bila uzrokovana visokim koncentracijama kadmija u riži. Simptomi te bolesti su jaki bolovi u kralježnici i nogama, frakcijama u kostima zato što kadmij uzrokuje omekšavanje kostiju i otkazivanje bubrega. Slika 7. prikazuje posljedice *Itai- Itai* bolesti.

Izlučivanje kadmija iz tijela je jako sporo te se ono se odvija uglavnom kroz urin. Razlog tome je što se kadmij jako brzo hvata za protein metalotionenin koji je uglavnom sadržan u nefronima,osnovnim jedinicama bubrega. 50 % kadmija u tijelu je akumulirano u jetri i bubrezima. Vrijeme raspadanja kadmija u bubrezima je 6 do 38 godina,dok je u jetri 9 do 18 godina,a razlog tome je što kadmija nema nikakvu funkciju u organizmu i tijelo ga ne troši. Izmjerene količine kadmija u krvi pokazuju nedavno otrovanj dok nam izmjerene koncentracija u urinu pokazuju dugotrajnu izloženost organizma [15].



Slika 7. Posljedice Itai-Itai bolesti [16]

RESPIRATORNI SUSTAV

Inhalacija je najdirektniji put kadmija u ljudski organizam te su pluća jedan od najugroženijh organa. Spojevi koji ulaze u respiratorni sustav su kadmijeve pare,kadmijev oksid i soli. Emfizem je simptom koji se javlja pri kroničnom trovanju kadmijem koji se očituje otežanim disanjem i praćen je bronhitisom.

Akutno trovanje kadmijem se manifestira u prvih 4-10 sati od inhalacije kadmija. Simptomi akutnog trovanja su slični simptomima gripe,povećana tjelesna temperatura i mijalgija.

Zbog svoje toksičnosti,kadmij se smatra i kancerogenim. Pošto se nije mogla utvrditi izravna korelacija između trovanja kadmijem i raka pluća Svjetska zdravstvena organizacija provela je laboratorijska istraživanja. Ona su pokazala da laboratorijski štakori koji su bili izloženim različitim spojevima kadmija oboljeli od raka pluća [15].

KARDIOVASKULARNI SUSTAV

Visoke koncentracije kadmija u organizmu utječu i na kardiovaskularni sustav te je najčešći simptom hipertenzija ili povišeni tlak. Znanstvenici su istraživali povezanost između koncentracije kadmija u gradovima i srčanih bolesti i došli su do značajne korelacije (r=0,76). Još neke bolesti srca uzrokovane visokim koncentracijama kadmija su ateroskleroza,kongestivni srčani udar i miokardijska distrofija. Pušenje duhana također ima utjecaj na koncentracija kadmija u krvi što u konačnici može rezultirati bolesti perifernih arterija [15].

MOKRAĆNI SUSTAV

Njveći negativni utjecaj kadmij ima na bubrege zato što se najviše kadmija taloži u njima. Kadmij može biti taložen godinama u bubrezima prije nego što tijelo počne pokazivati ikakve znakove otrovanja. Kortikalna nekroza bubrega je simptom koji se javlja pri akutnom otrovanju sa visokom koncentracijom kadmija. Znanstvenici su utvrdili da postoje različiti biomarkeri koji nam mogu dokazati dali je kadmij u bubrezima u povišenima koncentracijama kao što su β2 i α1 mikroglobulini. Normalne koncentracije kadmija u krvi su do 4 μg. Radnici koji rade u postrojenjima pri kojima su izloženi kadmiju imaju veće šanse za oboljenja. Neka o oboljenja mogu biti bubrežni kamenac i mnoge druge bolesti bubrega [15].

PROBAVNI SUSTAV

Unošenjem visokih doza kadmija u organizam nadražuje se gastralni epitel, a načini unosa kadmija u probavni sustav su hranom koja sadrži koncentracije kadmija ili hrana koja je bila spremljena u kontejnere koji u sebi mogu sadržavati tragove kadmija. Simptomi ozbiljnog trovanja probavnog sustava su mučnina, povraćanje,bolovi u želucu, proljev i ostipacija. Unošenje relativno malih koncentracija kadmija u organizam ne uzrokuju nikakve štete po organizmu [15].

7. METODE ANALIZE

7.1 METODE ANALIZE U BIOLOŠKIM UZORCIMA

Pod biološkim uzorcima podrazumijevaju se uzorci uzeti iz živih organizama (krv, kosa, urin, zubi, bubrezi, jetra). Najučestalije metode za određivanje kadmija u biološkim uzorcima su AAS (atomska apsorpcijska spektrometrija) i AES (atomska emisijska spektrometrija) te su dobro prihvaćene među znanstvenicima i daju dobre rezultate. Većina uzorka se priprema digestijom u nitritnoj kiselini. Pri analiziranju potrebno je poduzeti sve mjere opreza i smanjiti sve moguće emisije kako ne bi došlo do otrovanja. Posuđe koje je korišteno pri analiziranju potrebno je oprati u kiselini i destiliranoj vodi [17].

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je metoda kemijske analize za određivanje koncentracija pojedinih metala u otopini. Atomi elementa apsorbiraju ultraljubičasto ili vidljivo svijetlost te se tako prebacuju na više razine energije. Postoje dvije vrste atomizacija uzorka kod AAS metode,a to su plamena atomizacija (FASS) i elektotermička atomizacija (ETAAS ili GFASS). Elektrotermička atomizacija ima veću upotrebu zato što može mjeriti manje koncentracije elementa u uzorku. Granica detekcija za kadmij kod FAAS metode je 0,8 $\mu g/dm^3$ dok je kod ETAAS granica detekcije 0,002 $\mu g/dm^3$. Prednosti korištenja AAS su osjetljivost na širok raspon koncentracija, brzina i preciznost. Neki elementi se ne mogu odrediti zbog atmosferske apsorpcije i interferencije. Na slici 8. prikazan je komercijalni AAS spektrometar [18].

Metoda atomske apsorpcijske spektrometrije koristi se za određivanje koncentracija kadmija u krvi, ljudskom mlijeku, bubrezima, urinu i u biološkim materijalima.



Slika 8. Prikaz atomskog apsorpcijskog spektrometra [19]

ICP-AES (atomska emisijska spektrometrija) je metoda kemijske analize koja se temelji na činjenici da pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje emitiraju energiju točno određene valne duljine. Svaki element emitira različite valne duljine i na temelju toga se detektiraju različiti elementi. Intenzitet energije emitirane na odabranoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku. Određivanje valnih duljina koje emitira analizirani uzorak te njihovog intenziteta rezultira kvalitativnim i kvantitativnim sastavom uzorka. Granice detekcije kadmija kod AES metode su manje od 1 ppb. AES metoda omogućuje određivanje više elemenata istovremeno,visok raspon koncentracija i veliku osjetljivost. Nedostatci su velika mogućnost spektralnih interferencija i skuplji je nego AAS [20].

Atomska emisijska spektrometrija koristi se za određivanje kadmija u različitim biološkim materijalima.

XRF(rendgenska fluorescentna analiza) i NAA(n-acetil aspartate) metode se koriste pri in vitro mjerenjima na bolesnicima kod kojih se treba dokazati trovanje kadmijem. Metode se primjenjuju u jetri i bubrezima gdje je granica detekcije 2 mg u bubrezima i 1,5 μg/g za jetru.

7.2 METODE ANALIZE U OKOLIŠNIM UZORCIMA

Okolišni uzorci su oni uzorci koji se uzimaju u tlu,vodi ili zraku. Kao i kod bioloških uzoraka, AAS i AES te ICP-MS su najučestalije metode detekcije kadmija. Pošto je kadmij u zraku najčešće vezan za čestice,uzorkovanje zraka najčešće se odvija pomoću staklenih vlakana i membranskih filtera koji skupljaju te čestice. ICP-MS metoda se najviše primjenjuje za određivanje kadmija u zraku i česticama u zraku,iako se primjenjuje i za uzorke iz vode [21].

Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) je u anorganskoj kemiji jedna od najboljih metoda određivanja elemenata Ima sposobnost određivanja skoro svih metala i nekih nemetala. To je tehnika u kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor,a detekcija se vrši masenom spektrometrijom. U usporedbi s AAS tehnikom ova tehnika ima veću brzinu,preciznost i osjetljivost. Granica detekcije kadmija s ICP-MS metodom analiziranja je 1 pg/m^3 u česticama zraka [22]. Na slici 9. je prikaz ICP-MS spektrometra.



Slika 9. ICP-MS uređaj[22]

Rendgenska fluorescentna analiza (XRF) je analitička metoda za određivanje skoro svih elemenata koji su prisutni u ispitivanom uzorku. XRF zračenje je inducirano kada fotoni dovoljno visoke energije, emitirani iz izvora X-zraka, udaraju u ispitni uzorak. Princip rada XRF analize bazira se na mjerenju valne duljine,intenziteta i energije fotona karakterističnog X-zračenja, emitiranog iz uzorka. S time se omogućava identifikacija elementa i određivanje njegove mase ili koncentracije. XRF metoda se najčešće upotrebljava pri detekciji teških metala u tlu. Granica detekcije kadmija ovom metodom je 2,5 $\mu g/m^3$ [23].

Spektrometrija laserski inducirane plazme (LIBS) je metoda koja je zasnovana na analizi emitiranog zračenja plazme koja se formira na uzorku koji je prethodno bio pod utjecajem laserske zrake. LIBS ima mogućnost analiziranja svih vrsta uzoraka bez obzira na to u kojem su oni elementarnom stanju te može analizirati sve elemente. Razlog tomu je što svaki element emitira karakteristične frekvencije. Prednosti LIBS metode je brzina gdje se već u par sekundi detektira element, sačuvanost uzorka i nema interferencije [24].

8. ZAKONSKA REGULATIVA

Zakon o potvrđivanju protokola o teškim metalima (NN 5/2007)

Zakon o potvrđivanju protokola o teškim metalima temeljen je na konvenciji koja se održala 1979 g. u Ženevi. Zakon postavlja mjere smanjenja kadmija i drugih teškim metala u postrojenjima koja se smatraju najvećim onečišćivačima okoliša. Te mjere nadzora pridonose zaštiti okoliša i zaštiti zdravlja ljudi.

Postrojenja koje se smatraju najvećim onečišćivačima kadmijem i koja ga najviše emitiraju su ona koja koriste loživo ulje i ugljen kao energente. Mjere koje se uvode kako bi se smanjile emisije u tim postrojenjima su: prijelaz s ugljena na goriva s manjim emisijama teških metala, elektrostatski kondenzatori (ESK), uklanjanje sumpora mokrim postupkom iz otpadnog plina i filteri od tkanine (FT).

Mjere se poduzimaju i kod industrija obojenih metala gdje se kadmij najviše emitira pri taljenju. Mjere koje se poduzimaju su taljenje plamenom i kupke za taljenje, npr. rotacijski pretvarač s vršnim plamenom.

Industrija cementa i postrojenja koja spaljuju komunalni,medicinski i opasni otpada također emitiraju kadmij u atmosferu. Mjere koje se poduzimaju u industriji cementa su FT,ESK i adsorpcija ugljika. Nadzorne mjere u postrojenjima za spaljivanje su visokodjelotvorni uređaji za ispiranje plina, ESK,vlažni ESK, filtri od tkanine, ubrizgavanje ugljika + FT i filtriranje ugljičnim ležištem [25].

Uredba o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/2012) i Uredba o izmjenama i dopuni Uredbe o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 84/2017)

Donošenjem ove uredbe 2012. propisuju se granične vrijednosti i ciljane vrijednosti za pojedine onečišćujuće tvari u zraku,pa tako i za kadmij. Ciljana vrijednost za kadmij s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi je 5 ng/m^3, a vrijeme osrednjavanja je jedna kalendarska godina. Granične vrijednosti razina ukupne taložne tvari (UTT) za kadmij je 2 $\mu g/m^2$ po danu, a vrijeme osrednjavanja je jedna kalendarska godina.

Ukupna taložna tvar (UTT) je ukupna masa onečišćujućih tvari koja se prenosi iz zraka na površine (tlo, vegetacija, voda, građevine i drugo) po površini kroz određeno razdoblje. Utvrđuju se donji i gornji pragovi procjene. Pragovi služe za određivanje uvjeta za procjenu koncentracija onečišćujućih tvari u zraku unutar zone ili aglomeracije s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi, vegetacije i ekosustava. Primjenjuju se sljedeći gornji i donji pragovi procjene za zaštitu ljudi: gornji prag za kadmij je 3 ng/m^3 (60% GV), a donji prag je 2 ng/m^3 (40% GV) dok je vrijeme osrednjavanja jedna godina [26].

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014)

Ovaj pravilnik utvrđuje tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog zemljišta, njihove najveće dopuštene koncentracije u tlu te mjere za sprječavanje onečišćenja okoliša. To se sve radi u svrhu kako bi tlo bilo pogodno za proizvodnju hrane koju ljudi konzumiraju,a i radi zaštite okoliša.

Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim ako sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK). Dopuštene koncentracije kadmija za pjeskovito tlo su 0,0-0,5 mg/kg,za praškasto-ilovasto tlo je 0,5-1,0 mg/kg dok je za glinasto tlo dopuštena koncentracija 1,0-2,0 mg/kg. Za teške metale olovo (Pb) i krom (Cr) ukoliko je pH vrijednost glinastog tla manji od 5,0 tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za praškasto – ilovasta tla, a ukoliko je pH praškasto – ilovastog tla manji od 5,0, tada se primjenjuje granična vrijednost propisana za pjeskovita tla [27].

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08)

Pod pojmom otpadnog mulja se podrazumijeva otpadni mulj iz urađaja za pročišćavanje otpadnih voda te otpadni mulj iz septičkih jama.

U poljoprivredi se koristi obrađeni mulj, a to je otpadni mulj koji je koji je podvrgnut biološkoj, kemijskoj ili toplinskoj obradi, dugotrajnom skladištenju, ili bilo kojem drugom postupku kojim se znatno smanjuju fermentabilnost i opasnosti po zdravlje koje bi proizišle iz njegovog korištenja.

Obrađeni mulj se može koristiti u poljoprivredi samo ako sadrži manje koncentracije teških metala i organske tvari od propisanih graničnih vrijednosti.

Dopuštena koncentracija kadmija u kg suhe tvari reprezentativnog uzorka obrađenog mulja je 5 mg/kg. Koncentracija kadmija u tlu na kojem se koristi obrađeni mulja ovisi o pH tla. Za pH između 5 i 5,5 dopuštena koncentracija je 0,5 mh/kg, za pH između 5,5 i 6,5 dopuštena koncentracija je 1 mg/kg, a za tla kojima je pH veći od 6,5 dopuštena koncentracija kadmija je 1,5 mg/kg [28].

Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017)

Ovim pravilnikom se propisuju parametri zdravstvene ispravnosti indikatorski parametri i parametri radioaktivnih tvari u vodi za ljudsku potrošnju. Isto tako se određuju parametri, vrijednosti parametara, vrste i opseg analiza uzoraka te učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju za provedbu monitoringa vode za ljudsku potrošnju te za provedbu monitoringa radioaktivnih tvari.

Granične vrijednosti za kadmij prema ovom pravilniku su 5,0 µg/L [29].

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13)

Pravilnik propisuje propisuju granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u građevine javne odvodnje.

Također se propisuju i kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja komunalnih otpadnih voda te iznimno dopuštena ispuštanja u podzemne vode, metodologija uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda.

Prema ovom pravilniku granična koncentracija kadmija u otpadnim vodama mora biti 0,1 mg/L i za ispuštanje u površinske vode i u sustave javne odvodnje.Ispuštanje kadmija u podzemne vode je zabranjeno [30].

Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani (NN 16/05)

Ovim Pravilnikom utvrđuju se vrste i količine toksina, teških metala i metaloida te drugih štetnih tvari koje se mogu nalaziti u hrani. Štetna tvar jest biološka, kemijska i fizikalna tvar štetna za zdravlje ljudi koja nije namjerno dodana hrani, a čija je prisutnost u hrani posljedica postupaka tijekom proizvodnje, prerade, pripreme, tretiranja, pakiranja, transporta ili skladištenja te hrane ili posljedica okolišnog zagađenja.

Ovim pravilnikom propisane su granične koncentracije kadmija u hrani.Granične koncentracije kadmija u mesu i ribi su 0,05 mg/kg,glavonošcima i školjkašima 1,0 mg/kg,u većini žitarica je 0,2 mg/kg,u voću i povrću te u jajima je 0,05 mg/kg,u mlijeku je 0,01 mg/L i u dječjoj hrani je 0,03 mg/kg [31].

9.ZAKLJUČAK

Kadmij se smatra jednim od najotrovnijih elemenata periodnog sustava te negativno utječe na okoliš i žive organizme. Ovaj rad je opisao utjecaj kadmija na sastavnice okoliša (tlo ,vodu i zrak). Izvor kadmija u sastavnicama je najčešće iz industrija obrade metala te iz pogona koje kao energente koriste ugljen i plin. Koncentracije kadmija u okolišu će biti veće na dijelovima gdje je razvijena industrija i promet dok će u ruralnom sredinama koncentracije biti manje.

Kadmij se najčešće konzumira putem biljaka koje su rasle na tlu koje je imalo povećane koncentracije kadmija, ali i pušenjem duhana i inhalacijom. Trovanje kadmijem je ozbiljno stanje organizma i ostavlja trajne posljedice. Zemlje svijeta i EU donose direktive i zakone kako bi se smanjile emisije kadmija u okoliš te je to jedna od mjera zaštite okoliša od onečišćenja kadmijem.

10.Popis literature

1. *Spojevi,dobivanje i uporaba kadmija*. Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/spojevi.html. Datum pristupa: 23.8.2018.

2. *Sources and Pathways of Cadmium in the Environment Part 1*. Dostupno na: http://what-when-how.com/mechanisms-of-cadmium-toxicity-to-various-trophic-saltwater-organisms/sources-and-pathways-of-cadmium-in-the-environment-part-1/. Datum pristupa: 23.8.2018.

3. European Commission,*AMBIENT AIR POLLUTION BY AS, CD AND NI COMPOUNDS.* Dostupno na: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf. Datum pristupa: 23.8.2018.

4. *Spojevi,dobivanje i uporaba kadmija.*. Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/spojevi.html. Datum pristupa: 23.8.2018.

5. European Commission,*AMBIENT AIR POLLUTION BY AS, CD AND NI COMPOUNDS.* Dostupno na: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf. Datum pristupa: 23.8.2018.

6. Drčić, D.*: Ekotokskologija kadmija.* Dostupno na: : https://hrcak.srce.hr/115093. Datum pristupa: 23.8.2018

7. *Spojevi,dobivanje i uporaba kadmija.*. Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/spojevi.html. Datum pristupa: 23.8.2018.

8. Alloway**,** Brian J*: Heavy Metals in Soils.Springer*,2013 Str.:283.-308.

9. *Sources and Pathways of Cadmium in the Environment Part 2.* Dostupno na: http://what-when-how.com/mechanisms-of-cadmium-toxicity-to-various-trophic-saltwater-organisms/sources-and-pathways-of-cadmium-in-the-environment-part-2/. Datum pristupa: 23.8.2018.

10. *Sources and Pathways of Cadmium in the Environment Part 1.* Dostupno na: http://what-when-how.com/mechanisms-of-cadmium-toxicity-to-various-trophic-saltwater-organisms/sources-and-pathways-of-cadmium-in-the-environment-part-1/ . Datum pristupa:25.8.2018.

11. *Cadmium Spill Threatens Water Supply.* Dostupno na: https://www.wsj.com/articles/SB10001424052970204740904577193680165583346. Datum pristupa: 25.8.2018

12. *Cadmium in well water.*Dostupno na : http://www.filterwater.com/t-cadmium.aspx. Datum pristupa:25.5.2018.

13. UK Marine Special Areas Of Conservation: *Cadmium.* Dostupno na : http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_2.htm Datum pristupa: 25.8.2018

14. European Commission,*AMBIENT AIR POLLUTION BY AS, CD AND NI COMPOUNDS.* Dostupno na: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf. Datum pristupa: 23.8.2018.

15. Agency for Toxic Substances and Disease, *Cadmium Toxicity.* Dostupno na: : https://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/docs/cadmium.pdf. Datum pristupa:25.8.2018.

16. Dökmeci, A.; Ongen, A.; Dagdeviren, S.: *Enviromental Toxicity of Cadmium and Health Effect.* Dostupno na: https://www.researchgate.net/publication/273123192_Environmental_Toxicity_of_Cadmium_and_Health_Effect. Datum pristupa: 28.8.2018

17. Faroon,O.; Ashizawa, A.; Wright, S.: *Toxicological Profile for Cadmium.* Dostupno na: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158833/. Datum pristupa:25.5.2018.

18. Hill, S.; Fisher, A.: *Atomic Absorption, Methods and Instrumentation.* Dostupno na: https://www.sciencedirect.com/topics/neuroscience/atomic-absorption-spectroscopy. Datum pristupa:28.8.2018

19. *Absorption Spectometer.* Dostupno na: http://www.directindustry.com/prod/u-therm-international-hk-limited/product-65661-702341.html. Datum pristupa: 28.8.2018

20. *ICP-AES Tehnique Description.* Dostupno na: https://minerals.cr.usgs.gov/gips/na/5process.html. Datum pristupa: 28.8.2018.

21. Faroon,O.; Ashizawa, A.; Wright, S.: *Toxicological Profile for Cadmium.* Dostupno na: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158833/. Datum pristupa:25.5.2018.

22. *Introduction to ICP-MS.* Dostupno na: https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html. Datum pristupa: 28.8.2018

23. *RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA*. Dostupno na: https://www.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/Nedestruktivna%20hemijska%20analiza%20-%20odabrana%20poglavlja/XRF/X-Ray%20Fluorescence%20Analysis%20FINAL%20SRPSKI.pdf. Datum pristupa: 28.8.2018

24. *Spektroskopija laserski indukovanog proboja (LIBS).* Dostupno na: http://www.ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/Primenjena%20spektrohemija/2013/milica%20vinic.pdf. Datum pristupa: 28.8.2018.

25. ZAKON O POTVRĐIVANJU PROTOKOLA O TEŠKIM METALIMA Dostupno na:https://narodnenovine.nn.hr/clanci/medunarodni/2007_05_5_66.html. Datum pristupa:25.5.2018.

26. UREDBA O RAZINAMA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAKU Dostupno na:https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2012_10_117_2521.html Datum pristupa: 25.5.2018

27. PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA. Dostupno na : https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html. Datum pristupa:25.5.2018

28. PRAVILNIK O GOSPODARENJU MULJEM IZ UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA KADA SE MULJ KORISTI U POLJOPRIVREDI. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_38_1307.html. Datum pristupa:25.5.2018.

29. PRAVILNIK O PARAMETRIMA SUKLADNOSTI, METODAMA ANALIZE, MONITORINGU I PLANOVIMA SIGURNOSTI VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU TE NAČINU VOĐENJA REGISTRA PRAVNIH OSOBA KOJE OBAVLJAJU DJELATNOST JAVNE VODOOPSKRBE. Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html. Datum pristupa: 28.8.2018.

30. PRAVILNIK O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA OTPADNIH VODA. Dostupno na: https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html. Datum pristupa: 28.8.2018.

31. PRAVILNIK O TOKSINIMA, METALIMA, METALOIDIMA TE DRUGIM ŠTETNIM TVARIMA KOJE SE MOGU NALAZITI U HRANI. Dostupno:https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_02_16_283.html. Datum pristupa:25.5.2018

11.Popis slika

Slika 1. Grikonit

Slika 2.Prikaz ovisnosti topljivosti kadmija o pH

Slika 3. Koncentracije kadmija u riži i tlu;Toyama ,Japan

Slika 4. Usporedba koncentracija kadmija u rijeci Changjiang i Pacifičkom oceanu

Slika 5. Godišnji ciklus kruženja kadmija

Slika 6. Emisije kadmija u tonama od 1985.-2010.godine,Austrija

Slika 7. Posljedice Itai-Itai bolesti

Slika 8. Prikaz adsorpcijskog spektrometra

Slika 9.ICP-MS spektrometar