

ONEČIŠĆENJE VODE I TLA TEŠKIM METALIMA

Kajtuzović, Leon

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:494363>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-08**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Veleučilište u Karlovcu
Odjel sigurnosti i zaštite
Stručni diplomski studij Sigurnost i zaštita

Leon Kajtuzović

ONEČIŠĆENJE VODE I TLA TEŠKIM METALIMA

DIPLOMSKI RAD

Karlovac, 2024

Karlovac University of Applied Sciences
Safety and Protection Department
Professional graduate study of Safety and Protection

Leon Kajtuzović

**WATER AND SOIL POLLUTION
BY HEAVY METALS**

MASTER THESIS

Karlovac, 2024

Veleučilište u Karlovcu
Odjel sigurnosti i zaštite
Stručni diplomski studij Sigurnost i zaštita

Leon Kajtuzović

ONEČIŠĆENJE VODE I TLA TEŠKIM METALIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

Karlovac, 2024



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Stručni studij: Stručni diplomski studij Sigurnost i zaštita

Usmjerenje: Zaštita na radu

Karlovac, 2024.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: **Leon Kajtuzović**

Matični broj: 0422421018

Naslov: **Onečišćenje vode i tla teškim metalima**

Opis zadatka:

Teški metali pojavljuju se kao prirodni sastojci zemljine kore, a oslobađaju se i ljudskim djelovanjem. Budući da se teški metali ne mogu razgraditi ili uništiti, ispuštanjem iz antropogenih izvora ostaju u okolišu, odnosno njihova koncentracija u okolišu raste. Teški metali su postojani i u velikim količinama toksični za okoliš te pogubni za žive organizme. Stoga je cilj ovog rada dati pregled i svojstva najčešćih teških metala koji dospijevaju u vodu i tlo iz različitih izvora, s posebnim osvrtom na njihov utjecaj ne samo na okoliš već i ljudsko zdravlje.

Također, u radu će se obraditi i metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda i tla.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Previđeni datum obrane:

02/2024.

07/2024

09/2024

Mentor:

Predsjednik Ispitnog Povjerenstva:

dr. sc. Jasna Halambek, v. pred.

Lidija Jakšić, mag. ing. cheming., pred.

PREDGOVOR

Izjavljujem da sam završni rad pod naslovom **Onečišćenje vode i tla teškim metalima** napisao samostalno koristeći znanja stećena tijekom studija i navedenu stručnu i znanstvenu literaturu.

Želio bih se zahvaliti svim profesorima Veleučilišta u Karlovcu, a posebno mojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek, v.pred. i komentorici Lidiji Jakšić, mag. ing. cheming., pred. na uloženom strpljenju i trudu te na svim prenesenim znanjima

Posebno bih se želio zahvaliti svojoj djevojci, obitelji i prijateljima na svojoj pruženoj podršci jer bez njih moje školovanje ne bi bilo moguće.

Leon Kajtuzović

SAŽETAK

U današnje doba onečišćenje teškim metalima predstavlja sve veći problem u svijetu. Razni prirodni izvori poput erupcija vulkana i trošenja sedimentnih stijena i otpada iz rudnika te mnogi antropogeni izvori kao što su rudarenje, metaloprerađivačke industrije, poljoprivreda u kojoj se koriste pesticidi i gnojiva, ali i nepropisno odlaganje otpada dovode do istjecanja velikih količina teških metala u okoliš koji ne samo da onečišćuju okoliš već i nepovoljno djeluju na zdravlje ljudi, kao i biljni i životinjski svijet.

Ovaj rad opisuje svojstva teških metala i ljudske djelatnosti putem kojih oni dospjevaju u okoliš, te njihovo djelovanje na čistoću okoliša i zdravlje živih organizama. U radu su također prikazane i metode pomoću kojih je moguće odstraniti teške metale iz okoliša i tako smanjiti zagađenje okoliša izazvano njihovim neadekvatnim ispuštanjem i zbrinjavanjem.

Ključne riječi: teški metali, okoliš, metode, antropogeni izvori, prirodni izvori.

SUMMARY

Nowadays, heavy metal pollution is a growing problem in the world. Various natural sources such as volcanic eruptions and wear of sedimentary rocks and waste from mines and many anthropogenic sources such as mining, metal processing industries, agriculture in which pesticides and fertilizers are used, but also improper disposal of waste lead to the release of large amounts of heavy metals into the environment, which they not only pollute the environment but also adversely affect human health, as well as plant and animal life.

This paper describes the properties of heavy metals and human activities through which they reach the environment, and their effect on the cleanliness of the environment and the health of living organisms. The paper also presents methods by which it is possible to remove heavy metals from the environment and thus reduce environmental pollution caused by their inadequate discharge and disposal.

Key words: heavy metals, environment, methods, anthropogenic sources, natural sources

SADRŽAJ

ZAVRŠNI ZADATAK.....	I
PREDGOVOR.....	II
SAŽETAK.....	III
SADRŽAJ.....	IV
1. UVOD.....	1
2. SVOJSTVA TEŠKIH METALA	2
2.1. Živa (Hg)	3
2.2. Olovo (Pb).....	5
2.3. Kadmij (Cd)	7
2.4. Arsen (As)	9
2.5. Krom (Cr)	11
2.6. Cink (Zn)	13
2.7. Bakar (Cu).....	15
2.8. Nikal (Ni)	18
2.9. Željezo (Fe).....	20
2.10. Selenij (Se)	22
2.11. Kositar (Sn)	25
2.12. Kobalt (Co).....	27
2.13. Mangan (Mn).....	29
2.14. Vanadij (V)	31
3. IZVORI TEŠKIH METALA	33
3.1. Prirodni izvori	33
3.2. Antropogeni izvori	34
4. ONEČIŠĆENJE TEŠKIM METALIMA.....	37
4.1. Priroda onečišćenja teškim metalima.....	37
4.2. Onečišćenje vode.....	37
4.3. Onečišćenje tla	39
5. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA.....	40
5.1. Fizikalne metode uklanjanja	41
5.1.1. Membranska separacija	41
5.1.2. Koagulacija i flokulacija	41

5.1.3. Ionska izmjena.....	42
5.1.4. Adsorpcija.....	42
5.2. KEMIJSKE METODE UKLANJANJA	43
5.2.1. Neutralizacija	43
5.2.2. Ekstrakcija otapalom	43
5.2.3. Kemijsko taloženje.....	43
5.3. Elektrokemijski procesi.....	45
5.3.1. Elektroflotacija	46
5.3.2. Elektrokoagulacija	46
5.3.3. Elektrodijaliza	47
6. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ TLA	48
6.1. Tehnike imobilizacije	48
6.2. Stvrđnjavanje / stabilizacija	49
6.3. Vitifikacija	49
6.4. Ispiranje tla.....	49
6.5. Fitoremedijacija	50
6.5.1. Fitoekstrakcija.....	50
6.5.2. Fitostabilizacija	51
6.5.3. Fitofiltracija	52
7. ZAKLJUČAK.....	53
8. LITERATURA	54
9. PRILOZI.....	59
9.1. Popis simbola	59
9.2. Popis slika	59

1. UVOD

Pojam teških metala obuhvaća sve one metale čija je gustoća veća od 5 g/cm^3 . Navedeni pojam obično se upotrebljava za široko rasprostranjene zagađivače kopnenih i slatkovodnih ekosustava. Teški metali su postojani i u velikim količinama toksični za okoliš te pogubni za žive organizme. Ovi metali se u prirodi pojavljuju u zemljinoj kori te se nalaze u tlu, vodama, sedimentima, stijena i utječu na život mnogih organizama. Budući da se teški metali ne mogu razgraditi ili uništiti, ispuštanjem iz antropogenih izvora ostaju u okolišu, odnosno njihova koncentracija u okolišu raste. Tijekom posljednjih sto godina industrijalizacija je rasla velikom brzinom. Time je povećana potražnja za iskorištavanjem zemljinih prirodnih resursa, što je pogoršalo svjetski problem onečišćenja okoliša. Okoliš je znatno onečišćen s nekoliko zagađivača kao što su anorganski ioni, organski zagađivači, organometalni spojevi, radioaktivni izotopi, plinoviti zagađivači i nanočestice. [1]

Teški metali koji se nalaze u prirodi:

- Živa
- Olovo
- Krom
- Vanadij
- Cink
- Željezo
- Mangan
- Arsen
- Kobalt
- Bakar
- Molibden
- Nikal
- Platina
- Kositar
- Zlato
- Kadmij
- Platina

2. SVOJSTVA TEŠKIH METALA

Teški metali mogu ući u ljudsko tijelo na četiri načina: gutanjem kontaminirane hrane; udisanjem zraka iz atmosfere, konzumiranjem kontaminirane vode te putem dodira materijala s kožom iz poljoprivrednih, farmaceutskih, proizvodnih, stambenih i industrijskih područja. Oni se ne mogu razgraditi niti su biorazgradivi. Organizmi mogu detoksicirati metalne ione skrivanjem aktivnog elementa unutar proteina ili njihovim taloženjem u unutarstaničnim granulama u netopljivom obliku kako bi se izlučili u fekalijama organizma ili za dugotrajno skladištenje.

Prilikom udisanja ili gutanja teških metala dolazi do njihovog nakupljanja u čovjekovom tijelu koje potom može uzrokovati biološke i fiziološke komplikacije stoga se oni klasificiraju kao iznimno opasni. Pojedini teški metali neophodni su za život te se iz navedenog razloga nazivaju esencijalnim elementima. Spomenuti metali potrebni su za niz biokemijskih i fizioloških funkcija, međutim, njihova prisutnost u velikim količinama može biti otrovna. Naširoko su korišteni u medicini, industriji, poljoprivredi i ostalim sektorima te su isto tako sastavni dio našeg okoliša, atmosfere, tla i vode. Četiri glavna elementa potrebna za izgradnju većine živih tvari su vodik, ugljik, dušik i kisik. Postoji sedam drugih glavnih elemenata koji se nazivaju makrominerali, a koji su sastavni elementi koji održavaju ionsku ravnotežu strukturnih spojeva, aminokiselina i nukleinskih kiselina. Oni uključuju natrij, magnezij, fosfor, sumpor, klor, kalij i kalcij. Posljednja skupina su elementi u tragovima koja se sastoje od; kroma, silicija, željeza, vanadija, mangana, nikla, cinka, bakra, selena, arsena, kobalta i molibdena. Esencijalni elementi važni su za održavanje skeletne strukture, regulaciju acidobazne ravnoteže te koloidnog sustava održavanja. Nadalje, iznimno su važni kao sastojci ključnih enzima, strukturnih proteina i hormona npr. cink je sastavni dio mnogih enzima, željezo je važno za hemoglobin, selen je bitan za enzim glutation peroksidazu. Neesencijalni metali nemaju ključnu ulogu u tijelu, ali također mogu uzrokovati toksičnost jer mogu utjecati na razinu esencijalnih elementa u tijelu. [2]

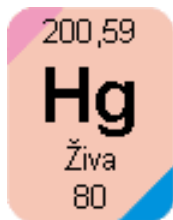
2.1. Živa (Hg)

Živa je kemijski element atomskog (rednog) broja 80 i atomske mase 200,59. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Hg (slika 1.).

Živa je metal koji u je elementarnom stanju srebrnobijele boje i kao takva jedina se pojavljuje u tekućem stanju te pri sobnoj temperaturi polagano isparava. [3]

U tekućem stanju živa ima veliku površinsku napetost i vrlo je fluidna (slika 2.), iz tog razloga se lako formira u kuglaste kapljice koje ne moće stijenke površine. U čvrstom stanju živa ima romboedarsku kristalnu strukturu, nema veliku električnu i toplinsku vodljivost u odnosu na standardne vodiče, ali koristi se u raznim električnim uređajima jer lako stvara električni kontakt. [4]

Živa je iznimno otrovna te udisanjem njezinih para može doći do značajnih oštećenja živčanog i dišnog sustava.



Slika 1. Živa kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata.[3]

Živa je teški metal koji pripada skupini prijelaznih elemenata periodnog sustava. Jedinstvena je po tome što se u prirodi nalazi u tri oblika (elementarni, anorganski i organski), od kojih svaki posjeduje svoj profil toksičnosti. Živa je široko rasprostranjen otrov za okoliš i uzrokuje ozbiljne deformacije tjelesnih tkiva i dovodi neželjenih učinaka na ljudsko zdravlje.

Ljudi i životinje također su izloženi raznim oblicima žive koja se nalazi u okolišu. To uključuje elementarnu živu (Hg^0), anorganski oblik žive (Hg^{+1}), živu (Hg^{+2}), i razne organske spojeve žive. Budući da je živa prisutna u svim dijelovima okoliša teško je izbjeći izlaganje barem nekom njezinom obliku.

Živa se upotrebljava u raznim djelatnostima:

- u elektroindustriji; pri izradi termostata, baterija i prekidača,
- u brojnim industrijskim procesima
- kao antifungalno sredstvo za obradu drva
- kao otapalo za reaktivne i dragocjene metale
- kao konzervans farmaceutskih proizvoda. [5]

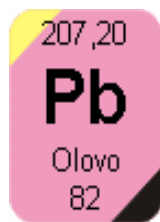
Industrijska potražnja za živom dosegla je vrhunac 1964. i počela je naglo opadati između 1980. i 1994. kao rezultat zabrana aditiva žive u bojama, pesticidima i smanjenja njezine uporabe u baterijama. Jedan od najvećih izvora onečišćenja živom u svijetu predstavlja sagorijevanje krutih goriva kao što su drvo, ugljen, treset i lignit. Ona sadržavaju male količine žive koja se njihovim sagorijevanjem ispušta se u okoliš. Ta ispuštanja glavni su izvor emisije žive u svijetu, no pored toga ona uključuju i aktivnosti proizvodnje metala, cementa i električne energije. Živa se upotrebljava i kao pesticid te herbicid u poljoprivredi te u elektrolitičkim postupcima kao elektroda i katalizator raznih procesa. Zbog velike gustoće, stabilnosti u zraku i jednolikog termičkog širenja u prostoru koristila se za punjenje termometara, manometara i barometara. Živini organometalni spojevi poznatiji kao merkurijali upotrebljavali su se kao dezinfekcijska i antiseptička sredstva. [4]



Slika 2. Živa u elementarnom obliku [6].

2.2. Olovo (Pb)

Olovo je kemijski element atomskog (rednog) broja 82 i atomske mase 207.2(1). U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Pb (slika 3.). Olovo je u elementarnom stanju sivkast, na svježim prerezima modrikasto-bijel, sjajan, mekan i mehanički slab metal relativne gustoće 11,33 - 11,36 g/cm³. Lako je obradiv, te se vrlo lako valja u tanke folije i preša u obliku cijevi. Niskog je tališta 327,5°C, te iz rastaljenog olova hlape znatne količine otrovnih para. [3]



Slika 3. Olovo kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Premda se nalazi u prirodi u vrlo malim količinama, većim dijelom u zemljinoj kori, smatra se jednim od glavnih zagađivača životne sredine zbog raznih ljudskih aktivnosti . Najveći izvori kroz koje olovo dopijeva u prirodu razne su antropogene aktivnosti kao što su rudarstvo, proizvodnja, spaljivanje fosilnih goriva, sagorijevanja goriva sa dodatkom olova, talionice, industrija boja i akumulatora, tvornice stakla te razne grafičke industrije. Olovo se primjenjuje u raznim kućanskim, poljoprivrednim i industrijskim djelatnostima dok se u današnje vrijeme najviše koristi u proizvodnji :

- olovnih baterija (83 %)
- streljiva (3,5 %) (slika 6.)
- oksida za boje, kemikalija i stakla (2,6 %)
- olovnog lima (1,7 %) [4].

Posljednjih godina u većini država svijeta smanjena je industrijska uporaba olova u industrijama boja i keramičkih proizvoda te brtvljenju i lemljenju cijevi.

Iako je danas proizvodnja i recikliranje olova značajno smanjeno, nastavlja se sa ispuštanjem olova u okoliš prvenstveno u obliku emisija u zrak, krutog otpada ili izlivanja. Streljane mogu biti kontaminirane krhotinama olovnih metaka koji se nakupljaju u tlu jer se olovo lijepi za čestice tla i ne raspada se u okolišu. Tlo i prašina koja sadrži olovo mogu se transportirati do obližnjih posjeda ljudskim aktivnostima te

vjetrom i kišom. Osim toga, zemlja ili prašina koja sadrži olovo mogu se unijeti u domove na obući, odjeći ili preko kućnim ljubimcima.



Slika 4. Primjena olova u proizvodnji streljiva [7].

Olovo se u tlu najčešće nalazi u obliku Pb^{2+} te kao olovo tetraetil, olovo trietil i olovo dietil. U površinskim slojevima koncentracije se kreću od 2 do 100 mg kg^{-1} , iako ponegdje postoje i ekstremne vrijednosti do 1.000 mg kg^{-1} .

Olovo je neuobičajeno među zagađivačima vode po tome što se rijetko pojavljuje prirodno u zalihama vode kao što su rijeke i jezera. Ono ulazi u vodu prvenstveno kao rezultat korozije ili trošenja materijala koji sadrže olovo u sistemu distribucije vode i vodovoda u domaćinstvu. Ovi materijali uključuju lem na bazi olova koji se koristi za spajanje bakrenih cijevi te kromiranih mjedenih slavina, a u nekim slučajevima i cijevi od olova koje spajaju kuće i zgrade na vodovodne mreže. [5]

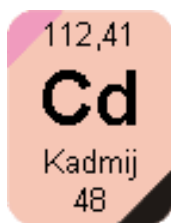


Slika 5. Olovna ruda [8].

2.3. Kadmij (Cd)

Kadmij je kemijski element atomskog (rednog) broja 48 i atomske mase 112,411(8). U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Cd (slika 6.). Kadmij je, uz olovo, jedan od najtoksičnijih i najznačajnijih metala u tragovima. Srebrnastobijele do srebrnasto plave je boje, izrazito mekan i može se rezati nožem (slika 7.). Prema kemijskim svojstvima sličan je živi i cinku, metalima 12. skupine. Gustoća mu je $8,63 \text{ g/cm}^3$. Hlapljiviji je od cinka, stoga se nalazi u prvim frakcijama prašine koja se taloži pri destilaciji cinka. [3]

Dobiva se iz dima iz peći za proizvodnju olova i bakra, kao i iz ostataka pri elektrolitskoj rafinaciji cinka. Kadmij je kemijski element sa izrazito negativnim utjecajem na ljudsko zdravlje i sve sastavnice okoliša (tlo, voda, zrak) i njegovi su spojevi izrazito otrovni. U tlu se može akumulirati u biljkama te uzrokovati teške bolesti. Kadmij je slabo topljiv u vodi, ali ima veliku biospoloživost sok se u zraku adsorbira na lebdeće čestice i može lako ući u respiratorni sustav. [5]



Slika 6. Kadmij kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Glavni prirodni izvori kadmija su trošenje sedimentnih stijena i vulkanske aktivnosti, dok njegovu količinu u vodi i tlu povećavaju razni antropogeni izvori kao što su izgaranje nafte, ugljena i benzina, spaljivanje otpada te upotreba i proizvodnja gnojiva. Zbog široke primjene u industriji, prvenstveno u proizvodnji baterija, proizvodnji boja i rudnicima, kadmij lako dolazi u okoliš. Ostali izvori kadmija su: rudarska industrija, industrija prerade sirovina, dim cigarete itd. Kadmij je teški metal koji zabrinjavajuć za okoliš i rad. Široko je rasprostranjen u zemljinoj kori u prosječnoj koncentraciji od oko $0,1 \text{ mg/kg}$. Najveća količina spojeva kadmija u okolišu nakupljena je u sedimentnim stijenama, a morski fosfati sadrže oko 15 mg kadmija/kg . Kadmij se često koristi u raznim industrijskim djelatnostima. Glavne industrijske primjene kadmija uključuju proizvodnju legura, pigmenta i baterija. Iako je korištenje kadmija u baterijama posljednjih godina značajno

poraslo, njegova komercijalna uporaba se smanjila u razvijenim zemljama kao odgovor na zabrinutost za okoliš. Ovaj pad povezan je s uvođenjem strogih ograničenja ispuštanja otpadnih voda iz radova na galvanizaciji i, u novije vrijeme, do uvođenja općih ograničenja potrošnje kadmija u određenim zemljama. Posljedično povećanju koncentracije kadmija u tlu, povećava se i koncentracija kadmija u biljkama kojima se dalje hrane herbivorni organizmi pa se kadmij prenosi hranidbenim lancem. On nema poznatu biološku funkciju kod živih organizama, no oponaša druge divalentne metale koji su inače bitni, često i esencijalni, za biokemijske procese u organizmu.

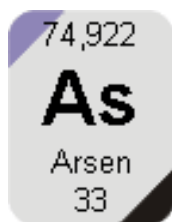
Onečišćenje vode za piće može se pojaviti kao rezultat prisutnosti kadmija u pocinčanim cijevima ili lemovima koji sadrže kadmij u armaturama, grijačima vode, hladnjacima vode i slavinama. Voda za piće iz plitkih bunara u područjima Švedske gdje je tlo zakiseljeno sadržavalo je koncentracije kadmija koje su se približavale $5 \mu\text{g/l}$. U Saudijskoj Arabiji, srednje koncentracije od $1\text{-}26 \mu\text{g/l}$ pronađene su u uzorcima pitke vode, od kojih su neki uzeti iz privatnih bunara ili korodiranih cijevi. U Nizozemskoj, u istraživanju 256 postrojenja za pitku vodu 1982. godine, kadmij ($0,1\text{-}0,2 \mu\text{g/l}$) je otkriven u samo 1% uzoraka pitke vode. Koncentracije kadmija u nezagađenim prirodnim vodama obično su ispod $1 \mu\text{g/l}$. Srednje koncentracije otopljenog kadmija, koje su izmjerene na 110 postaja diljem svijeta, bile su $<1 \mu\text{g/l}$, a najveća zabilježena vrijednost bila je $100 \mu\text{g/l}$, u Rio Rimao u Peruu. Prosječne razine u Rajni i Dunavu 1988. godine bile su $0,1 \mu\text{g/l}$ ($0,025 \mu\text{g/l}$). [9]



Slika 7. Kadmij u elementarnom obliku [10].

2.4. Arsen (As)

Arsen je kemijski element atomskog (rednog) broja 33 i atomske mase 74,9216. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol As (slika 8.). Arsen je polumetal, element 15. skupine periodnog sustava elemenata. Posjeduje metalna i nemetalna svojstva te izgaranjem na zraku ima miris češnjaka.



Slika 8. Arsen kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Arsen se pojavljuje se u tri alotropske modifikacije:

- Sivi arsen: ima ga u prirodi, metalnog je sjaja i iznimno je mekan te provodi električnu struju (slika 9.)
- Žuti arsen: nastaje sublimacijom arsenskih para, nestabilan je te djelovanjem topline i svjetlosti prelazi u sivu modifikaciju, ne provodi električnu struju (slika 10.)
- Crni arsen: nastaje kondenzacijom para od 100°C do 200 °C, sjajno-crne je boje i tvrd [3].



Slika 9. Sivi arsen [11].



Slika 10. Žuti arsen [12].

Njegovi spojevi u kojima je on peterovalentan ili trovalentan veoma su otrovni. Dobiva se iz arsenopiritske rude, grijanjem bez dotoka zraka, pri čemu sublimira. Dodaje se metalima da budu tvrdi stoga služi za pravljenje legura za lemljenje, sačme i štamparskih slova. Arsen i njegovi spojevi dopijevaju u životnu sredinu prilikom sagorjevanja ugljena, iz rudnika i talionica koji prerađuju rude koje sadrže arsen, prilikom sagorijevanja drveta koje je tretirano sredstvima za zaštitu na bazi arsena, prilikom raspršivanja pesticida koji sadrže arsen, a primjenjuje se i u farmaceutskoj industriji. Arsen se prirodno može naći na zemlji u malim koncentracijama. Pojavljuje se u tlu i mineralima i može dospjeti u zrak, vodu i tlo te ga biljke mogu apsorbirati. Biljke se značajno razlikuju u svojoj toleranciji na arsen i u količini arsena koju mogu preuzeti iz tla i/ili vode. Arsen je prirodni element prisutan u anorganskom i organskom obliku u različitim okolišnim i biološkim uzorcima, a njegove koncentracije mogu biti povećane antropogenom kontaminacijom. [13]

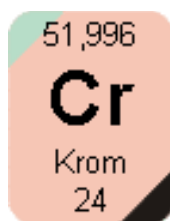
Onečišćenje nastaje kao posljedica prirodnih pojava poput vulkanskih erupcija i erozije tla te antropogenih aktivnosti. Industrijski se proizvodi nekoliko spojeva koji sadrže arsen i koriste se za proizvodnju proizvoda za poljoprivrednu primjenu kao što su insekticidi, herbicidi, fungicidi, algicidi, sredstva za umakanje, sredstva za zaštitu drva i bojila (slika 11.) Također se koriste u veterinarskoj medicini za iskorjenjivanje trakavica kod ovaca i goveda. Spojevi arsena također se koriste u medicini u liječenju sifilisa, frambezija, amebne dizenterije i tripanosomijaze. Lijekovi na bazi arsena još uvijek se koriste u liječenju bolesti poput bolesti spavanja i amebne dizenterije, te u veterini za liječenje parazitskih bolesti, uključujući limfatičku filarija kod pasa. [14]



Slika 11. Korištenje spojeva arsena u poljoprivredne svrhe [15].

2.5. Krom (Cr)

Krom je kemijski element atomskog (rednog) broja 24 i atomske mase 51,9961. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Cr (slika 12.). Krom je bijelosjajni, krhak te iznimno tvrd metal, gustoće $7,2 \text{ g/cm}^3$. Ne oksidira na vlažnom zraku, izgara s kisikom tek na visokoj temperaturi i tek pri visokoj temperaturi se spaja s bromom, klorom, fluorom, ugljikom i sumporom. [3]



Slika 12. Krom kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Krom se u velikim količinama koristi u brojnim industrijskim procesima i time dolazi do zagađenja brojnih ekoloških sustava. Spojevi kroma se koriste u industrijskom zavarivanju, kromiranju, bojama i pigmentima, štavljenju kože i zaštiti drva te kao antikoroziv u sustavima za kuhanje. [4]



Slika 13. Kromirane cijevi [16].

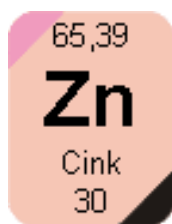
Prirodni je element prisutan u zemljinoj kori, s oksidacijskim stanjima II do IV dok se elementarni krom ne pojavljuje u prirodi. Kromovi spojevi stabilni su u trovalentnom [Cr(III)] obliku te se u tom stanju pojavljuju u rudama, kao što je ferokrom. Drugo najstabilnije stanje kroma je heksavalentni [Cr(VI)] oblik kroma (slika 14.) . On ulazi u razne elemente okoliša (zrak, vodu i tlo) iz raznih prirodnih i antropogenih izvora ispuštanjem iz industrijskih objekata. Industrije koje najviše doprinose otpuštanju kroma uključuju industrije za obradu metala, proizvodnju metala i kromata, pogoni za štavljenje te procesi poput zavarivanja nehrđajućeg čelika te proizvodnje ferokroma i kromovih pigmentata. Porast koncentracije kroma u okolišu dovodi do ispuštanja kroma u zrak i otpadne vode, uglavnom iz kemijskih, vatrostalnih i metalurških industrija. Ispušten u okoliš kroz antropogene aktivnosti javlja se uglavnom u heksavalentnom obliku [Cr(VI)]. Heksavalentni krom [Cr(VI)] toksični je industrijski onečišćivač koji je nekoliko regulatornih i neregulatornih agencija klasificirano kao kancerogen za ljude. Izlaganje kromu predstavlja opasnost po zdravlje dok razina toksičnosti ovisi o njegovom oksidacijskom stupnju, u rasponu od niske toksičnosti metalnog oblika do visoke toksičnosti heksavalentnog oblika. Nekad se smatralo da su svi spojevi koji sadrže Cr(VI) stvoreni čovjekovim utjecajima, dok je samo Cr(III) prirodno prisutan u tlu, vodi i zraku. [17]



Slika 14. Heksavalentni krom [18].

2.6. Cink (Zn)

Cink je kemijski element atomskog (rednog) broja 30 i atomske mase 65,409. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Zn (slika 15.). Cink je plavo-bijeli metal, lako se obrađuje i da se valjati u tanke ploče. Otapa se u kiselinama i jakim lužinama. U prirodi se ne pojavljuje u elementarnom stanju te se dobiva iz cinkovih ruda. [3]



Slika 15. Cink kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Svjetska proizvodnja cinka u stalnom je porastu što znači da sve veće količine cinka završavaju u okolišu. Upotrebljava se kao lim u građevinarstvu, koristi se za izradu raznih posuda (kade, kante), za krovne ploče i žljebove za pokrivanje zgrada (slika 16.), za galvaniziranje čeličnih i željeznih proizvoda zbog zaštite od korozije, za proizvodnju legura i u industriji boja. Najveći svjetski proizvođači cinka su SAD, Rusija, Kanada, Australija, Meksiko, Peru i Japan. [4]



Slika 16. Pocinčani lim [19].

Cink u tlo dopijeva prirodnim i antropogenim izvorima. Cinkov sulfat se koristi kao sastavni dio fungicida te se dodaje direktno u tlo za sprječavanje nedostatka cinka u istom. Njegovi glavni antropogeni izvori uključuju procese taljenja i obrade ruda pri čemu se velika količina otpušta u atmosferu, kućanski i industrijski otpad, izgaranje fosilnih goriva i krutog otpada, korozija cinkovih legura i galvaniziranih površina te erozija poljoprivrednih površina. Voda je zagađena zbog prisutnosti cinka u otpadnim vodama u industrijskim postrojenjima gdje se otpadne vode ne pročišćuju na adekvatan način. Jedna od posljedica ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda u okoliš je ta da rijeke talože mulj onečišćen cinkom na svoje obale. Cink također može povećati kiselost vode i otapanjem u vodi može zagađiti podzemne vode. U tlu se mogu naći velike količine cinka. Kada su poljoprivredna tla onečišćena cinkom životinje apsorbiraju koncentracije koje su iznimno štetne za njihovo zdravlje. Cink nije prijatna samo stoci već i biljnim vrstama jer cink može prekinuti aktivnost u tlu zbog negativnog utjecaja na aktivnost mikroorganizama i glista te smanjenja brzine razgradnje organske tvari. Stoga velike koncentracije cinka u sustavima biljaka smanjuju njihovo postojanje i samo ograničen broj biljaka ima šanse za preživljavanje. Unatoč navedenim učincima cinka na biljke i poljoprivredna zemljišta i dalje postoje gnojiva koja sadrže cink (slika 17.). [9]



Slika 17. Cink u gnojivima u poljoprivredi [20].

2.7. Bakar (Cu)

Bakar je kemijski element atomskog (rednog) broja 29 i atomske mase 63,546. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Cu (slika 18.). Bakar je crveni metal gustoće $8,96 \text{ g/cm}^3$, poslije srebra najbolji je vodič toplote i elektriciteta, a dužim stajanjem na zraku potamni od nastalog oksida. Pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zelenom patinom i ne topi se u razrijeđenim kiselinama. U prirodi je rijedak u elementarnom stanju, te ga se može naći raspršenog u stijenama u obliku sitnih zrnca, grančica ili pločica. [3]



Slika 18. Bakar kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].

Većina bakra upotrebljava se u proizvodnji električne opreme (60%), u građevini, krovopokrivačkim i vodovodnim radovima (20%), pri proizvodnji izmjenjivača toplote (15%) (slika 19.) te pri proizvodnji legura (5%). Glavne i najpoznatije legure bakra su mjed (legura bakra i cinka), bronca, bakar-kositar-cink, koristi se pri izradi oružja, dok se

kombinacija bakra i nikla, poznata kao kupronikal koristi kao metal za izradu kovanica niskih vrijednosti. Idealan je za električno ožičenje jer je lako obradiv (može se uvući u finu žicu i posjeduje visoku električnu vodljivost). Bakar se nalazi u okolišu u velikim količinama i širi se okolišem raznim prirodnim pojavama. Njegova proizvodnja porasla je zadnjih desetljeća te su se time znatno povećale i njegove količine u okolišu. Rijeke na svojim obalama talože mulj onečišćen bakrom zbog odvoženja otpadnih voda koje sadrže bakar. Bakar ulazi u zrak tijekom izgaranja fosilnih goriva, a u zraku ostaje određeno vrijeme, nakon čega se kišom prenosi na tlo i vodu na koje se taloži.



Slika 19. Bakrene cijevi [21].

Svjetska proizvodnja bakra iznosi 12 milijuna tona godišnje, a iskoristive rezerve su oko 300 milijuna tona, za koje se očekuje da će trajati još samo 25 godina. Danas se bakar iskopava u glavnim nalazišta na području Australije, SAD-a, Čilea i Kanade koja zajedno čine oko 80% svjetskog bakra. Glavna ruda bakra je kalkopirit (CuFeS_2) poznat kao žuti bakar-željezni sulfid (slika 20.). Bakar se u okoliš ispušta prirodnim izvorima i ljudskim aktivnostima. [4]

Prirodnih izvori bakra su trula vegetacija, prašina nošena vjetrom i šumski požari. Primjeri ljudskih aktivnosti kojima se bakar prenosi su djelatnosti u rudarstvu, proizvodnji metala, drveta i fosfatnih goriva. Budući da se oslobađa raznim prirodnim i antropogenim

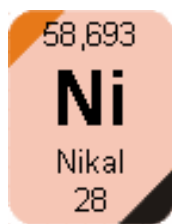
aktivnostima, vrlo je raširen u okolišu te se često nalazi u blizini industrijskih okruženja, rudnika i odlagališta otpada. Većina spojeva bakra talože se ili vežu za sediment ili čestice tla dok topljivi spojevi predstavljaju najveću prijetnju ljudskom zdravlju koji se u okolišu pojavljuju nakon poljoprivrednih ispuštanja. Nakon što bakar završi u tlu, snažno se veže za organsku tvar i minerale. Kao rezultat toga, ne putuje daleko nakon ispuštanja i gotovo nikada ne ulazi u podzemne vode. U površinskoj vodi može prijeći velike udaljenosti, suspendiran na česticama mulja ili kao slobodni ioni. Nije razgradiv u okolišu i kada se nađe u tlu ima tendenciju nakupljanja u biljkama i životinjama. Na tlu bogatom bakrom samo ograničen broj biljaka ima šanse za preživljavanje, zbog toga u blizini tvornica za zbrinjavanje bakra nema velike biljne raznolikosti. Zbog negativnog učinka na biljke, predstavlja ozbiljnu prijetnju obradama i plodnosti poljoprivrednih zemljišta što ovisi o kiselosti tla i prisutnosti organske tvari. Unatoč tome, i dalje se primjenjuju gnojiva koja sadrže bakar iako može ometati aktivnost u tlu jer negativno utječe na aktivnost mikroorganizama i glista zbog čega može doći do sporije razgradnje organske tvari u tlu. Kada su tla poljoprivrednih površina onečišćena bakrom, životinje će apsorbirati koncentracije koje su štetne za njihovo zdravlje. [9]



Slika 20. Bakrena ruda [22].

2.8. Nikal (Ni)

Nikal je kemijski element atomskog (rednog) broja 28 i atomske mase 58,9693. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Ni (slika 21.). Nikal je srebrno-bijeli, duktilni i savitljivi metal, pripada skupini željeza koji poprima visok sjaj te je poznat kao dobar vodič topline i elektriciteta. Divalentan je u do sada poznatim spojevima, ali se pojavljuje i u drugim valencijama te tvori brojne složene spojeve od kojih je većina plave ili zelene boje. Sporo se otapa u razrijeđenim kiselinama, ali kada dođe do spoja s dušičnom kiselinom on postaje pasivan. Dobro usitnjeni nikal apsorbira vodik.



Slika 21. Nikal u periodnom sustavu elemenata [3].

Nikal se najviše koristi u proizvodnji i pripremi legura, koje su karakteristične po svojoj čvrstoći te otpornosti na koroziju i toplinu. Oko 65% nikla troši se u zapadnim zemljama te se koristi u izradi nehrđajućeg čelika (slika 22.). Ostatak (oko 35%), koristi se za proizvodnju legura čelika, punjivih baterija, katalizatora i drugih kemikalija i kovanja novca. [3]

Godišnja proizvodnja nikla prelazi preko 500.000 tona, a lako obradive rezerve mogu trajati i do 150 godina. Najveći rudnici nikla se nalaze u Kanadi, Južnoj Africi, Rusiji, Australiji te na Kubi i Novoj Kaledoniji. Čestice nikla koje se nalaze u zraku ispuštaju se iz elektrana i spalionica smeća te se potom talože na tlo pomoću oborina i potrebno je mnogo vremena za njihovo uklanjanje. U površinske vode dospijeva pomoću tokova otpadnih voda.



Slika 22. Nikal se upotrebljava u proizvodnji čelika [23].

Većina spojeva nikla dolazi u okoliš uz pomoć čestica sedimenta i tla na koje se veže te nakon toga postaje pasivan, dok u kiselom tlu postaje pokretljiviji i često ispiranjem dolazi u podzemne vode. Opće je poznato da nikal na pjeskovitom tlu u visokim koncentracijama značajno šteti biljkama i biljnim organizmima, dok visoke koncentracije u površinskim vodama smanjuju brzinu rasta algi. Mikroorganizmi također mogu patiti od smanjenja stope rasta zbog prisutnosti nikla, ali nakon određenog vremena razvijaju otpornost. Glavni izvori onečišćenja tla niklom su industrije metalnih oplata, izgaranje fosilnih goriva te rudarstvo nikla i procesi galvanizacije. [4]

U okolišu se nikal pojavljuje u vrlo malim količinama i esencijalan je u malim dozama, dok pri prekoračenju maksimalne dopuštene količine može biti iznimno opasan. To može uzrokovati razne vrste raka kod životinja, uglavnom kod onih koje žive u blizini rafinerija. [3]



Slika 23. Niklena ruda [24].

2.9. Željezo (Fe)

Željezo je kemijski element atomskog (rednog) broja 26 i atomske mase 55,845(2). U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Fe (slika 24.). Željezo je sjajan, srebrno sivi metal, koji je iznimno rastezljiv, kovak i nalazi se u 8. skupini periodnog sustava elemenata, a pojavljuje se u četiri kristalna oblika. Na vlažnom zraku željezo je sklono koroziji te se lako otapa u oksidirajućim kiselinama. Kemijski je vrlo aktivno i može tvoriti dvije velike skupine kemijskih spojeva: dvovalentne spojeve željeza (fero spojevi) i trovalentne spojeve željeza (feri spojeve). Čisto željezo može se magnetizirati, ali ne može zadržavati magnetizam. [25]

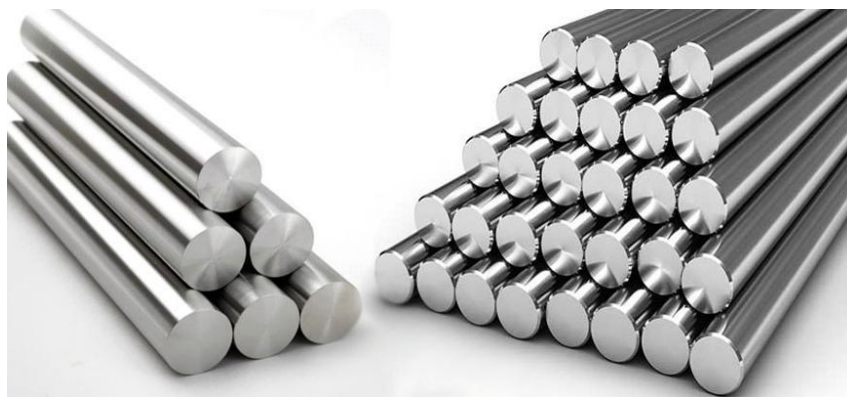
Elementarno željezo javlja se u tri alotropske modifikacije:

- Alfa željezo- do 907 °C
- Beta željezo- od 907 °C do 1400 °C
- Delta željezo- od 1400 °C [11]



Slika 24. Željezo u periodnom sustavu elemenata [3].

Od svih poznatih metala željezo se primjenjuje najviše te sadrži oko 95% ukupne mase metala proizvedene u cijelome svijetu, te je zbog svoje čvrstoće i niske cijene skoro pa nezamjenjivo u današnjem svijetu, a njegova je primjena vrlo češća nego kod ostalih metala. Legure željeza smanjuju mogućnost korozije i na kraju se prerađuju u kontejnere, automobile, mostove, svojevrsne zgrade pa i razne vrste strojeva. Spojevi željeza koriste se kao pigmenti u proizvodnji stakla ili se prerađuju u razne kemikalije, farmaceutske proizvode, gnojiva ili pesticide te također imaju primjenu u impregnaciji drva. Čelik je najpoznatija legura željeza, a neki od poznatijih oblika koje željezo poprima su lijevani, kovani i sirovi oblici željeza te ugljični i legirani čelici. Svjetska proizvodnja željeza premašuje 500 milijuna tona godišnje, recikliranog željeza ima 300 milijuna tona dok ekonomski iskoristive željezne rude prelaze 100 milijardi tona. Glavna rudarska područja su Kina, Brazil, Australija, Rusija, Ukrajina, a ostale značajne količine iskopane su u SAD-u, Kanadi, Venezueli, Švedskoj i Indiji. [4]



Slika 25. Nehrdajući čelik [26].

U prijašnjim vremenima aluminijski otpad koji je sadržavao željezo ispuštao se u površinske vode, dok se danas on uklanja i primjenjuje kao punilo za tlo. U tlu se željezo obično pojavljuje u trovalentnom obliku, dok se u tlu zasićenom vodom pretvara u dvovalentno željezo čime se omogućuje njegov unos u biljke. Biljke mogu preuzeti netopljive spojeve željeza u vodi otpuštanjem H^+ iona, uzrokujući njegovo otapanje. Mikroorganizmi oslobađaju željezni siderokrom, koji biljke mogu izravno preuzeti. Može

biti štetno za biljke u koncentracijama između 5 i 200 ppm, dok se u normalnim uvjetima u prirodi ne može naći zbog malih količina vode u tlu. Brojne bakterije posjeduju tendenciju da preuzimaju čestice željeza i pretvaraju ih u magnetit, da bi ga primijenile kao magnetski kompas za orijentaciju. Spojevi željeza uzrokuju puno ozbiljniji utjecaj na okoliš od samog elementa. Poznat je niz vrijednosti LD₅₀ za štakore (oralni unos): željezov penta karbonil iznosi 25 mg/kg, željezov (III) acetyl acetonat 1872 mg/kg, dok željezov (II) klorid iznosi 984 mg/kg. Postoje četiri prirodna neradioaktivna izotopa željeza i postoji osam nestabilnih izotopa željeza. Željezov (III)-O-arsenit pentahidrat iznimno je opasan za okoliš te posebnu pozornost treba obratiti na kontaminaciju zraka, vode i biljaka te mu ne dopustiti ulazak u okoliš. [27]



Slika 26. Željezna ruda [28].

2.10. Selenij (Se)

Selenij je kemijski element atomskog (rednog) broja 34 i atomske mase 78,96. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Se (slika 27.). Selenij je kemijski element koji spada u skupinu metaloida premda ga mnogi smatraju nemetalom. Po fizikalnim svojstvima i kemijskoj aktivnosti najviše nalikuje sumporu i teluriju. Pojavljuje se u nizu alotropskih oblika, dok su najpoznatiji crveni kristal, metalni selen i crveni amorfni prah. Metalni selen posjeduje sposobnost boljeg provođenja elektriciteta na svjetlu nego u mraku. Gori u reakciji sa zrakom te voda ne utječe na njega, ali se otapa u dušičnoj kiselini i lužinama. [3]



Slika 27. Selenij u periodnom sustavu elemenata [3].

Selenij posjeduje dobra fotonaponska svojstva i često se koristi u elektronici pri proizvodnji solarnih ćelija i fotoćelija (slika 28.). Druga najveća upotreba je u industriji stakla za uklanjanje boje sa stakla i davanje crvene boje staklima i emajlima.

Ostale primjene:

- Za intenziviranje i proširenje tonskog raspona crno- bijelih fotografija
- Proizvodnja olovnih ploča koje se koriste u akumulatorima
- Neki spojevi se dodaju šamponima protiv peruti.

Selenij je jedan od rjeđih elemenata na površini planete, rjeđi je od srebra i prisutan je u atmosferi kao metalni derivat. Glavne distributeri selenija su SAD, Bolivija, Kanada i Rusija. Globalna industrijska proizvodnja selenija iznosi oko 1.500 tona godišnje, dok se 150 tona reciklira iz industrijskog otpada i starih fotokopirnih strojeva. [4]



Slika 28. Selenij u proizvodnji solarnih ćelija [29].

Selenij se pojavljuje prirodno u okolišu, a oslobađa se prirodnim procesima i ljudskim aktivnostima. Pognojeno poljoprivredno tlo sadrži oko 400 mg selenija po toni, jer se prirodno pojavljuje u fosfatnim gnojivima. Ne može se stvoriti niti uništiti, ali ima iznimno

dobru sposobnost deformacije. Razina selenija u tlu i vodi raste jer se taloži iz zraka, a iz otpada ima tendenciju da završi u tlu odlagališta. Nepokretan je u tlu dok ne reagira s kisikom te je kao takav manje toksičan za mikroorganizme, a povećanjem razine kisika dolazi do povećanja njegove pokretljivosti. Više razine kisika i povećana kiselost tla obično su uzrokovane ljudskim aktivnostima, kao što su industrijski i poljoprivredni procesi. Razni čimbenici kao vlaga, temperatura tla, godišnje doba, aktivnost mikroba te koncentracija topljivog selenija u vodi određuju njegovu brzinu kretanja kroz tlo odnosno mobilnost. Poljoprivreda također može povećati njegove koncentracije u površinskim vodama, budući da se donosi drenažnom vodom za navodnjavanje. Niske razine mogu završiti u tlu ili vodi zbog trošenja stijena te nakon što se apsorbira na čestice prašine, završava u zraku ili ga apsorbiraju biljke. Ulazi u zrak izgaranjem nafte i ugljena te se stvara selenijev dioksid dok se u vodi tvori selenijeva kiselina. Tvari selena u zraku obično se prilično brzo razgrađuju na selen i vodu, tako da nisu opasne za zdravlje organizama. Ponašanje u okolišu snažno ovisi o njegovim interakcijama s drugim spojevima i uvjetima okoliša na određenoj lokaciji u određeno vrijeme. [30]

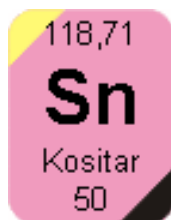


Slika 29. Selenijeva ruda [31].

2.11. Kositar (Sn)

Kositar je kemijski element atomskog (rednog) broja 50 i atomske mase 118,710. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Sn (slika 30.). Kositar je mekan i savitljiv metal srebrno bijele boje. Otporan je na koroziju i ne oksidira lako jer je zaštićen oksidnim filmom, ali nije otporan na jake kiseline, lužine i soli. Dobro se polira do visokog sjaja, a ima visoku reflektivnost. Postojan je u dvije alotropske modifikacije:

- alfa-kositar (sivi kositar) - dijamantne strukture, pri temperaturi 13,2 °C prelazi u beta-kositar
- beta-kositar (bijeli kositar) - tetragonske strukture, iznad 161 °C prelazi u nestabilnu gama-modifikaciju nestabilne strukture. [3]



Slika 30. Kositar u periodnom sustavu elemenata [3].

Koristi se za premazivanje limenki i čelični spremnici obloženi kositrom koriste se za čuvanje hrane. Legure kositra upotrebljavaju se na mnoge načine: kao lem za spajanje cijevi i električnih krugova, babil legure, kao metal za zvona i zubne amalgame. Najpoznatija legura kositra koristi se za supervodljive magnete, kositrov oksid se primjenjuje u keramici i plinskim sensorima (apsorpcijom plina se povećava njegova električna vodljivost). Malo je minerala koji sadrže kositar, ali je jedan od komercijalnog značaja, a to je kasterit. Glavno rudarsko područje u kojima se vadi kositar je pojas koji ide od Kine do Tajlanda, Mijanmara i Malezije do indonezijskih otoka. Malezija je glavni proizvođač kositra i proizvodi ga oko 40% (slika 31.), a ostala važna nalazišta su u Boliviji i Brazilu. Globalna proizvodnja kositra premašuje 140.000 tona godišnje, a iskoristive rezerve premašuju 4 milijuna tona. [9]



Slika 31. Nalazište kositra u Maleziji [32].

Kao pojedinačni atom ili molekula nije jako otrovan za živa bića, ali je zato njegov organski oblik iznimno otrovan te se može dugo vremena zadržati u okolišu i nije biorazgradiv. Mikroorganizmi imaju velike probleme s razgradnjom organskih spojeva kositra koji se godinama nakupljaju na tlu prepravljenom vodom te zbog toga koncentracije organskih spojeva kositra nastavljaju s rastom. Organski spojevi kositra posjeduju sposobnost širenja kroz vodene sustave apsorcijom na čestice mulja i prouzrokuju velike štete u vodenim ekosustavima zbog svoje visoke toksičnosti za gljive, alge i fitoplankton. Fitoplankton je iznimno važna karika vodenog ekosustava jer opskrbljuje ostale vodene organizme kisikom te je također važan dio vodenog prehrambenog lanca.

Postoji mnogo različitih vrsta organskog kositra koji se mnogo razlikuju u pogledu toksičnosti. Tributiltin je najotrovnija komponenta kositra za ribe i gljive, dok je trifenilkositar mnogo otrovniji za fitoplankton. Poznato je da organski kositar ometa rast, reprodukciju, enzimske sustave i hranjenje vodenih organizama. Najveća izloženost je u gornjem sloju vode, jer se tamo nakupljaju organski spojevi kositra. [9]

2.12. Kobalt (Co)

Kobalt je kemijski element atomskog (rednog) broja 27 i atomske mase 58,933195. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Co (slika 32.). Kobalt je srebrnkastobijeli metal srodan željezu i niklu, magnetičan je na visokim temperaturama. U spojevima je dvovalentan i trovalentan, a od spojeva su najvažniji:

- Kobalt (III) oksid - prašak crnosmeđe boje koji se koristi za dobivanje glazura, modre boje kao i za proizvodnju slikarskih boja
- Kobalt (II) klorid - bezvodna modra sol, daje niz hidrata modroljubičaste do ružičaste boje, služi kao simpatetična tinta jer njome napisano nevidljivo pismo postaje modro i vidljivo kada se zagrije.
- Sikativi - organski spojevi koji služe kao sredstva za ubrzanje sušenja boja [3]



Slika 32. Kobalt u periodnom sustavu elemenata [3].

Kobalt se koristi u mnogim legurama (superlegure za dijelove plinskoturbinskih zrakoplovnih motora, legure otporne na koroziju, brzorezni čelici, cementirani karbidi), magentima i magnetskim medijima za snimanje, kao katalizatori za naftnu i kemijsku industriju, sredstva za sušenje boja i tinte. Kobaltno plava boja važan je dio umjetničkog opusa i obrtnici je koriste u izradi keramike, vitraja, porculana, pločica i nakita (slika 33.). Radioaktivni izotop, zvan kobalt-60, ima upotrebu u medicini te u ozračivanju hrane radi očuvanja. Najveća nalazišta kobaltne rude su u Zambiji, Zairu, Maroku, Novoj Kaledoniji, Mijanmaru i Kanadi. [4]



Slika 33. Kobaltno plava boja se primjenjuje u slikarstvu [33].

Prirodno se nalazi u tlu, zraku, vodi te raznim životinjama, biljkama i stijenama. Također može ući u zrak i vodu te se taložiti na kopnu pomoću vjetra koji nosi njegove prašine i ući u površinske vode protjecanjem kišnice kroz stijene i tlo. Ljudi dodatno pridonose zagađenju, ispuštanjem malih količina kobalta u atmosferu izgaranjem ugljena i rudarenjem, odnosno preradom ruda koje sadrže kobalt te proizvodnjom i upotrebom kobaltnih kemikalija. Radioaktivni izotopi nisu prirodno prisutni u okolišu već se spuštaju radom nuklearnih elektrana, ali zbog kratkog vremena poluraspada, nisu pretjerano opasni. Kobalt se ne može uništiti nakon što uđe u okoliš, ali može reagirati s drugim česticama i adsorbirati na čestice tla ili vodene sedimente. Kobalt se može mobilizirati samo u kiselim uvjetima, ali većina završiti u tlu i sedimentima. Na tlu koje sadrži vrlo male količine kobalta mogu rasti biljke kojima nedostaje isti. [9]



Slika 34. Kobaltna ruda [34].

S druge strane, tla u blizini rudnika i postrojenja za taljenje mogu sadržavati vrlo velike količine kobalta, tako da unos kobalta od strane životinja može uzrokovati zdravstvene posljedice kod istih. Kobalt se akumulira u životinjama i biljkama, ali nije poznato da biološki utječe na prehrambeni lanac. Zbog toga životinje, ribe, voće i povrće koje jedemo u većini slučajeva neće sadržavati velike količine kobalta. [4]

2.13. Mangan (Mn)

Mangan je kemijski element atomskog (rednog) broja 25 i atomske mase 54,938. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol Mn (slika 35.). Mangan je ružičastosivi kemijski aktivni element koji se nalazi se u 7. skupini periodnog sustava elemenata. Vrlo je tvrd i krhak metal koji se teško topim, ali lako oksidira. Kada je čist, reaktivan je, dok kao prah gori u reakciji s kisikom. Reagira s vodom (korodira) te se otapa u razrijeđenim otopinama kiselina. Mangan je jedan od 5 najvažnijih oligoelemenata, iznimno važan za život biljaka i životinja, te nastaju smetnje u rastu ako ga u tlu ili hrani nema dovoljno. [3]



Slika 35. Mangan u periodnom sustavu elemenata [3].

Mangan se u okolišu uglavnom pojavljuje kao piroluzit (MnO_2) te u manjoj mjeri kao rodokrozit (MnCO_3). Godišnja iskapanja mangana iznose preko 25 milijuna tona, što iznosi 5 milijuna tona čistog metala, dok se rezerve procjenjuju na više od 3 milijarde tona metala. Glavna rudarska područja mangana su Južna Afrika, Ukrajina, Rusija, Gruzija, Australija i Gabon. Primjene mangana i njegovih spojeva su:

- Ključna komponenta u dobivanju nehrđajućeg čelika i aluminijskih legura
- Dekolorizacija stakla i izrada stakla ljubičaste boje
- Kalijev permanganat je dezinfekcijsko sredstvo i snažan oksidans
- Manganov oksid (MnO) koristi se u proizvodnji umjetnih gnojiva i pri proizvodnji keramike
- Manganov karbonat (MnCO_3) je polazni materijal za stvaranje drugih spojeva mangana

Ljudi povećavaju koncentraciju mangana u zraku industrijskim aktivnostima i izgaranjem fosilnih goriva. Mangan koji potječe iz ljudskih izvora također može dospjeti u površinske vode, podzemne vode i kanalizacijske vode. Upotrebom manganskih pesticida, ulazi u tlo i njegovi se ioni prenose na lišće. Kada se premalo mangana apsorbira iz tla, dolazi do poremećaja biljnih organizama kao što je poremećaj podjele vode na vodik i kisik, u čemu mangan igra važnu ulogu. [4]

Visoko toksične koncentracije mangana, ali i njegova smanjena koncentracija u tlu, može dovesti do oticanja staničnih stijenki, sušenja i pojave smeđih mrlja na lišću. Između toksičnih koncentracija i koncentracija koje uzrokuju nedostatke, može se otkriti malo područje koncentracija za optimalan rast biljaka. [9]

2.14. Vanadij (V)

Vanadij je kemijski element atomskog (rednog) broja 23 i atomske mase 50,942. U periodnom sustavu elemenata predstavlja ga simbol V (slika 36.). Vanadij je iznimno rijedak, tvrd, sivobijeli element koji dolazi u kombinaciji s određenim mineralima i koristi se uglavnom za proizvodnju određenih legura. Zahvaljujući zaštitnom sloju oksida na njegovoj površini, otporan je na koroziju. Najčešća oksidacijska stanja vanadija su +2, +3, +4 i +5. [3]



Slika 36. Vanadij u periodnom sustavu elemenata [3].

Većina proizvedenog vanadija (oko 80%) koristi se kao ferrovanadij ili kao dodatak čeliku. Pomiješan s aluminijem u legurama titana koristi se u mlaznim motorima i zračnim okvirima velikih brzina, a legure čelika koriste se u osovinama, radilicama, zupčanicima i drugim kritičnim komponentama. Legure vanadija također se koriste u nuklearnim reaktorima jer ima niske sposobnosti apsorpcije neutrona i ne deformira se pri puzanju pod visokim temperaturama. Vanadij se upotrebljava na različite načine:

- Legure se koriste u nuklearnim reaktorima zbog niske sposobnosti apsorpcije neutrona i mogućnosti da se ne deformira pri visokim temperaturama
- Vanadijev oksid (V_2O_5) koristi se kao katalizator u proizvodnji sumporne kiseline i izradi keramike
- Dodatak staklu u dobivanju zelene ili plave nijanse
- Staklo obloženo vanadijevim dioksidom (VO_2) pri određenoj temperaturi blokira infracrveno zračenje.

U prirodi se nikada ne pojavljuje čist već u 65 različitih minerala od kojih su najpoznatiji: patronit, vanadinit, karnotit te boksit te se pojavljuje u naslagama koje sadrže ugljik: sirova nafta, ugljen, uljni škriljevac i katranski pijesak. Poznato je više vrsta ruda vanadija, ali se ni jedna ne iskopava za čisti metal. Najveći izvori se nalaze u Rusiji i Južnoj Africi iz kojih

se iskopava 45.000 tona godišnje dok proizvodnja samog metala iznosi 7.000 tona godišnje.



Slika 37. Vanadijeva ruda [35].

Vanadij se u okolišu nalazi u algama, biljkama, beskralježnjacima, ribama i mnogim drugim vrstama. Bioakumulira se u rakovima i školjkama, što može dovesti do koncentracija od oko 10^5 do 10^6 puta većih od koncentracija od onih koje se nalaze u morskoj vodi. Nalazi se u izobilju u većini tla dok ga biljke unose u razinama koje održavaju njegovu postojanost. Zalijevanje je važan način na koji se distribuira po okolišu jer su vandanati općenito vrlo topljivi. Vanadij izaziva inhibiciju određenih enzima kod životinja, što izaziva razne neurološke poremećaje. Osim neuroloških, može izazvati poremećaje disanja i negativne učinke na jetru i bubrege. Laboratorijski testovi na pokusnim životinjama pokazali su da šteti reproduktivnom sustavu muških životinja te se nakuplja u posteljici ženki, uzrokuje promjenu DNA u određenim slučajevima, ali nije kancerogen i ne izaziva tumore. [4]

3. IZVORI TEŠKIH METALA

Teški metali pojavljuju se kao prirodni sastojci zemljine kore, a oslobađaju se i ljudskim djelovanjem. U trenutku oslobađanja postaju trajni zagađivači jer se ne mogu razgraditi niti uništiti. Ulaze u tjelesni sustav čovjeka prehranom, udisanjem, konzumiranjem vode te se bioakumuliraju tijekom određenog vremena. Teški metali emitiraju se u okoliš prirodnim i antropogenim putem (slika 38.). Onečišćivač je svaka tvar u okolišu koja prouzrokuje neželjene učinke, narušava okoliš, smanjuje kvalitetu života i na kraju uzrokuje smrt. Takva tvar mora biti prisutna u okolišu iznad postavljene granice. Dakle, onečišćenje okoliša je prisutnost onečišćivača u okolišu (zraku, vodi i tlu) koji može biti otrovan i/ili štetan za žive oblike u zagađenom okolišu. Otrovní teški metali u zraku, tlu i vodi rastući su globalni problem koji predstavlja sve veću prijetnju okolišu. [1]

3.1. Prirodni izvori

Teški metali u tlo i vodu mogu doprijeti raznim prirodnim izvorima kao što su:

1. Trošenje sedimentnih stijena poput vapnenca sedimenta i škriljevca

Ako su tla određene regije obogaćena teškim metalima, oni se ispuštaju u okoliš trošenjem tla. Teški metali se u stijenama pojavljuju kao rude u različitim kemijskim oblicima. Rude teških metala obogaćene su sulfidima kao što su cink, arsen, željezo, olovo, zlato, srebro, kobalt, nikal, niklovim sulfidima te oksidima kao što su antimon, mangan, aluminij, selen i zlato.

2. Velikom koncentracijom aerosola u zraku na velikim udaljenostima

Spojevi koji u svome sastavu sadrže sumpor, u vodenoj pari se vežu s kisikom i nastaje sumporna kiselina te se taj fenomen naziva drenaža kiseline. Stvaranjem jakih kiselina u prirodi nastaju metalni sulfiti koji sadrže teške metale i metaloide što dovodi do oksidacije i nastanka kiseline i vode obogaćene teškim metalima.

3. Trošenjem otpada iz rudnika iz kojeg nastaju razni alkalni spojevi, sedimenti i teški metali

4. Ostalim prirodnim pojavama kao što su erupcije vulkana i sl.[36]

3.2. Antropogeni izvori

Teški metali dolaze u tlo i zagađuju ga utjecajem ljudskih aktivnosti. Antropogeni događaji, u kojima su ljudska naselja zamijenila prirodne šume i poljoprivredne aktivnosti, povećali su utjecaj na okoliš. Takve su aktivnosti znatno poremetile ekosustav te sastav vode i tla.

Antropogeni izvori onečišćenja vode i tla mogu se podijeliti u 5 glavnih skupina:

1. Rudarstvo i taljenje metala

- Nastaju arsen (Ar), kadmij (Cd), olovo (Pb) i živa (Hg).
- Teški metali prisutni su na zemlji te stoga mogu dospjeti u tlo i vodu različitim putevima, a jedan od njih je kroz rudarske izvore. Kada pada kiša ili protječe voda ona ispire teške metale iz geološke formacije stijena. Ti procesi se poremete kada se obavljaju rudarske aktivnosti i dolazi do drenaže kiselih stijena te potom se ti teški metali putem vode i zraka šire dalje po okolišu i zagađuju ga. [37]

2. Industrija

- Nastaju arsen (As), kadmij (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakar (Cu), živa (Hg), nikal (Ni), cink (Zn).
- Ostaci iz industrije jedan su od glavnih razloga nakupljanja teških metala u tlu i vodi. Ti elementi se ne razgrađuju nego zagađuju okoliš i žive organizme, putem otpadnih voda dolaze u okoliš i te je kontaminacija uočljiva tek kada metalne čestice već dospiju u okoliš.
- Neki od primjera zagađenja okoliša industrijskim putem su: otpadne vode iz industrije, curenje spremnika za vodu te odlaganje i taloženje industrijskog i radioaktivnog otpada. [37]

3. Talozenje u atmosferi

- Nastaju arsen (As), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), olovo (Pb), živa (Hg) i uranij (U).

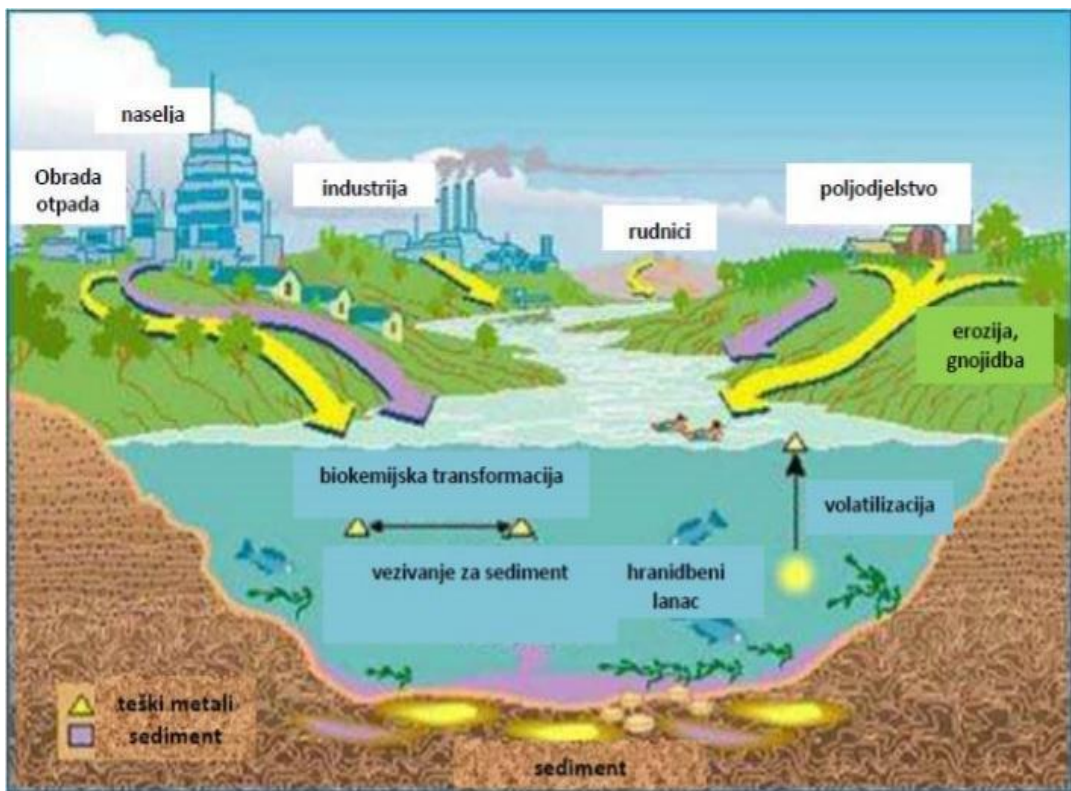
- Sitne čestice koje se nalaze u zraku, kišom dospijevaju u vode i tla i tako ih zagađuju. Ti zagađivači koji se nalaze u zraku nastaju izgaranjem fosilnih goriva, vulkanskim erupcijama, iz industrije te iz naftnih derivata [37]

4. Poljoprivreda

- Nastaju arsen (As), kadmij (Cd) , silicij (Si), bakar (Cu) , olovo (Pb) , živa (Hg) i uranij (U), cink (Zn).
- Stanovništvo u ruralnim područjima se kroz godine sve više smanjuje, ali se sve više u poljoprivredne svrhe primjenjuju razna gnojiva i pesticidi koji znatno zagađuju tlo i vodene ekosustave. [37]

5. Zbrinjavanje otpada i kanalizacija

- Nastaju arsen (As), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu) , olovo (Pb) , živa (Hg) i uranij (U), cink (Zn).
- Velika količina nepročišćene otpadne vode i otpada baca se u rijeke i tlo te onečišćuje okoliš. Taj neobrađeni otpad sadrži toksine koji nastaju zbog prisutnosti plastičnog ili krutog otpada ili nastajanja bakterija koji onečišćuju okoliš. Kada taj toksični otpad dođe u okoliš i zagađuje ga te mu smanjuje kvalitetu. [37]



Slika 38. Prikaz izvora kojim teški metali dolaze u okoliš [38].

4. ONEČIŠĆENJE TEŠKIM METALIMA

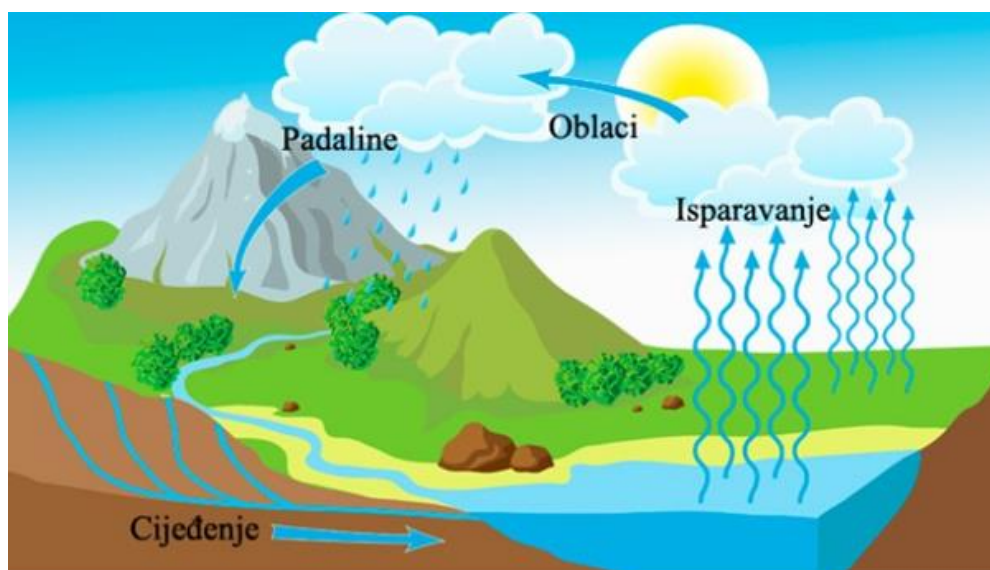
4.1. Priroda onečišćenja teškim metalima

Onečišćivač je svaka tvar u okolišu koja uzrokuje neželjene učinke, narušava okoliš, smanjuje kvalitetu života i na kraju uzrokuje smrt. Ta tvar mora biti prisutna u okolišu iznad granice tolerancije ili postavljene granice. Dakle, onečišćenje okoliša je prisutnost određenih onečišćivača u okolišu (tlu, zraku i vodi), koji mogu biti otrovni ili štetiti živim oblicima u zagađenom okolišu. Teški metali u zraku, tlu i vodi rastući su globalni problemi koji predstavljaju sve veću prijetnju okolišu. [37]

4.2. Onečišćenje vode

Nepostojani zagađivači, koji uključujući mnoge mikroorganizme te neke organske i anorganske tvari, razgrađuju se prirodnim samopročišćavanjem tako da se njihova koncentracija s vremenom znatno smanjuje. Brzina raspadanja ovih materijala ovisi o vrsti zagađivača, kvaliteti vode, temperaturi i drugim čimbenicima okoliša. Na većinu anorganske tvari ne utječu prirodni procesi, stoga se njihova koncentracija smanjuje razrjeđivanjem. Uobičajeni procesi obrade vode i otpadnih voda često ne utječu na postojane zagađivače, tako da njihova prisutnost u određenom izvoru vode može ograničiti upotrebu. Većina tih materijala dolazi ispuštanjem iz industrija i uključuje teške metale iz postupaka završne obrade te prevlačenja, herbicide, pesticide itd. Brza industrijalizacija i ubrzani globalni rast u posljednja dva stoljeća su uvelike povećali stopu ispuštanja teških metala u tragovima u okoliš. Kao rezultat toga, mnoga slatkovodna tijela uvelike mijenjaju svoje osobine. Naprimjer, prirodno jezero Pepin na gornjem toku rijeke Mississippi, prikazuje povijesne trendove kada je u pitanju upotreba metala i njihovo ispuštanje u riječne tokove. Razni izvori pridonijeli su istraživanju metalnih opterećenja u rijeci i njihovoj akumulaciji u jezeru. Prije naseljavanja Europljana, tragovi metala koji su se akumulirali u jezeru Pepin dolazili su primarno iz difuznih, prirodnih izvora sedimenta u slijev. Kasnije, postupnim povećanjem ljudskog razvoja u slijevu, ispuštanjem industrijskog i komunalnog otpada u rijeci i jezeru postupno su povećavali količine teških metala. Također je otkriveno da se u rijeci Ganges nalaze visoke količine teških metala u sedimentima i ribama. Međutim, značajne promjene u proizvodnji otpada i postupcima obrade otpada nakon 1960-ih godina smanjile su unos metala u tragovima.

Arsen je otrovan i poznat kao kancerogen, čija je sigurna granica u pitkoj vodi u većini zemalja 10–50 mg/l. Koncentracije arsena veće su u podzemnim nego u površinskim vodama gdje je prisutnost arsena uglavnom posljedica otopljenih minerala iz istrošenih stijena i tla. U podzemnim vodama u području oko grada Hanoia u Vijetnamu, utvrđeno je da se koncentracije arsena kreću od 1 do 3.050 mg/l s prosječnom koncentracijom 159 mg/l. U jako pogođenim područjima koncentracije arsena bile su u prosjeku preko 400 mg/l. Voda analizirana nakon tretmana imala je koncentracije u rasponu od 25 do 91 mg/l, ali s 50% ispitanih bunara i dalje je bilo preko 50 mg/l arsena. Visoke koncentracije arsena predstavljaju kroničnu prijetnju zdravlju milijuna ljudi koji piju arsenom zagađenu vodu[3]. U Hrvatskoj je 2007., Hrvatski zavod za javno zdravstvo proveo ispitivanje zagađenosti vode teškim metalima i ostalim mikroorganizmima. U čak tri županije (Vukovarsko-srijemskoj, Brodsko-posavskoj i Koprivničko-križevačkoj) voda iz vodoopskrbnih sustava bila je zagađena teškim metalima i polovica ispitanih uzoraka prema Pravilniku nije bila za konzumiranje. Jedina županija u kojoj su svi ispitani uzorci bili ispravni je bila Ličko-senjska županija. [39]



Slika 39. Ciklus onečišćenja vode teškim metalima [30].

4.3. Onečišćenje tla

Brzom industrijalizacijom i širenjem stanovništva došlo je do znatnog povećanja ispuštanja industrijskih te komunalnih otpadnih voda i drugih zagađivača u mnogim zemljama. Glavni odvodnik teških metala koji se ispuštaju u okoliš je tlo, stoga dolazi do kontaminacije mnogih tla i zemljanih površina, otpadima iz rudnika, organskim otpadima (kanalizacijski mulj) te kiselim taloženjem. Stupanj onečišćenja tla teškim metalima ovisi o sposobnosti zadržavanja tla, posebno o fizikalno-kemijskim svojstvima (mineralogija, veličina zrna, organska tvar) koja utječu na površinske čestice tla, kao i o kemijskim svojstvima metala. Ovi metali mogu zadržati komponente tla u horizontima tla blizu površine ili se mogu istaložiti kao sulfidi, karbonati, oksidi i/ili hidroksidi s teškim metalima. U sušnim zonama spojevi ugljika učinkovito imobiliziraju teške metale adsorpcijom ili nukleacijom površine i puferiranjem pH na vrijednostima gdje se metali hidroliziraju i talože. Mobilnost teških metala je njihova sposobnost prelaska iz jednog dijela tla u drugi gdje je element manje energetski vezan, a krajnji odjeljak je otopina tla, koja određuje bioraspodjivost. Raspodjela metala među različitim odjeljcima ili kemijskim oblicima može se mjeriti sekvencijskim postupcima ekstrakcije.

Poznavanje načina na koji se kontaminanti dijele među različitim kemijskim oblicima omogućuje bolji uvid u degradaciju tla i kvalitete vode nakon unosa metala oko rudarskih i metalurških postrojenja. Stoga je praćenje onečišćenja tla teškim metalima koje se događa kako na površini tako i u dubljim slojevima tla od velikog značaja za kontrolu kvalitete okoliša. Utjecaj teških metala koji proizlaze iz rudarenja i prženja rude na tlo ublažuje se s procesima kao što su adsorpcija, taloženje i reagiranje sa spojevima tla. Onečišćenje tla teškim metalima je višedimenzionalno. Ulaskom u tlo u velikim količinama, teški metali prvenstveno utječu na biološka svojstva: mijenja se ukupni sadržaj mikroorganizama, smanjuje se njihova specifična raznolikost, a smanjuje se intenzitet osnovnih mikrobioloških procesa i aktivnost enzima tla. Osim toga, teški metali također mijenjaju sadržaj humusa, strukturu i pH tla.

Ovi procesi u konačnici dovode do djelomičnog ili, u nekim slučajevima, potpunog gubitka plodnosti tla. Svako povećanje emisije onečišćenja također može negativno utjecati na produktivnost usjeva. Brojni čimbenici utječu na koncentraciju teških metala u biljkama i

tlu: klima, navodnjavanje, atmosfersko taloženje, priroda tla na kojem se biljka uzgaja i vrijeme berbe. Kontaminacija teškim metalima iz antropogenih izvora jedna je od najopasnijih što snažno utječe na njihovu specijaciju, a time i na bioraspoloživost. [40]

5. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Zbog visokih koncentracija brojnih štetnih i onečišćujućih tvari, posebice teških metala, industrijske otpadne vode predstavljaju globalni problem. Zagađenje teškim metalima i njegove implikacije na ljudsko zdravlje i okoliš povećali su istraživanja u razvoju jeftine i održive tehnologije sanacije. Za uklanjanje teških metala primjenjuju se različite konvencionalne fizikalno-kemijske i zelene biološke metode. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda može se postići s nekoliko metoda. [40] (slika 40.)



Slika 40. Metode uklanjanja teških metala [41]

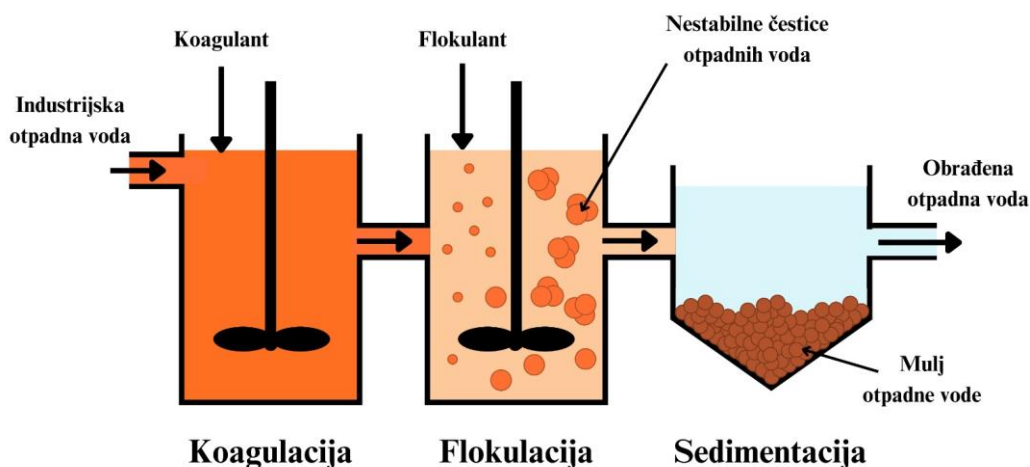
5.1. Fizikalne metode uklanjanja

5.1.1. Membranska separacija

Tijekom pročišćavanja otpadnih voda upotrebljavaju se različite vrste tankoslojnih i poroznih membrana. Postoje razni pokretači membranskih procesa, a to su, niski tlak, visoki tlak i osmotski tlak. Glavni čimbenici primjene membranskih procesa su veličina pora, njihova distribucija, površinski naboj te stupanj hidrofilnosti i prisutnost funkcionalnih skupina. Spomenuti čimbenici igraju ključnu ulogu u tumačenju cjelokupnog procesa uklanjanja teških metala iz vode. U spomenutom procesu otopina teče pod pritiskom te se povlačenjem membrane oslobađa voda. Membranska separacija postala je jedan od važnijih procesa za odvajanje teških metala iz voda zbog svoje visoke učinkovitosti i isplativosti. Za pojedinačno odvajanje teških metala razvijeni su višestruki procesi membranske separacija kao što su reverzna osmoza i nanofiltracija. [42]

5.1.2. Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su metode za uklanjanje teških metala iz otopina. Ona smanjuje površinski naboj koloidnih čestica kako bi se one stabilizirale tijekom procesa elektrostatskog odbijanja, odnosno ona neutralizira naboje čestica (slika 41.). Za provedbu ovog procesa potrebni su koagulant (polialuminijev klorid, aluminijev hidroksid, magnezijev klorid te aluminijev sulfat). Flokulacija je polagano miješanje destabilizirane čestice kako bi se povećavala njihova veličina kroz dodatne interakcije s organskim i anorganskim polimerima. Nakon što više manjih čestica postanu veće, mogu se lako odvojiti flotacijom ili filtracijom. Proces koagulacije i flokulacije vapna koriste se pri uspješnom eliminiranju kroma, olova i kadmija (do 98%). [43]



Slika 41. Mehanizam kombinacije koagulacije s sedimentacijom i flokulacijom, koji se koristi za obradu industrijskih otpadnih voda, vlastita izrada prema [43].

5.1.3. Ionska izmjena

Ionska izmjena je metoda kojom se privlače toplivi ioni iz tekućeg u kruto stanje te se pokazala kao učinkovita za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina pri niskim koncentracijama metala. To je reverzibilna kemijska reakcija pri čemu dolazi do izmjene iona u čvrste nepokretne čestice. Za učinkovitu ionsku izmjenu koriste se umjetne i organske smole. Ovom metodom uspješno se uklanjaju teški metali kao što su cink, krom i kadmij. [44]

5.1.4. Adsorpcija

Adsorpcija je metoda za površinsko uklanjanje onečišćivača otpadnih voda. Pri ovom procesu nečistoće ostaju priljepljene za vanjsku stijenku adsorbensa ne ulazeći u unutarnju strukturu, odnosno dolazi do prijenosa mase u kojoj se nečistoće vežu za čvrstu površinu kemijskim interakcijama većinom van der Waalsovih silama te vodikovim vezama. Naspram metoda ionske izmjene i ozonizacije, adsorpcija je mnogo prihvatljivija metoda zbog njene ekološke isplativosti, učinkovitosti i ekološke isplativosti. Ova metoda većinom se koristi za uklanjanje bakra, nikla i kadmija. [44]

5.2. KEMIJSKE METODE UKLANJANJA

5.2.1. Neutralizacija

Proces uklanjanja teških metala nataloženih u sedimentima koje je postignuto pomoću neutralizacije taloženja naziva se neutralizacija. Alkalni reagensi koji se upotrebljavaju za povećanje pH kisele vode kako bi se dobila lužina su:

- Vapnenac
- Soli metala
- Vapno
- Magnezijev hidroksid, magnezijev karbonat, barijev klorid i kalcijev klorid. [43]

Dok se apatit koristi u neutralizaciji kiselih otpadnih voda iz rudnika, talog koji je bogat fosforom i mikroelementima upotrebljava se kao gnojivo. Reagensi koji se koriste u koraku neutralizacije kiselih otpadnih voda su kaustična soda, topljivi silikat, prašina iz peći, kalcit, vapnenac, vapno, otopine mangana i željeza, dolomit, fosfat, cement i magnezijev oksid. U usporedbi s drugim reagensima, CaO se pokazao kao najekonomičniji, najneosjetljiviji i najučinkovitiji pri neutralizaciji kationa u obliku hidroksida i složenih iona. Neutralizacija počinje hidrolizom vapna te zatim postupno dovodi do stvaranja hidroksilnih iona zbog povećanja pH vrijednosti. Rezultati su pokazali skoro potpuno uklanjanje (98%) antimona i olova. [42]

5.2.2. Ekstrakcija otapalom

Ekstrakcija otapalom je jedna od najprihvatljivijih procesa koji se uspješno primjenjuje u hidrometalurškoj preradi teških metala kao što su bakar, uran, cink, molibden, kobalt, itd. To je proces odvajanja teških metala iz otpadnih voda s pomoću drugog otapala. [42]

5.2.3. Kemijsko taloženje

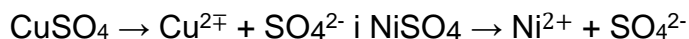
Kemijsko taloženje je jedna je od najprimjenjenijih metoda u industriji, poglavito zbog svoje isplativosti, učinkovitosti, kontrole procesa i mogućnosti primjene u širokom rasponu

temperatura. Ovaj proces temelji se na pretvorbi iona teških metala u hidrokside, sulfide, karbonate i ostale manje topive spojeve koji se mogu eliminirati metodama sedimentacije, flotacije ili filtracije. Neki od najupotrebljavanijih anorganskih tvari koje služe za taloženje teških metala su natrijev bikarbonat, natrijev sulfid, natrijev pepeo, kaustična soda i vapno. Uspješnost ove metode ovisi o gustoći, veličini i površinskom naboju, vrsti kontaminanata, dozi sedimenta te pH teških metala koje treba ukloniti.[42]

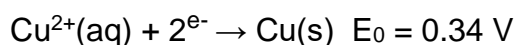
U praksi se metoda taloženja karbonata pokazala učinkovitijom od taloženja hidroksidom, a otopljeni metali mogu se ukloniti iz voda uz pomoć sode. Taloženje sulfida uz dodatak natrijevog disulfida pokazalo se učinkovito pri uklanjanju olova, cinka i bakra iz vodenih otopina. Taloženje hidroksidom učinkovito je u uklanjanju kadmija, cinka, mangana i magnezija iz otpadnih voda pri visokoj pH vrijednosti. [43]

5.3. Elektrokemijski procesi

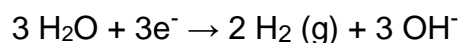
Elektrokemijski procesi su kemijske reakcije koje uzrokuju ili su uzrokovane strujanjem električne struje kroz vodenu otopina teških metala uz primjenu napona između netopive anode i katodne ploče (slika 42.) Teški metali se u talože u neutraliziranom ili blago kiselom elektrolitu kao hidroksidi tijekom elektrokemijskog procesa, na primjer, bakrov sulfat i niklov sulfat su uzeti kao elektroliti u procesu:



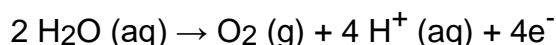
Nakon prolaska struje odvijaju se sljedeće reakcije na katodi:



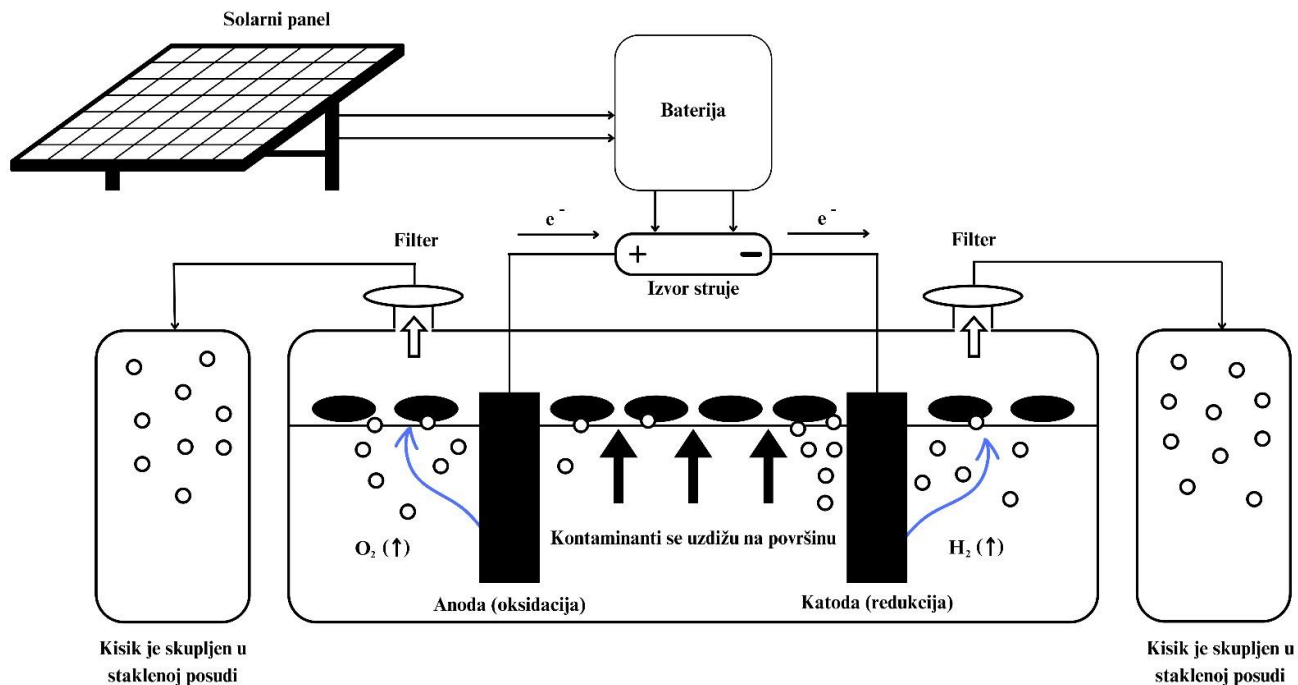
Usljed reakcije na katodi se stvara plinoviti vodik:



Dok se na anodi dešava sljedeća reakcija:



U gore opisanoj reakciji, element s većim redukcijskim potencijalom nastoji privući elektron i reducirati se procesom oksidacije. Zbog pozitivne vrijednosti redukcijskog potencijala, reducira se bakar i uklanja iz otopine prije nikla. Daljnjim odvijanjem procesa na anodi i katodi proizvode se kisik i vodik. [42]



Slika 42. Elektrokemijska ćelija s pomoću koje se odvajaju teški metali iz otpadnih voda, vlastita izrada prema [45].

5.3.1. Elektroflotacija

Elektroflotacija je proces u kojem suspendirani ili otopljeni ioni ili krute čestice u tekućoj fazi plutaju prema gore tako da se prilipe na mjehuriće kisika i vodika koji su formirani na anodi i katodi flotacijske ćelije. Glavna odrednica u flotabilnosti je omjer metalnog iona i kolektora. [42]

5.3.2. Elektrokoagulacija

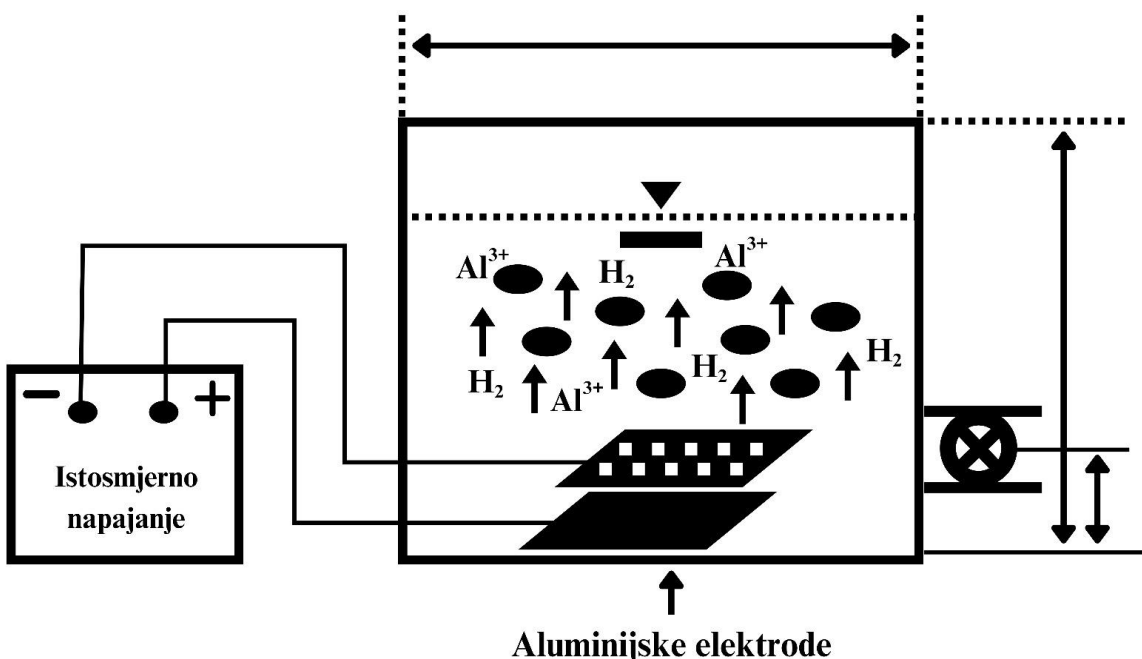
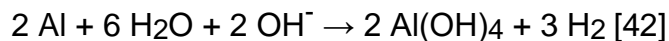
Elektrokoagulacija je metoda stvaranja koagulansa otapanjem iona željeza ili aluminija iz elektroda. Pri tom procesu na katodi se stvara vodik dok na anodi nastaju metalni ioni (slika 43.). Mjehurići plinovitog vodika prenose onečišćivaće na površinu otopine, gdje se mogu skupiti i lagano ukloniti. Ovim procesom se iz vode uklanjaju teški metali, bakterije, organske tvari i ostali zamućivači i zagađivači

Tijekom procesa upotrebom aluminija kao elektrode događa se mnogo reakcija.

Na anodi: $Al \rightarrow Al^{3+}(Aq) + 3e^{-}$

Na katodi: $3 H_2O + 3e^{-} \rightarrow 3/2 H_2 + 3 OH^{-}$

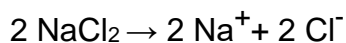
OH^{-} ioni nastali tijekom stvaranja H_2 povećavaju pH vrijednost i u kemijskoj reakciji može reagirati s katodom:



Slika 43. Proces elektrokoagulacije, vlastita izrada prema [46].

5.3.3. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza je membranski proces kod kojeg se pomoću membrana za izmjenu nabijenih iona odvajaju nabijeni metalni ioni iz vodene otopine. Proces se primjenjuje samo na tvari koje se ioniziraju u otopini. Na primjer: natrijev klorid u otopini raspada se na natrijeve i kloridne ione:



6. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ TLA

Prva klasifikacija svrstava tehnologije remedijacije za tla zagađena teškim metalima u pet kategorija općih pristupa remedijaciji: izolacija, imobilizacija, smanjenje toksičnosti, fizičko odvajanje i ekstrakcija. U praksi bi moglo biti prikladnije upotrijebiti hibrid dvaju ili više ovakvih pristupa radi veće isplativosti. Ključni čimbenici koji mogu utjecati na primjenjivost i odabir bilo koje od dostupnih tehnologija sanacije su: cijena, dugoročna učinkovitost/trajnost, komercijalna dostupnost, opća prihvaćenost, primjenjivost na visoke koncentracije metala, primjenjivost na miješani otpad (teški metali i organski), smanjenje toksičnosti, smanjenje pokretljivosti i smanjenje volumena. Druga klasifikacija razlikuje se po mjestu izvođenja metode. Postoje *in situ* i *ex situ* tehnike. U slučaju primjene *in situ* tehnike tlo se tretira na mjestu, dok se pri *ex situ* tehnici tlo premješta, iskopava ili uklanja s lokacije. [42]

6.1. Tehnike imobilizacije

Tehnika imobilizacije praktični je pristup sanaciji tla onečišćenog metalima. *Ex situ* tehnikom tlo se uklanja s mjesta nastanka, a njegovo skladištenje predstavlja veliki ekološki rizik. Prednosti ove metode uključuju brzu i laku primjenjivost, niske troškove, dok nedostatke predstavljaju velika invazivnost na okoliš, stvaranje velike količine krutog otpada, skladištenje nusprodukata u posebnim skladištima te stalno potrebna kontrola uskladištenog otpada. *In situ* pristupom tvari se nanose na neiskopano tlo, a glavne prednosti su niska invazivnost, brzina, jednostavnost, niski troškovi, mala količina otpada i prihvatljivost. *In situ* primjena tehnike imobilizacije nije dugotrajno rješenje jer se onečišćivači ne izbacuju trajno iz okoliša te može doći do reaktivacije pri promjeni fizikalno kemijski svojstava tla. Proces rekultivacije primjenjuje se samo na površinski sloj (30 cm - 50 cm) i potrebno je kontinuirano praćenje. Proces imobilizacije zahtjeva često korištenje organskih i anorganskih dodataka za smanjivanje brzine slabljenja toksičnosti i pokretljivosti metala u tlu. Najprimjenjenije tvari u procesu imobilizacije su cement, glina, minerali, fosfati, mikrobi i zeolit. [43]

6.2. Stvrđnjavanje / stabilizacija

Tehnika stabilizacije koristi vezivna sredstva kao dodatak kontaminiranom materijalu kako bi se osigurala stabilnost za zadržavanje onečišćivača u čvrstom proizvodu i smanjio pristup vanjskih agenasa kombinacijom smanjene propusnosti i kemijske reakcije kapsuliranja. Postupci obrade uključuju ubrizgavanje ili miješanje sredstava za obradu u onečišćeno tlo. Dominantni mehanizam imobilizacije je taloženje hidroksida unutar čvrste matrice. Metoda u većini slučajeva nije primjenjiva na mjestima koja sadrže otpad koji uključuje organske oblike kontaminacije, posebno ako su prisutne hlapljive organske tvari koji mogu osloboditi organske pare. [44]

6.3. Vitrifikacija

Vitrifikacija je metoda smanjivanja pokretljivosti metalnih onečišćivača visokotemperaturnim tretmanom kontaminiranog područja pri čemu dolazi do stvaranja staklastog materijala, obično krutog oksida. Tijekom procesa organski kontaminanti ili hlapljivi metali, kao što je živa, pod utjecajem visoke temperature isparavaju ili se uništavaju. Kod većine tla mogući je tretman vitrifikacijom te se otpad može reciklirati i ponovno primjeniti. Vitrifikacija nije klasična tehnika imobilizacije. Prednosti uključuju jednostavnost primjene za rekultivaciju jako onečišćenih tala (Pb, Cd, Cr, azbest i materijali koji sadrže azbest) te tijekom primjene može se promijeniti kvalifikacija metode otpada (iz opasnog u neutralni). [43]

6.4. Ispiranje tla

Ispiranje tla proces je smanjenja volumena otpada njegovom obradom. Ovom tehnikom odvajaju se velike frakcije onečišćenog tla ili se one uklanjaju iz tla vodenim kemikalijama i obnavljaju iz otopine. Onečišćivači se zatim odvoze na odlagalište opasnog otpada ili se dalje obrađuju određenim kemijskim, toplinskim ili biološkim procesima. Uklanjanjem većine onečišćenja, dio tla koji ostaje može se reciklirati na lokaciji koja se sanira ili upotrijebiti na drugoj lokaciji kao ispunja te se relativno jeftino odložiti na odlagalištu. Učinkovitost ove metode je povezana sa sposobnosti otopine da otapa metalne kontaminante u tlu, ali jake veze između metala i zemlje otežavaju proces. Iz toga razloga za ispiranje su prikladni samo ekstrakti koji mogu otopiti velike količine metala. S obzirom da je glavni cilj ove metode uklanjanje metala i očuvanje prirodnih svojstava tla, ograničava se izbor ekstraktanata koji se mogu upotrebljavati u procesu čišćenja. [42]

6.5. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija je strategija sanacije koja koristi vegetaciju, mikrobiotu, izmjene tla te razne agronomske tehnike za uklanjanje onečišćivača iz okoliša. Metoda ima razne nazive, a još se naziva i zelena remedijacija, agroremedijacija, botanoremedijacija ili vegetativna remedijacija. Metoda se koristi principom da biljke razgrađuju organske kontaminante i metalne zagađivače, iako su metode koje se koriste pri fitoremedijaciji metalnih onečišćivača različite od onih koje se upotrebljavaju za uklanjanje organskih kontaminanata. Do sada metoda još nije zaživjela u praksi te se nije koristila kao potpuna primjena, ali su se provodila brojna testiranja. Fitoremedijacija energetski je učinkovita metoda, estetski ugodna s malim razinama kontaminacije te se može koristiti s ostalim metodama sanacije. Sadrži brojne prednosti u odnosu na klasičnu sanaciju: ekonomski je isplativija, manje uništava okoliš te zahtjeva manje vremena da nove biljke i biljne zajednice nasele tretirano mjesto, nisu potrebna odlagališta, postoji veća šansa za njezino prihvaćanje, ne koristi iskopavanja i transport kontaminiranog tla čime je smanjen rizik od širenja kontaminacije. Ova metoda ima i brojnih nedostataka kao što su uvjeti u kojima biljka raste te vrijeme sanacije koje je duže u odnosu na ostale metode. Potrebno je široko znanje i oprema iz područja poljoprivrede, a njen uspjeh ovisi o toleranciji biljke na onečišćivač. Korisne metode fitoremedijacije za sanaciju tla onečišćenog teškim metalima uključuju fitostabilizaciju, fitofiltraciju i fitoekstrakciju (fitoakumulaciju). [44]

6.5.1. Fitoekstrakcija

Fitoekstrakcija je proces u kojem korijenje biljke upija metalne onečišćivače iz tla i prenosi ih na svoja tkiva iznad tla. Biljka koja se koristi pri fitoremedijaciji mora biti otporna na metalne onečišćivače, brzo rasti, imati visoku sposobnost akumulacije teških metala u folijarnim dijelovima te visok faktor bioakumulacije. Postoje dva prihvatljiva načina fitoekstrakcije:

- **Kontinuirana (prirodna) fitoekstrakcija** - temelji se na upotrebi prirodnih biljaka s visokim kapacitetom akumulacije metala (hiperakumulatorske biljke)
- **Kemijska (potpomognuta kelatom) fitoekstrakcija** - kada se kelati nanese na tlo, formiraju se metal-kelatni spojevi te ih biljka preuzima te uglavnom prolazi kroz

pasivni apoplastični put. Ovaj proces nudi mogućnost eksploatacije rudnih tijela koja su inače neekonomična za rudarenje [42].

6.5.2. Fitostabilizacija

Proces koji koristi određene biljke za imobilizaciju sedimenata tla i mulja. Kontaminanti se upijaju u stijenke korijena te se talože u rizosferi što smanjuje ili sprječava pokretljivost zagađivača sprječavajući migraciju u zrak ili vodu. Biljke koje se koriste pri procesu moraju smanjiti količinu vode koja prodire kroz tlo, što može rezultirati stvaranjem opasnih procjednih voda, djelovati kao barijera za sprječavanje izravnog kontakta s zagađenim tlom te spriječiti eroziju tla i distribuciju toksičnog metala na ostala područja. Ova metoda korisna je za uklanjanje olova, arsena, kadmija, kroma, bakra i cinka te se može koristiti za obnavljanje biljne zajednice na mjestima koja su ogoljena zbog visoke razine kontaminacije. Fitostabilizacija iznimno je korisna metoda zato što nije potrebno zbrinjavanje opasnog materijala te je znatno korisna kada se zahtjeva brza imobilizacija za očuvanje površinskih i podzemnih voda. [42]

6.5.3. Fitofiltracija

Proces pri kojem se upotrebljavaju korijenja biljaka ili sadnica za adsorpciju zagađivača iz podzemnih i otpadnih voda. Biljke koje se koriste u ovom procesu ne sade se izravno nego se prvo prilagode onečišćivaču. Jednom kada se uspostavi dovoljno veliki korijenski sustav, dovod prirodne vode zamjenjuje se dovodom kontaminirane vode kako bi se biljke prilagodile. Nakon što se biljke prilagode, sade se u kontaminirano područje gdje upijaju zagađenu vodu i onečišćenja. Kada se korijene napuni kontaminantima bere se i zbrinjava na sigurne lokacije. Fitofiltracija dijeli se na:

- Rizofiltracija - zagađivači se adsorbiraju na površinu korijena ili ih adsorbira korijen biljke; biljke koje se koriste u ovom procesu ne sade se izravno nego se prvo prilagode kontaminantu
- Blastofiltraciju - sadnice su medij za adsorpciju onečišćivača [44].

7. ZAKLJUČAK

Teški metali u malim količinama u iznimno su važni za funkcioniranje važnih procesa u prirodi i živim organizmina, ali previsoka količina može dovesti do raznih nepovoljnih utecaja po žive organizme i okoliš. Teški metali su prirodni sastojci zemljine kore, no znatno veće količine teških metala dospijevaju u okoliš ljudskim djelovanjem. Antropogeni izvori onečišćenja vode i tla uključuju rudarstvo i taljenje metala, različite grane prerađivačke industrije, poljoprivredu, neadekvatno zbrinjavanje otpada kao i atmosferska taloženja.

U svom ionskom obliku postaju trajni zagađivači okoliša, jer se ne mogu razgraditi niti uništiti. Kao takvi ulaze u tjelesni sustav čovjeka prehranom, udisanjem, konzumiranjem vode te se bioakumuliraju tijekom određenog vremena. Teški metali u zraku, tlu i vodi rastući su globalni problemi koji predstavljaju sve veću prijetnju okolišu. Stoga se treba reducirati ispuštanje teških metala u okoliš ili se poduzeti aktivnosti kojima će se potaknuti smanjenje njihove prisutnosti u okolišu.

Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda primjenjuju se različite konvencionalne fizikalno-kemijske i zelene biološke metode. Najviše se upotrebljava metoda membranske separacije, ionske izmjene i adsorpcije. Uklanjanje teških metala iz tla podrazumjeva pak razne metode imobilizacije i ispiranja tla, kao i postupak fitoremedijacije.

8. LITERATURA

1. Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R.: Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6 (9), (2020), e04691
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
2. Rashid, A., Schutte, B.J., Ulery, A., Deyholos, M.K., Sanogo, S., Lehnhoff, E.A., Beck, L.: Heavy Metal Contamination in Agricultural Soil: Environmental Pollutants Affecting Crop Health, *Agronomy* 2023, 13(6), 1521;
<https://doi.org/10.3390/agronomy13061521>
3. Dopuđa, B.: Periodni sustav elemenata, PSE, PBF.
<http://www.pse.pbf.hr/index.html>, pristupljeno: 13.05.2024.
4. Lenntech, <https://www.lenntech.com/periodic/elements>, pristupljeno 01.06.2024.
5. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J.: Heavy Metals Toxicity and the Environment, *NIH Public Access, EXS.* 2012 ; 101: 133–164.
doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
6. Online hemija, Živa <https://onlinehemija.wordpress.com/2019/03/03/ziva/>
pristupljeno 13.05. 2024.
7. Pinnacles National Park: California Hunters Continue Wildlife Conservation Tradition With Switch to Non-Lead Bullets, (2019)
<https://www.nps.gov/articles/california-hunters-continue-wildlife-conservation-tradition.htm> pristupljeno 15.05. 2024.
8. Wikipedia; Olovo <https://bs.wikipedia.org/wiki/Olovo> pristupljeno 15.05. 2024.
9. Krnić, H.: Teški metali u tlu, <https://stercoratio.hr/vijesti/teski-metali-u-tlu/>,
pristupljeno: 21.05.2024
10. Flickr, <https://www.flickr.com/photos/37388341@N00/3711183990>, pristupljeno 21.05. 2024.
11. Wikiversity, Minerals <https://en.wikiversity.org/wiki/Minerals/Pnictogens>,
pristupljeno 21.05. 2024.
12. Perks, B.: Arsenic, *Chemistry World*, Royal Society of Chemistry,
<https://www.chemistryworld.com/podcasts/arsenic/3005697.article>, pristupljeno 23.05. 2024.

13. Bertin, P.N., Crognale, S., Plewniak, F., Battaglia Brunet, F., Rossetti, S., Mench, M.: Water and soil contaminated by arsenic: the use of microorganisms and plants in bioremediation, *Environmental Science and Pollution Research* (2022) 29:9462–9489.
14. Zandsalimi, S., Karimi, N., Kohandel, A.: Arsenic in soil, vegetation and water of a contaminated region, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **8**, 331–338 (2011).
<https://doi.org/10.1007/BF03326220>
15. Gore-Langton, L.: Campaigners launch fresh attack on pesticide mixtures in EU food, Food Navigator Europe,
<https://www.foodnavigator.com/Article/2017/02/23/Campaigners-launch-fresh-attack-on-pesticide-mixtures-in-EU-food> , pristupljeno 28.05. 2024.
16. Galvanizacija, ZGR Kovačić, <http://galvanizacija.com/en/chromium-plating/>, pristupljeno 28.05. 2024.
17. Dotaniya, M.L., Thakur, J.K., Meena, V.D., Jajoria, D.K., Rathor, G.: Chromium Pollution: A Threat To Environment - A Review, *Agricultural Reviews* 35(2):153, 2014.
18. Chemical Safety Facts,
<https://www.chemicalsafetyfacts.org/chemicals/hexavalent-chromium/> , pristupljeno 30.05. 2024.
19. Bernardino Roofing, <https://www.bernardinoroofing.net/downspouts-reliable-installation-service> pristupljeno 30.05. 2024.
20. <https://stock.adobe.com/hr/images/sprouted-potato-tuber-green-shoots-of-potato-seed-on-the-background-of-the-plantation-agricultural-background-with-limited-depth-of-field/160340232>
21. Timonex South Africa, Copper, <https://www.timonexsa.com/copper>, pristupljeno 30.05. 2024.
22. Koval, Minerali zdravlja, <http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html>, pristupljeno 02.06. 2024.
23. <https://downtownmetrocell.com/about-us>, pristupljeno 15. 06. 2024.

24. Richter, A.: Nickel helps on corrosion issues in geothermal wells, Think Geoenergy, <https://www.thinkgeoenergy.com/nickel-helps-on-corrosion-issues-in-geothermal-wells/>, pristupljeno 02.06. 2024.
25. Vesna Alar: Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
26. Nantong Xinfeng Casting , <http://en.ntxinfeng.com/product/16.html>, pristupljeno 15.06. 2024.
27. Palansooriya, K.N., Shaheen, S.M., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, N.S., Rinklebe, J., Ok, Y.S.: Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review, Environment International 134 (2020) 105046.
28. Hrvatska tehnička enciklopedija: Željezo, <https://tehnika.lzmk.hr/zeljezo/>, pristupljeno 15.06. 2024.
29. Novi radio, U ovogodišnjem županijskom proračunu za izgradnju sunčanih elektrana za kućanstva predviđen iznos od 100 tisuća eura, <https://www.noviradio.hr/u-ovogodisnjem-zupanijskom-proracunu-za-izgradnju-suncanih-elektrana-za-kucanstva-predviden-iznos-od-100-tisuca-eura/>, pristupljeno 20.06. 2024.
30. Vujnović, A.: Selen (Se) u ekosustavu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2021.
31. The mineralogy of Selenium, Mindat.org, <https://www.mindat.org/element/Selenium>, pristupljeno 20.06. 2024.
32. Slade, A.: Tin: Malaysia Smelting Corporation declares force majeure, Linked In, <https://www.linkedin.com/pulse/tin-malaysia-smelting-corporation-declares-force-majeure-adam-slade>, pristupljeno 15.06. 2024.
33. Wikipedia, Cobalt blue, https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_blue, pristupljeno 15.06. 2024.
34. Wikimedia, Cobaltite [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobaltite_\(18601461713\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cobaltite_(18601461713).jpg), pristupljeno 17.06. 2024.

35. Guillaume Thoraval, Vanadium (V) Crystals & Borosilicate glass, <https://www.guillaumethoraval.com/glass-and-vanadium-crystals->, pristupljeno 17.06. 2024.
36. Mohammed, A.S., Kapri, A., Goel, R.: Heavy Metal Pollution: Source, Impact and Remedies, In: Biomanagement of Metal-Contaminated Soils, : Environmental Pollution, 20, 2011, 1-11.
37. Singh, A., Sharma, A., Verma, R.K., Chopade, R.L., Pandit, P.P., Nagar, V., Aseri, V., Choudhary, S.K., Awasthi, G., Awasthi, K.K., Sankhla, M.S.: Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms, In: The Toxicity of Environmental Pollutants, IntechOpen, 2022.
38. Galić, A.: Određivanje teških metala u sjemenkama štitaste ognjice i rukole, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
39. Damjanović, M: Arsen u vodi istočne Hrvatske, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2015.
40. Selvi, A., Rajasekar, A., Theerthagiri, J., Ananthaselvam, A., Sathishkumar, K., Madhavan, J., Rahman, P.K.S.M.: Integrated Remediation Processes Toward Heavy Metal Removal/Recovery From Various Environments-A Review, Front. Environ. Sci., 7:66, 2019.
41. https://www.researchgate.net/figure/Techniques-used-for-the-removal-of-heavy-metals-from-aqueous-solutions_fig2_344392642
42. Razzak, S.A., Faruque, M.O., Alsheikh, Z., Alsheikhmohamad, L., Alkuroud, D., Alfayez, A., Hossain, S.M.Z., Hossain, M.M.: A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater, Environmental Advances, 7, 2022, 100168.
43. Yadav, M., Singh, G., Jadeja, R.N.: Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal, Part V Advances in Remediation of Water Pollution, 15, 2021, 377-397.
44. Wuana, R.A., Okieimen, F.E.: Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, International Scholarly Research Network, ISRN Ecology, 2011, Article ID 402647, 20 pages.

45. Perera, H.C.S., Gurunathananb, V., Singh, A., Mantilaka, M.M.M.G.P.G., Das, G., Arya, S.: Magnesium oxide (MgO) nanoadsorbents in wastewater treatment: A comprehensive review, *Journal of Magnesium and Alloys* 12 (2024) 1709–1773.
46. Merzouk, B., Gourich, B., Chibane, M.: Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique A case study, *Journal of hazardous materials*, 164, 2009, 215-222.

9. PRILOZI

9.1. Popis simbola

9.2. Popis slika

Slika 1. Živa kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata.[3].....	3
Slika 2. Živa u elementarnom obliku[6].....	4
Slika 3. Olovo kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata[3].	5
Slika 4. Primjena olova u proizvodnji streljiva [7].....	6
Slika 5. Olovna ruda [8].	6
Slika 6. Kadmij kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].....	7
Slika 7.Kadmij u elementarnom obliku [10].	8
Slika 8. Arsen kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].	9
Slika 9. Sivi arsen [11].....	9
Slika 10. Žuti arsen [12].....	10
Slika 11. Korištenje arsena u poljoprivredne svrhe [15].....	11
Slika 12. Krom kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].	11
Slika 13. Kromirane cijevi [16].	12
Slika 14. Heksovalentni krom [18].	13
Slika 15. Cink kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].	13
Slika 16. Pocičani lim [19].	14
Slika 17. Cink u gnojivima u poljoprivredi [20].	15
Slika 18. Bakar kao kemijski element u periodnom sustavu elemenata [3].	15
Slika 19. Bakrene cijevi [21].	16
Slika 20. Bakrena ruda [22].	17
Slika 21. Nikal u periodnom sustavu elemenata [3].....	18
Slika 22. Nikal se upotrebljava u proizvodnji čelika [23].	19
Slika 23. Niklena ruda [24].	20
Slika 24. Željezo u periodnom sustavu elemenata [3].	20
Slika 25. Nehrđajući čelik [26].	21
Slika 26. Željezna ruda [28].	22
<i>Slika 27. Selenij u periodnom sustavu elemenata [3].</i>	<i>23</i>
Slika 28. Selenij u proizvodnji solarnih ćelija [29].	23

Slika 29. Selenijeva ruda [31].	24
Slika 30. Kositar u periodnom sustavu elemenata [3].	25
Slika 31. Nalazište kositra u Maleziji [32].	26
Slika 32. Kobalt u periodnom sustavu elemenata [3].	27
Slika 33. Kobaltno plava boja se primjenjuje u slikarstvu [33].	28
Slika 34. Kobaltna ruda [34].	29
Slika 35. Mangan u periodnom sustavu elemenata [3].	30
Slika 36. Vanadij u periodnom sustavu elemenata [3].	31
Slika 37. Vanadijeva ruda [35].	32
Slika 38. Prikaz izvora kojim teški metali dolaze u okoliš [38].	36
Slika 39. Ciklus onečišćenja vode teškim metalima [30].	38
Slika 40. Metode uklanjanja teških metala [41].	40
Slika 41. Mehanizam kombinacije koagulacije s sedimentacijom i flokulacijom, koji se koristi za obradu industrijskih otpadnih voda, vlastita izrada prema [43].	42
Slika 42. Elektrokemijska ćelija s pomoću koje se odvajaju teški metali iz otpadnih voda, vlastita izrada prema [45].	46
Slika 43. Proces elektrokoagulacije, vlastita izrada prema [46].	47