

Teški metali u otpadnim vodama: porijeklo, utjecaj i metode uklanjanja

Perić, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2025

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:555662>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,
University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marta Perić

**TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA:
PORIJEKLO, UTJECAJ I METODE UKLANJANJA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marta Perić

**TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA:
PORIJEKLO, UTJECAJ I METODE UKLANJANJA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Domagoj Nakić

Komentor: dr. sc. Hana Posavčić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

Marta Perić

**HEAVY METALS IN WASTEWATER: ORIGIN,
IMPACT, AND METHODS OF REMOVAL**

MASTER THESIS

Supervisor: doc. dr. sc. Domagoj Nakić

Supervisor assistant: dr. Sc. Hana Posavčić

Zagreb, 2025.



OBRAZAC 3

POTVRDA O POZITIVNOJ OCJENI PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA

Student/ica :

Marta Perić	0083219314
(Ime i prezime)	(JMBAG)

zadovoljio/la je na pisanom dijelu diplomskog rada pod naslovom:

Teški metali u otpadnim vodama: porijeklo, utjecaj i metode uklanjanja
(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

Heavy metals in wastewater: origin, impact and methods of removal
(Naslov teme diplomskog rada na engleskom jeziku)

i predlaže se provođenje daljnjeg postupka u skladu s Pravilnikom o završnom ispitu i diplomskom radu Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta.

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu znanstvenog projekta: (upisati ako je primjenjivo)

Kondicioniranje mikrobiološki i kemijski onečišćenih voda elektrokemijskim i ultrazvučnim postupcima, UIP-2020-02-1160, izv.prof.dr.sc. Ivan Halkijević
(Naziv projekta, šifra projekta, voditelj projekta)

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu stručne prakse na Fakultetu: (upisati ako je primjenjivo)

(Ime poslodavca, datum početka i kraja stručne prakse)

Datum:

17.02.2025.

Mentor:

doc. dr. sc. Domagoj Nakić

Potpis mentora:

Komentor:

dr. sc. Hana Posavčić



OBRAZAC 5

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja :

MARTA PERI , 464961461

(Ime i prezime, JMBAG)

student/ica Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta ovim putem izjavljujem da je moj pisani dio diplomskog rada pod naslovom:

TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA: PORIJEKLO, UTJECAJ I METODE UKLANJANJA

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio/la drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Datum: 17.02.2025.

Potpis:



OBRAZAC 6

IZJAVA O ODOBRENJU ZA POHRANU I OBJAVU PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA

Ja :

MARTA PERI , 46194961461

(Ime i prezime, OIB)

ovom izjavom potvrđujem da sam autor/ica predanog pisanog dijela diplomskog rada i da sadržaj predane elektroničke datoteke u potpunosti odgovara sadržaju dovršenog i obranjenog pisanog dijela diplomskog rada pod naslovom:

TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA: PORIJEKLO, UTJECAJ I METODE UKLANJANJA

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

koji je izrađen na sveučilišnom diplomskom studiju Građevinarstvo Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta pod mentorstvom:

DOMAGOJNAKI

(Ime i prezime mentora)

i obranjen dana:

27.02.2025.

(Datum obrane)

Suglasan/suglasna sam da pisani dio diplomskog rada u cijelosti bude javno dostupan, te da se trajno pohrani u digitalnom repozitoriju Građevinskog fakulteta, repozitoriju Sveučilišta u Zagrebu te nacionalnom repozitoriju.

Datum:

17.02.2025.

Potpis:

ZAHVALE

Zahvaljujem se profesoru Domagoju Nakiću na njegovoj stručnosti, strpljenju i razumijevanju, toplom i ljudskom pristupu, kako kod slušanja predmeta tako i kod odrađivanja svih projekata vezanih za predmet Opskrba vodom i odvodnja II, te pisanja i uređivanja ovoga rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji na podršci i strpljenju kao i svom dečku i svim svojim prijateljima.

New chapter, unlocked!

SAŽETAK

Teški metali su kemijski elementi koji su prirodne komponente Zemljine kore. Čestice teških metala nisu biorazgradive i kao takve vrlo se lako akumuliraju u hranidbenom lancu i unutar živih organizama. Kancerogene su i teratogene, izazivajući abnormalnosti fiziološkog razvoja tijekom cijelog životnog vijeka u svim organizmima, uključujući i biljke.

Onečišćenje/zagađenje teškim metalima rastući je problem i jedno od temeljnih ekoloških pitanja svakoga društva. Prvenstveno je posljedica djelovanja čovjeka kroz kontinuitet tehnološkog razvoja i unaprjeđenja proizvodnih procesa, širokom primjenom teških metala u brojnim industrijama, poljoprivredi, kućanstvima, medicini i tehnologiji, ispuštanjem otpadnih voda u kojima su ovi metali sadržani.

U ovom radu prezentirani su najopasniji teški metali s aspekta izvorišta i toksičnosti, uz pregled metoda za utvrđivanje njihove prisutnosti, kao i najčešće korištenih metoda uklanjanja, odabir koji je u ovisnosti o vrsti teških metala, njihovoj koncentraciji u vodi, temperaturi i pH vrijednosti vode, ali i o njihovoj ekonomskoj prihvatljivosti, uz fokus na kvalitetu dobivenih rezultata i nisku razinu popratnih negativnih efekata na okoliš. Naglasak je dat na adsorpciju kao jednu od, u novije vrijeme, najkorištenijih metoda, s obzirom na jednostavnost implementacije, troškovno manja ulaganja i dokazano visoki kapacitet uklanjanja.

Ključne riječi: teški metali, onečišćenje/zagađenje, otpadne vode, biorazgradnja, metode uklanjanja teških metala, adsorpcija

SUMMARY

Heavy metals are chemical elements that are natural components of the earth's crust. Heavy metal particles are nonbiodegradable and as such very easily could be accumulated in the food chain and within living organisms. They are carcinogenic and teratogenic, causing physiological development abnormalities throughout the life in all organisms, including plants.

Heavy metal pollution is a growing problem and one of the fundamental ecological issues of every society. It is primarily consequence of human activities through continuity of technological developments and improvements of production processes, by wide use of these metals in numerous industries, agriculture, households, medicine and technology and the discharge of wastewater containing these metals.

This master thesis presents the most harmful heavy metals, from the aspect of their sources and toxicity, with an overview of methods used for their detection, as well as the most common used removal methods, the selection of which depends on the type of heavy metals, their concentration in the water, its temperature and pH value, as well as on their economic acceptability, with a focus on the quality of results obtained and acceptable level of accompanying possible negative effects on the environment. Emphasis is given to the adsorption as one of the recently most used method, given its implementation simplicity, lower cost of investment and proven high removal capacity.

Key words: heavy metals; pollution; wastewater; biodegradation, removal methods, adsorption

SADRŽAJ

ZAHVALE	i
SAŽETAK	ii
SUMMARY	iii
SADRŽAJ	iv
1. UVOD	1
2. IZVORI I PORIJEKLO TEŠKIH METALA U VODAMA	5
2.1. Djelovanje prirodnih procesa	6
2.1.1. Vulkanske erupcije i pucanje stijena i minerala	6
2.1.2. Erozija tla i oborine	7
2.1.3. Aerosolne čestice	7
2.2. Djelovanje čovjeka	8
2.2.1. Rudarske aktivnosti	8
2.2.2. Industrijska proizvodnja	10
2.2.3. Poljoprivredna proizvodnja	11
2.2.4. Termoelektrane	12
2.2.5. Kruti/elektronički otpad	12
2.2.6. Drugi izvori	14
3. METODE UZORKOVANJA I UTVRĐIVANJA TEŠKIH METALA U VODAMA	15
3.1. Proces uzorkovanja	15
3.1.1. Uzimanje uzoraka	15
3.1.1.1. Probabilističko uzorkovanje	15
3.1.1.2. Neprobabilističko uzorkovanje	17
3.1.2. Očuvanje uzorka	17
3.1.3. Priprema uzoraka	19
3.2. Tehnologije utvrđivanja teških metala u vodama	20
3.2.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)	21
3.2.2. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS)	23
3.2.3. Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) ...	25
3.2.4. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)	27
3.2.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	28
3.2.6. Plamena emisijska spektrometrija (FES) i ultraljubičasta vidljiva spektrometrija (UV/VIS)	29

4.	UTJECAJ TEŠKIH METALA NA OKOLIŠ S NAGLASKOM NA UTJECAJ NA VODE	31
4.1.	Karakterizacija teških metala	31
4.2.	Utjecaj prisustva teških metala na karakteristična svojstva vode	39
4.2.1.	Utjecaj pH vrijednosti	39
4.2.2.	Utjecaj temperature	39
4.2.3.	Utjecaj ionske jakosti	40
4.2.4.	Utjecaj prirodne organske tvari	40
4.3.	Vrste onečišćenja vode teškim metalima	40
4.3.1.	Točkasti izvori onečišćenja vode	41
4.3.2.	Difuzno onečišćenje	42
4.4.	Prisutnost teških metala u otpadnim vodama	43
4.5.	Stanje voda na području Europe	44
5.	MOGUĆNOSTI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODA I PRIMJENA NA UREĐAJIMA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	47
5.1.	Fizikalno-kemijske metode	47
5.1.1.	Kemijska precipitacija/taloženje	47
5.1.1.1.	Karbonatna precipitacija	48
5.1.1.2.	Fentonova reakcija	49
5.1.2.	Koagulacija i flokulacija	49
5.1.3.	Flotacija	50
5.1.4.	Ionska izmjena	51
5.2.	Elektrokemijske metode	53
5.2.1.	Elektrokoagulacija	53
5.2.2.	Elektroflotacija	54
5.2.3.	Elektrotaloženje	54
5.3.	Adsorpcija	56
5.3.1.	Adsorbenti na bazi ugljika	57
5.3.1.1.	Aktivni ugljen	57
5.3.1.2.	Ugljikove nanocjevčice	58
5.3.1.3.	Grafenski nanomaterijali	58
5.3.1.4.	Biougljen (engl. biochar)	59
5.3.2.	Adsorbenti na bazi kitozana	60
5.3.3.	Mineralni adsorbenti	60
5.3.4.	Biosorbenti	61
5.4.	Membranski postupci	61
5.4.1.	Vrste membrana	62
5.4.2.	Ultrafiltracija	62
5.4.3.	Reverzna osmoza	64

5.4.4.	Nanofiltracija	65
5.4.5.	Membranski postupci - usporedba.....	65
5.5.	Uređaji za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda	67
5.5.1.	Učinkovitost uklanjanja teških metala na UPOV-ima	71
5.5.2.	Mogućnosti nadogradnje UPOV-a za uklanjanje teških metala	72
6.	ZAKLJUČAK	74
	POPIS LITERATURE	75
	POPIS SLIKA	82
	POPIS TABLICA.....	83
	POPIS SIMBOLA I KRATICA	84

1. UVOD

Teški metali su kemijski elementi koji su prirodne komponente Zemljine kore.

Unatoč opsežnoj uporabi ovog pojma posljednjih desetljeća, definicija teških metalnih iona i dalje je nedosljedna u literaturi.

Jedna od definicija u ovu kategoriju klasificira metale i metaloide s relativno visokom gustoćom ($3\text{--}7\text{ g/cm}^3$). U ovom radu prihvatit će se definicija da su teški metali prirodno prisutni elementi s atomskim težinama između 63,5 i 200,6 g/mol i gustoćom ili specifičnom težinom većom od 5 g/cm^3 . Ova kategorija teških metala uključuje širok raspon elemenata, od kojih su određeni relevantni u kontekstu utjecaja na okoliš [1].

Teški metali sami po sebi nisu toksični, međutim postaju toksični u ovisnosti o tome kako su spojeni, posebno u vodama i otpadnim vodama, u kojem okruženju su gotovo uvijek toksični.

Otpadne vode su vode koje su upotrijebljene za određenu svrhu i pri tome prikupile dopunska onečišćenja/zagađenja zbog kojih je došlo do promjene njihovih fizikalnih, kemijskih, bioloških i bakterioloških svojstava [2].

Teški metali, koji se ne mogu uništiti ili razgraditi tijekom vremena (biološki su nerazgradivi), najopasniji su zagađivači u industrijskim otpadnim vodama i lako mogu promijeniti fizikalno-kemijsku i biološku kvalitetu vode. Ostale vrste onečišćavala/zagađivala prisutnih u otpadnim vodama, poput plastike, biljnih hranjivih tvari, patogena te sintetičkih organskih i anorganskih kemikalija, nisu toliko štetne za okoliš u odnosu na teške metale [3]. Zato su teški metali jedan od temeljnih ekoloških problema našeg vremena. Zagađujući tlo i vodu oni utječu na ekosustave, dovodeći tako do smanjenja bioraznolikosti i na koncu do upitnosti održanja živoga svijeta [4].

Kontinuirani tehnološki napredak vidljiv kroz rast postojećih i brzi razvoj brojnih novih industrija usmjerenih ka povećanju materijalnog blagostanja, kao i sve veća urbanizacija i odmak čovjeka od prirode, s jedne strane značajno podižu kvalitetu svakodnevnog života, dok s druge strane, uslijed nedovoljno kontroliranog razvojnog okruženja i neodgovornog odlaganja otpada čovjek postaje glavni proizvođač naglog i značajnog opterećenja okoliša, među ostalim uzrokovanog i teškim metalima.

Nakupljanje teških metala u otpadnim vodama mogu uzrokovati i prirodni procesi, međutim udio ovih procesa u odnosu na djelovanje čovjeka, ocjenjuje se minornim.

S obzirom na mnoge vrste ljudskih aktivnosti koje pridonose onečišćenju/zagađenju, važno je razumjeti kako se točno teški metali ispuštaju u vodne sustave i što to znači za ljudsko zdravlje [5].

Teški metali mogu ući u tijelo zagađenjem pitke vode (na primjer u olovnim cijevima), kao i unosom iz hrane (na primjer riže), ili čak iz zraka koji se udiše, a sadrži visoke koncentracije

teških metala. Ispuštaju se u vodene sustave upravo zato što se koriste u brojnim industrijama, u poljoprivredi, kućanstvu, medicini i tehnologiji, zbog čega je njihova distribucija u okoliš i njihov učinak na ljudsko zdravlje široko rasprostranjeno.

Otpadne vode s teškim metalima u okoliš se ispuštaju izravno ili neizravno, posebno u zemljama u razvoju gdje se industrije kao što su galvanizacija, rudarstvo, proizvodnja gnojiva, proizvodnja kože, proizvodnja baterija i farmaceutska industrija brzo razvijaju.

Neki metali, poput mangana (Mn), magnezija (Mg), bakra (Cu), kroma (Cr), željeza (Fe), nikla (Ni) i cinka (Zn), često se nazivaju elementima u tragovima s obzirom da su to mikroelementi neophodni za fiziološke i metaboličke procese živih bića.

Prema dokumentaciji Agencije za toksikološke tvari i registre bolesti (ATSDR), četiri glavna teška metala klasificirana su kao iznimno štetna za ljude, životinje i biljke:

- olovo (Pb)
- živa (Hg)
- kadmij (Cd) i
- arsen (As).

Industrije koje koriste teške metale, poput željeza (Fe), olova (Pb), bakra (Cu), arsena (As), kadmija (Cd), kroma (Cr), nikla (Ni), žive (Hg) i cinka (Zn), smatraju se najopasnijima među kemijsko-intenzivnim industrijama jer ispuštaju velike količine otpadnih voda onečišćenih metalima.

Za razliku od organskih zagađivača, teški metali u velikim količinama otrovni su i kancerogeni i imaju tendenciju akumulacije u živim organizmima. Živi organizmi vrlo lako mogu apsorbirati teške metale zbog njihove velike topljivosti u vodenoj okolini. Koncentracije teških metala mogu se akumulirati u ljudskom tijelu njihovim ulaskom u prehrambeni lanac [1].

Dugotrajna izloženost teškim metalima može uzrokovati nefrotoksičnost, encefalopatiju, karcinom, razvojne anomalije, kronično trovanje te kardiovaskularne i neurološke poremećaje. Stoga su Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) i Američka agencija za zaštitu okoliša (USEPA) postavile standarde maksimalnih granica onečišćenja, odnosno maksimalno dopuštenih koncentracija u vodi namijenjenoj ljudskoj potrošnji (dalje u tekstu: MDK) za ove opasne teške metale te za njihove učinke na ljudsko zdravlje kod prekoračenja tih razina u pitkoj vodi. MDK vrijednosti u Republici Hrvatskoj propisane su Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023.) i uglavnom su, kako je vidljivo iz Tablice 1 usklađeni s parametrima WHO.

U Tablici 1 navedeni su osnovni teški metali relevantni u kontekstu utjecaja na okoliš, njihovi glavni izvori, kao i negativni utjecaj na zdravlje čovjeka, te paralelan prikaz MDK prema standardima WHO [1] i MDK vrijednosti važeće u Republici Hrvatskoj (dalje u tekstu: RH) [6]:

Tablica 1: Izvori teških metala, toksičnost i maksimalni limiti koncentracije u vodi za piće prema WHO i RH [1,6]

Teški metali	Glavni izvori	Toksičnost	MDK (mg/l) WHO	MDK (mg/l) RH
Arsen (As)	Izgaranje fosilnih goriva, rudarstvo i uporaba pesticida	Kardiovaskularne bolesti, visceralne bolesti, karcinomi	<0,01	<0,01
Kadmij (Cd)	Rudarstvo, zavarivanje, rafiniranje pesticida, gnojiva, taljenje, plastika	Oštećenja bubrega i pluća, bubrežni poremećaji	0,005	0,005
Krom (Cr)	Tekstilna industrija, čelik, galvanizacija i bojila	Dijareja, rak nosa i sinusa	<0,05	<0,05
Nikal (Ni)	Memorijske baterije, galvanizacija, emajliranje porculana i boje	Dermatitis, mučnina, kronična astma, kašalj, kancerogenost	0,2	0,02
Bakar (Cu)	Galvanizacija, rudarstvo, pesticide, baterije, bakreni lonci za kuhanje	Oštećenje jetre, nesanica	<0,5	<2,0
Olovo (Pb)	Baterije, rudarstvo, boje, pigmenti, eksplozivi i galvanizacija	Bubrežne i plućne bolesti, oštećenja živčanog sustava	<0,01	<0,01
Živa (Hg)	Baterije, rudarstvo, industrija papira i boja	Reumatoidni artritis, oštećenja živčanog sustava	0,00003	0,001
Cink (Zn)	Rudarstvo, rafinerije, proizvodnja mesinga i vodoinstalacije	Povećana žeđ, depresija	<3	<3
Mangan (Mn)	Nema dostupnih podataka	Neurološki učinci, simptomi psiholoških problema	<0,12	<0,05

Usporedbom s WHO, u RH manje koncentracije dopuštene su kod nikla i mangana. Značajnija odstupanja u negativnom smjeru, (u tablici obilježeno crveno), vidljiva su kod bakra, žive i cinka. U slučaju odstupanja od propisanih vrijednosti ovih parametara procjenu utjecaja na zdravlje ljudi donosi Ministarstvo zdravstva.

Iako je posljednjih godina postignut veliki napredak u smanjenju razina nekih onečišćujućih tvari, u Europi je onečišćenje vode još uvijek značajan problem, s nastojanjem da se koncentrira na lokaliziranim žarištima nizvodno od gradova, industrijaliziranih ili poljoprivrednih područja i rudarskih regija.

S obzirom da se vodni resursi kontinuirano smanjuju, a potreba za vodom je sve veća, u novije vrijeme snažno se zagovara ponovna upotreba otpadnih voda kako bi se pokušalo odgovoriti

na sve veće zahtjeve za vodom, što dodatno pogoršava problem onečišćenja/zagađenja voda, jer neka od ovih onečišćivala ponovno dospijevaju u okoliš i tako negativno utječu na žive organizme [4].

Kako bi se spriječili negativni učinci toksičnosti teških metala, nužno je pravilno obraditi otpadne vode prije njihovog ispuštanja u okoliš. Konačni cilj obrade teških metala u otpadnim vodama je eliminirati bilo kakvu trenutnu ili potencijalnu prijetnju zdravlju ljudi i životinja te očuvati okoliš [3].

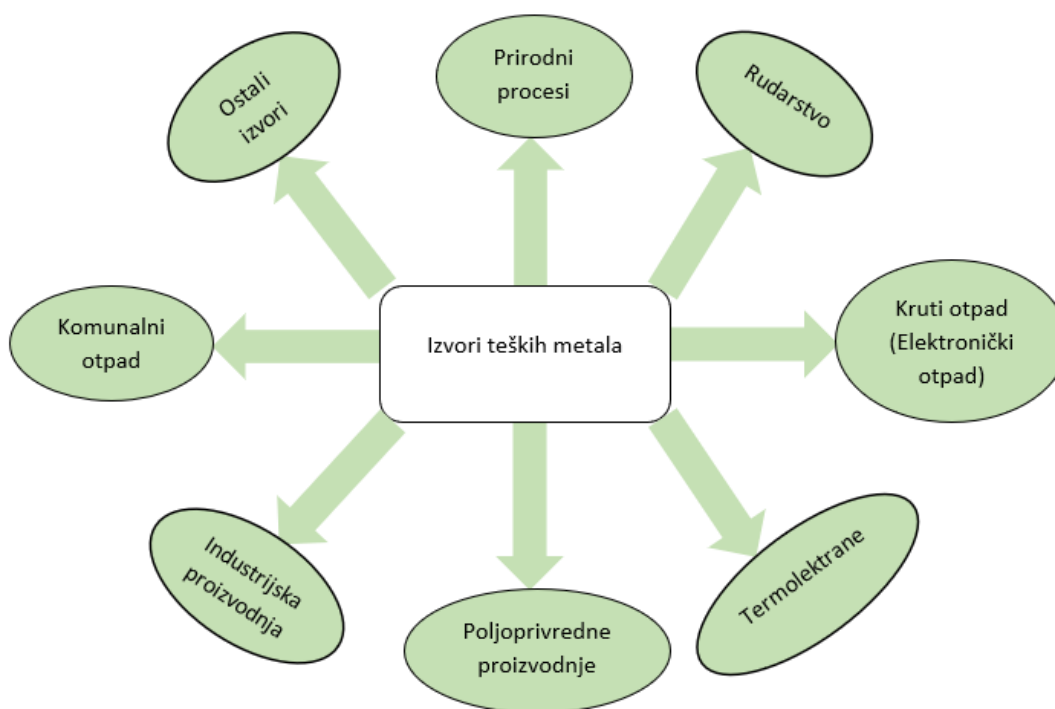
2. IZVORI I PORIJEKLO TEŠKIH METALA U VODAMA

Voda je ključni resurs za opstanak svih živih organizama diljem svijeta. Povećanje populacije i intenzivne ljudske aktivnosti utječu na primjetno smanjenje vodnih resursa jer sve čovjekove aktivnosti zahtijevaju korištenje vode, što dodatno povećava potražnju za vodom stvarajući pritisak na sve rjeđe vodne kapacitete.

Različita upotreba vode vrlo često rezultira visokim razinama onečišćenja/zagađenja koje svoj put do okoliša obično pronalaze neselektivnim odlaganjem otpadnih voda. Ova onečišćivala uključuju organske i anorganske spojeve, kao i teške metale.

Općenito, dva su glavna uzročnika postojanja teških metala u otpadnim vodama: (i) djelovanje prirodnih procesa i (ii) djelovanje čovjeka [4].

Osnovne kategorije izvora teških metala prikazane su na slici 1 [7].



Slika 1: Izvori teških metala [7]

Veliki broj navedenih kategorija djeluje u međusobnoj kombinaciji, a mogu uključivati i brojne potkategorije, npr. u okviru utjecaja industrijskih procesa mogu se, kao potencijalni izvor

onečišćenja/zagađenja, uključiti i ostaci nekadašnjih proizvodnih pogona/postrojenja i neaktivnih rudnika. U nastavku rada obrađeno je djelovanje svakoga od navedenih izvora.

2.1. Djelovanje prirodnih procesa

Glavni prirodni izvori teških metala u otpadnim vodama su: (i) vulkanske erupcije i pucanje stijena i minerala; (ii) erozija tla i oborine; (iii) aerosolne čestice [3].

2.1.1. Vulkanske erupcije i pucanje stijena i minerala

Vulkanske erupcije i pucanje stijena i minerala oslobađaju velike količine teških metala u rijeke, jezera i oceane, proizvodeći opasne učinke na okoliš, klimu i zdravlje ljudi. Osim oslobađanja plinova (ugljični dioksid, sumporni dioksid, ugljični monoksid, sumporovodik) tijekom erupcija, oslobađaju se i razni organski spojevi i teški metali. Razlog tome je što difuzija kiselih vulkanskih plinova kroz vodopropusne stijene doprinosi prijenosu hidrološkog materijala u vulkanskim slojevima, oslobađajući metale poput arsena, žive, aluminijska, rubidija, olova, magnezija, bakra i cinka. Prisutnost ovih teških metala u vodenim tijelima značajno pogoršava kvalitetu tih voda. Stijene i minerali glavni su izvor teških metala u okolišu, a ovisno o vrstama minerala, pojavljuju se različite vrste teških metala kao elementi u tragovima. Proces kojim se teški metali ugrađuju u stijene naziva se izomorfna supstitucija. Dodatno, s napretkom industrije prirodni resursi se koriste kao izvori metala, te se tijekom vađenja tih metala teški metali mogu nakupljati u vodnim tijelima [7].



Slika 2: Vulkanska erupcija [8]

2.1.2. Erozija tla i oborine

Erozija tla također je izvor onečišćenja vode teškim metalima. Dva glavna uzročnika erozije tla su vjetar i voda. Tijekom kiše metali vezani za sediment distribuiraju se u tlo. Voda koja sadrži agrokemikalije s koncentracijom toksičnih metala, taloži te metale vezane u sedimentu u tlo, istovremeno uzrokujući eroziju. Tijekom otjecanja uslijed erozije, teški metali mogu biti pokupljeni i tako prošireni u okoliš [3]. U nekim slučajevima, tijekom kiša, teški metalni otpad može se ispirati u loše sustave odvodnje i tako ispuštati u obližnje rijeke. Značajne količine teških metala mogu potjecati i iz prirodnih izvora poput atmosferskih taloženja, koja se putem oborina mogu prenijeti na površinu zemlje.



Slika 3: Erozija tla vodom [9]

2.1.3. Aerosolne čestice

Aerosoli (sitne koloidne čestice ili kapljice vode u zraku, ponekad plinovi) mogu prenositi različite vrste onečišćivala, poput dima i teških metala. Aerosolne čestice koje lebde u zraku mogu se taložiti na površinu vode suhom i mokrom depozicijom, pri čemu kod suhe depozicije čestice prašine, čađi, mikroplastike, soli, teških metala polako padaju i nakupljaju se na površini vode pod utjecajem gravitacije i turbulencije, dok kod mokre depozicije kiša, snijeg i magla ispiru aerosolne čestice iz zraka i prenose ih u vodu [7].



Slika 4: Aerosolne čestice u obliku izmaglice i oblaka [10]

2.2. Djelovanje čovjeka

Primarnim izvorom onečišćenja/zagađenja okoliša teškim metalima smatraju se eksponencijalni porast ljudske populacije, širenje industrijalizacije i ekspanzija poljoprivrednih aktivnosti.

Značajnije ljudske aktivnosti koje su izvorište teških metala u otpadnim vodama odnose se na industrijske aktivnosti kao što su završna obrada metala (metalurgija) i galvanizacija, proizvodnja elektroničkih uređaja, rudarstvo i eksploatacija ruda, proizvodnja gnojiva, proizvodnja papira, proizvodnja tekstila, te korištenje nuklearne energije. Sve su ovo moderni industrijski procesi koji u okoliš ispuštaju značajne količine otpadnih voda koje mogu sadržavati štetne teške metale, bilo izravnim ispuštanjem ili curenjem i otjecanjem s industrijskih lokacija, što može dovesti do ozbiljnog onečišćenja/zagađenja vode. Navodnjavanje poljoprivrednih površina industrijskom vodom isto tako značajno doprinosi onečišćenju/zagađenju teškim metalima. Istraživanja su pokazala da poljoprivredne i industrijske aktivnosti koje nemaju jasno prepoznatljiv izvor onečišćenja, poznato i kao difuzno onečišćenje (onečišćenja iz široke lepeze aktivnosti bez jednog određenog izvora, npr. kisele kiše, pesticidi, otjecanje otpadnih voda u gradovima i sl.) u značajnoj mjeri doprinose prisutnosti kadmija, nikla, olova, cinka, arsena i žive u okolišu [11].

2.2.1. Rudarske aktivnosti

Rudarska industrija, koja služi kao okosnica globalnog gospodarskog napretka, glavni je izvor sirovina potrebnih različitim industrijskim granama. Međutim, posljedice rudarskih aktivnosti na okoliš, posebno u sredinama u kojima se te aktivnosti odvijaju, ukazuju na velike naslage toksičnih metala u vodi, tlu, usjevima i povrću. Istraživanja su pokazala da su se na obrađenim

uzorcima tla prikupljenima na rudarskim lokacijama konstantno pojavljivale povišene razine teških metala [3]. Glavni teški metali pronađeni u rudarskim područjima su željezo (Fe), mangan (Mn), bakar (Cu), cink (Zn), paladij (Pd), kobalt (Co), arsen (As), nikal (Ni) i kadmij (Cd) [7]. Onečišćenja koja su rezultat ovih aktivnosti, predstavljaju značajne opasnosti za okoliš, u rasponu od onečišćenja tla, vode i zraka do poremećaja cijelog ekosustava.

Rudarski procesi, povezani s bakrom, cinkom, olovom, manganom i željezom, koji su u intenzivnoj industrijskoj primjeni, identificirani su kao primarni uzročnici onečišćenja [7]. U jamama rudnika mogu se zadržati veće količine samljevenih otpadnih stijena onečišćenih otrovnim metalima koji se polako otpuštaju u okoliš. Kišnica ispire otrovne tvari iz otpadnih stijena u tlo i vodene tokove. Osim toga, kiša može u vodene tokove taložiti i otrovne metale iz zraka, prisutne kao pare ili vezane na čestice prašine. Živa se iz otpadnih stijena može ispustiti izravno u atmosferu čak i pri normalnim temperaturama okoliša jer isparava na puno nižoj temperaturi od ostalih metala. Kada jednom dođe u atmosferu kasnije se može taložiti u tlo i vode kilometrima od mjesta rudarenja. Emisije prašine iz rudnika tijekom miniranja i rudarskih operacija isto tako mogu sadržavati sve teške metale koji onda onečišćuju/zagađuju prvenstveno mikro lokaciju na kojoj se ove aktivnosti vrše.

Jedan od glavnih izvora toksičnih metala povezanih s rudarenjem je kisela drenaža rudnika. Kada je otpadna stijena iskopana iz rudnika izložena zraku (kisiku) i vodi, ona kemijski reagira stvarajući nekoliko kiselina, uključujući i sumpornu kiselinu koja ispire otrovne metale iz stijene i pripadajućeg okoliša. Ovaj kiseli otpad u sebi sadrži visoke koncentracije metala uključujući željezo, živu, arsen i antimon. Kisela drenaža rudnika može onečistiti/zagaditi i površinske i podzemne vode [12].

Zbog nedostatka svijesti nadležnih struktura o opasnostima za ekološki sustav i nepostojanja zakonske regulative, male rudarske aktivnosti prisutne su diljem svijeta, a široko rasprostranjene u zemljama u razvoju. Većina ovih malih rudarskih operacija je nezakonita i može uzrokovati ozbiljno onečišćenje okoliša zbog neadekvatne obrade minerala, bez vođenja računa o opasnostima za ekološki sustav. Istraživanja su potvrdila da je okoliš zagađen teškim metalima dobrim dijelom rezultat upravo nedostatka regulative vezane za manje rudarske aktivnosti [7].



Slika 5: Miniranje [13]

2.2.2. Industrijska proizvodnja

Nagli razvoj industrijske proizvodnje jedan je od glavnih izvora emisije teških metala u okoliš, koji kroz različite procese završavaju u zraku, vodi i tlu. Teški metali kao što su kadmij (Cd), olovo (Pb), živa (Hg), krom (Cr), nikal (Ni), cink (Zn) i bakar (Cu) naširoko se koriste u industriji, prvenstveno u obradi ili pozlaćivanju metala, kao i u proizvodnji baterija i elektronike. Koriste se i u proizvodnji nakita, pigmenata za boje, glazura za keramiku, tinta, bojila, guma, plastike, pesticida te čak i u medicini. Tvornice kemikalija, legura, boja, stakla, celuloze i papira, tvornice za sušenje i tiskanje tekstila, rafinerije nafte i tvornice za štavljenje kože, najvažniji su izvori teških metala, ispuštanjem otpadnih voda koje, u određenim koncentracijama, u sebi sadrže teške metale. Gdje god se proizvode, koriste i odlažu, ovi metali dospjeti će u okoliš. Teški metali vrlo su toksični jer su u obliku iona ili u obliku spojeva topivi u vodi te se tako vrlo lako mogu apsorbirati u živim organizmima. Nakon apsorpcije, mogu se vezati na vitalne stanične komponente poput strukturnih proteina, enzima i nukleinskih kiselina, i ometati njihov rad [14]. Istraživanjima je dokazano da se veće koncentracije teških metala nalaze u blizini industrijskih područja [7].

Tekstilna i kožarska industrija smatraju se jednim od najvećih potrošača vode ali, radi sastava i količine otpadnih voda, i najvećih onečišćivača/zagađivača okoliša. Karakteristike otpadnih voda tekstilne i kožarske industrije su: širok raspon pH vrijednosti, povišene temperature, obojenost i zamućenost, te veliko organsko opterećenje. Ove vode sadrže različite vrste onečišćivala od kojih su najčešći bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli, te teški metali koji su ujedno i najvažnija i najopasnija kategorija, uz značajan negativan utjecaj na zdravlje ljudi koji su s njima u izravnom kontaktu (perspiracija, trenje, gutanje, ekstrakcija u slini) ili su u kontaktu s gotovim tekstilnim proizvodima koji su bili obrađivani tim sredstvima. Osim ispuštanjem otpadnih voda tekstilna i kožarska industrija okoliš mogu onečišćavati i neprikladnim zbrinjavanjem upotrebljenih proizvoda. S obzirom na važnost zaštite okoliša i dokazanog štetnog djelovanja, sadržaj teških metalnih iona kontinuirano se prati i u procesnim

i u otpadnim vodama, kao i u pomoćnim sredstvima te na tekstilnim materijalima i gotovim proizvodima (odjeća, igračke od tekstila, dekorativni materijali, kućni tekstil, odjeća za sport i slobodno vrijeme i sl.). Zbog relativno velike količine teških metalnih iona u tekstilnoj i kožarskoj industriji i njihovog negativnog utjecaja na okoliš, nužno je otpadne vode adekvatno pročititi. Ako otpadne vode nisu pravilno tretirane, teški metali ulaze u vodene tokove i akumuliraju se u sedimentima, čime se onečišćuju/zagađuju slatkovodni i morski ekosustavi [7].

Završna obrada metala i galvanizacija isto su tako u skupini većih zagađivača okoliša. Ovi industrijski procesi uključuju taloženje tankih zaštitnih slojeva na pripremljene površine metala korištenjem elektrokemijskih postupaka, pri čemu otrovni teški metali mogu biti ispušteni u otpadne vode. To se može dogoditi ili ispiranjem proizvoda ili prolijevanjem i izbacivanjem procesnih kupki. Također, jedan od izvora onečišćenja/zagađenja može proizaći iz čišćenja procesnih spremnika, kao i obrade otpadnih voda koja može generirati značajne količine mulja s visokom razinom teških metala [3].

Industrija elektroničkih uređaja i njihova neadekvatna reciklaža isto tako uzrokuju značajno ispuštanje teških metala u okoliš, prvenstveno uključujući olovo, kadmij i živu. Ovi metali mogu, na mjestima na kojima se obrađuje elektronički otpad, onečistiti tlo i vodu.

Nakupljanje teških metala u tlu mogu uzrokovati i industrijske aktivnosti kao što su odlaganje industrijskog otpada i neadekvatno skladištenje nusproizvoda iz proizvodnje. Takvo onečišćenje/zagađenje tla negativno utječe na njegovu plodnost i uzrokuje ulazak toksičnih elemenata u lanac ishrane putem biljaka.

2.2.3. Poljoprivredna proizvodnja

Kako bi se poboljšao rast biljaka i povećala produktivnost tla, u poljoprivredi se koriste različita anorganska i organska gnojiva. Ta gnojiva često sadrže teške metale, kao što su kadmij (Cd), krom (Cr), cink (Zn), olovo (Pb), mangan (Mn), bakar (Cu) i nikal (Ni), koji mogu biti toksični za okoliš i ljudsko zdravlje. Koncentracija teških metala u gnojivima varira ovisno o njihovom podrijetlu i načinu proizvodnje.

Prilikom primjene gnojiva, teški metali se mogu akumulirati u tlu ili, tijekom kišnih razdoblja, ispirati u obližnje vodene tokove, uzrokujući onečišćenje vodnih tijela. Slično tome, stajski gnoj, često korišten kao organsko gnojivo, obogaćuje tlo elementima poput mangana (Mn), cinka (Zn), bakra (Cu) i kobalta (Co). Međutim, ovisi o količini i vrsti primijenjenog supstrata, kao i o prirodnim svojstvima tla moguća je pojavnost koncentracije ovih teških metala u tlu.

Uz gnojiva, u svrhu uništenja nametnika, primjenjuju se pesticidi koji sadrže teške metale, uključujući olovo (Pb), arsen (As), kadmij (Cd), mangan (Mn) i živu (Hg). Iako je njihovo korištenje usmjereno na povećanje poljoprivredne proizvodnje, ono također doprinosi onečišćenju tla i negativno utječe na njegovu kvalitetu i kvalitetu okolnih ekosustava.

Uzimajući u obzir navedene rizike, važno je razvijati održivu poljoprivredu kako bi se nakupljanje teških metala u okolišu minimiziralo i smanjio njihov štetni utjecaj na ljude i ekosustave [7].

2.2.4. Termoelektrane

Izgaranje ugljena u termoelektranama predstavlja još jedan izvor onečišćenja okoliša, uslijed emisije velikih količina CO₂, kao i ostalih štetnih tvari koje takve elektrane emitiraju, kao što su teški metali, sumporov dioksid, dušikov oksid i drugi kemijski spojevi. Toksični teški metali prisutni u pepelu ugljena uključuju arsen (As), krom (Cr), mangan (Mn), bakar (Cu), nikal (Ni), kobalt (Co), olovo (Pb) i cink (Zn). Elektrane na ugljen ili elektrane na fosilna goriva jasan su primjer kako teški metali izravno ulaze u vodoopskrbu. Ove elektrane oslanjaju se na bazene za pepeo koji rade kao odlagališta pepela, nusproizvoda izgaranja ugljena (praha koji ostaje nakon što ugljen izgori). Procjenjuje se da se godišnje proizvede 110 milijuna tona pepela od ugljena [5]. Nuklearne elektrane isto tako ispuštaju velike količine teških metala uključujući bakar (Cu), krom (Cr) i cink (Zn), te tijekom svog rada troše značajne količine vode, a po završetku rada s tom potrošenom vodom ispuštaju se teški metali koji u konačnici onečišćuju/zagađuju tlo, kao i vodene sustave.

Ekološki prihvatljivo rješenje je u široj primjeni obnovljivih izvora energije uključujući energiju sunca i vjetra za koje Hrvatska ima dobar potencijal i koja ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš, a s druge može biti pokretač gospodarstva i povećati neovisnost o uvozu energenata [15].

2.2.5. Kruti/elektronički otpad

Nepravilno gospodarenje krutim otpadom negativno utječe na okoliš i zdravlje ljudi. Neophodno je razvijati svijest o recikliranju i pravilnom odvajanju otpada iz kućanstava i privrednih subjekata. **Kruti otpad**, javlja se uglavnom u urbanim središtima, iako je prisutan i u industrijskim ili komercijalnim zonama. Odnosi se na proizvode koji su već ispunili svoju funkciju i, u nekim slučajevima, izgubili gotovo svu svoju ekonomsku vrijednost [16].

Ovaj čvrsti otpad, koji se također naziva i **gradski kruti otpad**, može imati različita odredišta: odlagalište, spaljivanje ili recikliranje. Svaka od ovih opcija ima prednosti i nedostatke, budući da se, primjerice, spaljivanjem može smanjiti volumen, ali se stvaraju onečišćavala, dok recikliranje velikom broju materijala omogućuje ponovno korištenje. Nadalje, dio otpada, nakon što se razgradi na odlagalištu, proizvodi bioplina, koji se može koristiti za proizvodnju energije.

Kruti otpad klasificira se ovisno o njegovoj opasnosti, biorazgradivosti ili sastavu. Klasifikacija je ključna za razumijevanje kako njime pravilno upravljati i minimalizirati utjecaj na okoliš [17]. Kruti otpad klasificira se kao:

- **Opasni otpad:** otpad koji predstavlja rizik za zdravlje ili okoliš zbog svojih otrovnih, zapaljivih, korozivnih ili eksplozivnih svojstava. Uključuje kemijski ili industrijski otpad;
- **Neopasni otpad:** otpad koji ne predstavlja neposrednu opasnost za zdravlje ili okoliš;
- **Inertan otpad:** otpad koji se dugo razgrađuje, poput metala ili stakla.

Dodatna klasifikacija koja se često koristi je podjela na **organski kruti otpad** koji je uglavnom biorazgradiv i dolazi od prirodnih proizvoda ili hrane i **anorganski kruti otpad** koji uključuje proizvode koje je sintetizirao čovjek i kojima su potrebne godine ili desetljeća da se razgrade, poput plastike ili metala [7].

Gospodarenje krutim otpadom uključuje niz faza koje počinju skupljanjem, prijevozom, skladištenjem i konačno obradom ili odlaganjem otpada. Za učinkovito i održivo gospodarenje, odvajanje otpada je ključno za smanjenje količine otpada koji završava na odlagalištima [16].

Postoji nekoliko načina upravljanja čvrstim otpadom:

- (i) Sanitarna deponija** - uobičajena tehnika za zakopavanje opasnog otpada pod zemlju u posebnim područjima dizajniranim da minimiziraju rizik od onečišćenja zraka ili vode [16];
- (ii) Spaljivanje** - spaljivanje otpada na visokim temperaturama, čime se značajno smanjuje njegov volumen. Međutim, ovaj postupak može stvarati zagađujuće emisije, poput pepela i otrovnih plinova;
- (iii) Odvajanje i upotreba** – ova metoda omogućuje upotrebu korisnih materijala iz otpada za novu upotrebu ili recikliranje.

Neodgovorno gospodarenje krutim otpadom može imati ozbiljne posljedice kako za ljude tako i za okoliš. Na globalnoj razini, loše gospodarenje otpadom stvara onečišćenje u tlu, vodi i atmosferi, utječe na floru i faunu i višestruko povećava rizik od bolesti kod ljudi, izazivajući onečišćenje zraka (u slučaju spaljivanja, ispuštanje ugljičnog dioksida i drugih plinova utječe na klimatske promjene), vode i tla (procjedne vode s odlagališta bez odgovarajućeg upravljanja zagađuju izvore pitke vode i tlo, utječući i na životinje i na usjeve), kao i probleme javnog zdravlja s obzirom da je loše zbrinuti otpad također izvor zaraze za bolesti poput denga groznice, kolere ili malarije [16].

S brzim razvojem informacijskih tehnologija i kratkim vijekom trajanja elektroničkih proizvoda, **otpad elektroničkih materijala** postao je jedan od rastućih problema krutog otpada. Teški metali poput olova (Pb) bakra (Cu), kositra (Sn), srebra (Ag) i cinka (Zn) uglavnom su, među ostalima, prisutni u elektroničkom otpadu poput žica, kabela, tiskanih ploča, utikača i čipova. Zbog toga je recikliranje elektroničkog otpada, posebno u zemljama u razvoju, vrlo zahtjevno, a tijekom nekontroliranih procesa recikliranja, nestandardiziranim načinom spaljivanja elektroničkog otpada na otvorenom ispred radionica, ovi se toksični teški metali izlažu okolišu. Pokazatelj intenziteta onečišćenja/zagađenja teškim metalima nastalo kao posljedica elektroničkog otpada je površinska distribucija tih metala. Nekoliko je studija pokazalo da

onečišćavala ostaju na istom mjestu i ne migriraju u druge dijelove. Rizik od onečišćenja teškim metalima veći je kada elektronička industrija kao svoje glavne elemente koristi metale [7].

Uz sve veću upotrebu elektroničkih predmeta, rast elektroničkog otpada povećava se po stopi od 2 milijuna tona godišnje. Prema jednom od provedenih istraživanja, e-otpad je 2019. dosegao 53,6 milijuna tona (Mt), u kojemu Azija (24,9 Mt) ima najveći kontinentalni doprinos, dok je doprinos Europe elektroničkom otpadu najmanji (12,0 Mt) [7]. Zbog toga je većina zemalja uvela stroge smjernice za proizvođače, krajnje korisnike kao i za tehnike recikliranja. Štetni učinci e-otpada na ljudsko zdravlje uključuju kožne poremećaje, rak, kardiovaskularne probleme, respiratorne tegobe i neurološke poremećaje. Uvažavajući navedeno, s ciljem održivosti ekosustava, potrebno je uspostaviti učinkovito upravljanje recikliranjem e-otpada.

2.2.6. Drugi izvori

Dva glavna izvora teških metala koja nastaju tijekom ljudskih aktivnosti su spaljivanje ugljena na otvorenom i uklanjanje korozije s otpadnih proizvoda, pri čemu se u okoliš ispuštaju krom (Cr), kadmij (Cd), živa (Hg), mangan (Mn), nikal (Ni), bakar (Cu), olovo (Pb) i cink (Zn). Teški metali u tlo se ispuštaju i spaljivanjem ulja i otpadnih guma ispred radionica. Istraživanja su pokazala da onečišćenje teškim metalima iz komunalnog otpada, koji u pravilu nastaje u kućanstvima, svakodnevno raste. Ovom vrstom zagađenja najviše su pogođene zemlje u razvoju [3].

3. METODE UZORKOVANJA I UTVRĐIVANJA TEŠKIH METALA U VODAMA

3.1. Proces uzorkovanja

Kvalitativne i kvantitativne analize prisutnosti teških metala predstavljaju izazovno područje zbog širokog spektra zahtijevanih analitičkih zadataka, iz razloga što određivanje teških metala ne uključuje samo rezultate konačne analize, već se radi o vrlo složenom procesu. U pravilu nije moguće analizirati cijeli uzorak, što ovisi o vrsti uzorka i njegovoj količini. Stoga se za daljnju analizu u laboratoriju ili izravno na terenu odabire samo dio uzorka koji će biti predmet proučavanja ponašanja i zakonitosti cijelog uzorka [18].

Uobičajeni koraci u analitičkom procesu uključuju: (i) uzimanje uzoraka, (ii) očuvanje uzoraka; (iii) pripremu uzoraka; (iv) analizu i evaluaciju podataka.

3.1.1. Uzimanje uzoraka

Uzimanje uzoraka prvi je korak analitičkog postupka. Uzorak se uzima iz objekta koji se analizira i skuplja na način da predstavlja reprezentativni uzorak, što znači da je u svim aspektima relevantan za predmet konkretne analize u svrhu donošenja ispravnih zaključaka za analizirani objekt u cijelosti (npr. koncentracija teških metala u vodi za piće na određenom području). Pri uzimanju uzoraka moraju se uzeti u obzir svi faktori koji mogu utjecati na razlike u elementarnim koncentracijama, tj. gubicima ili zagađenjima, primjenom standardnih analitičkih procedura i smjernica za uzimanje uzoraka koje opisuju način provođenja odgovarajućeg uzorkovanja za analize metala [18]. Dvije su osnovne tehnike uzorkovanja: (1) probabilističko i (2) neprobabilističko uzorkovanje. Uvažavajući osnovne razlike između navedenih dviju tehnika, za potrebe analize utvrđivanja prisutnosti teških metala primjenjuju se tehnike probabilističkog uzorkovanja. U nastavku je detaljniji prikaz podvrsta unutar probabilističkog uzorkovanja, te kratak pregled razlike između ovih dviju tehnika.

3.1.1.1. Probabilističko uzorkovanje

Probabilističko uzorkovanje bazira se na proračunu vjerojatnosti izbora za ulazak u uzorak svake pojedine jedinice predmeta analize. Kod probabilističkog uzorkovanja moguće je, temeljem uzorka, donositi zaključke o cijelom predmetu analize s određenom statističkom sigurnošću tj. vjerojatnošću. Ova tehnika uzorkovanja isključuje bilo kakvu pristranost u odabiru uzorka i omogućuje procjenu standardne pogreške uzorka, međutim u ovisnosti o rezultatu pogreške može, s aspekta potrošenog vremena i intenziteta rada, predstavljati i najskuplji uzorak. Postoji nekoliko vrsta probabilističkog uzorkovanja: (i) jednostavno nasumično uzorkovanje; (ii)

sustavno uzorkovanje; (iii) stratificirano uzorkovanje; (iv) klustersko uzorkovanje; i (v) višestupanjsko uzorkovanje [19].

(i) Jednostavno nasumično uzorkovanje

Kod ovog uzorkovanja svaka jedinica objekta analize ima jednaku mogućnost biti uključena u uzorak. Ova metoda, međutim, ima određene nedostatke od kojih su najvažniji slijedeći: (i) potrebno je raspolagati popisom svih jedinica osnovnog skupa, odnosno svih skupina objekata iz kojih se bira uzorak; (ii) jedinice uzorka mogu biti previše raspršene, što značajno utječe na rast troškova dobivanja uzorka; (iii) standardne pogreške procjenitelja mogu biti visoke (uzorak ne mora biti reprezentativan po svim svojstvima, naročito ako se radi o malom uzorku).

(ii) Sustavno uzorkovanje (slučajni sustavni uzorak)

Sustavno uzorkovanje podrazumijeva odabir svakog n-tog slučaja nakon slučajnog početka odabira. Prednost ove tehnike je njezina jednostavnost, a nedostatak periodičnost u odabiru.

(iii) Stratificirano uzorkovanje (slučajni stratificirani uzorak)

Stratificirano uzorkovanje bazira se na grupiranju elemenata objekta analize u homogene podskupine, gdje se iz svake podskupine uzima nasumični uzorak. Glavna prednost ove metode je osigurana reprezentativnost uzorka, s obzirom da ovakvo uzorkovanje osigurava zastupljenost svake podskupine objekta analize, uz nedostatak periodičnosti u odabiru.

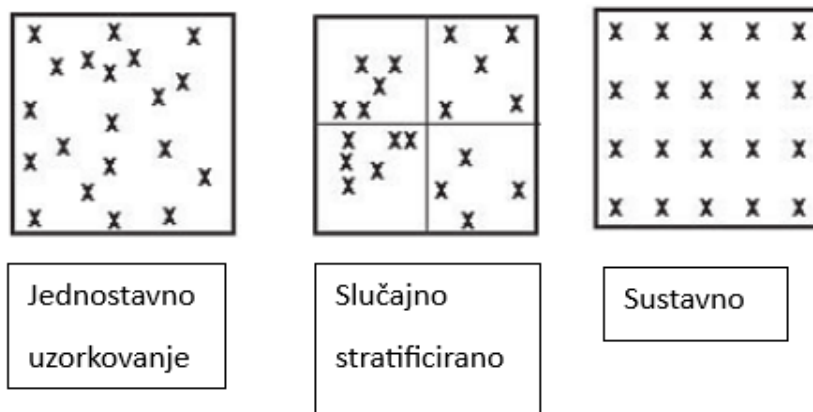
(iv) Klustersko uzorkovanje (slučajni klusterski uzorak)

Klustersko slučajno uzorkovanje bazira se na podjeli objekta analize u klustere ili grupe iz kojih se uzima nasumični uzorak i svaki od tako nasumično odabranih uzoraka uključuje se u konačni uzorak. Koristi se za istraživanja kod kojih su jedinice objekta analize rascjepkane na velika geografska područja jer štedi vrijeme i novac.

(v) Višestupanjsko klustersko uzorkovanje

Višestupanjsko klustersko uzorkovanje je proces prelaska sa širokog na uski uzorak, korištenjem procesa korak po korak. Glavna svrha višestupanjskog uzorkovanja je odabir uzoraka koji su koncentrirani u nekoliko zemljopisnih regija, što jednako kao i kod slučajnog klusterskog uzorkovanja, štedi vrijeme i novac [19].

Na slici 6 prikazano je planiranje uzorkovanja korištenjem jednostavnog nasumičnog uzorkovanja, slučajnog stratificiranog uzorkovanja i slučajnog sustavnog uzorkovanja, gdje x predstavlja pojedino mjesto uzimanja uzorka.



Slika 6: Planiranje uzorkovanja korištenjem jednostavnog nasumičnog uzorkovanja, slučajnog stratificiranog uzorkovanja i slučajnog sustavnog uzorkovanja [18]

3.1.1.2. Neprobabilističko uzorkovanje

Za razliku od probabilističkog uzorkovanja koje je postavljeno na kriterijima matematičke vjerojatnosti, neprobabilističko uzorkovanje bazirano je na kriterijima ulaska u uzorak postavljenima od strane osobe koja provodi analizu, odnosno istraživanje. Kod ovog uzorkovanja ne postoji mogućnost slučajnog odabira elemenata u uzorak, te nije moguće donositi statistički bazirane zaključke s uzoraka na cijeli predmet analize. Najčešće se povezuje s istraživanjem pojedinih slučajeva, te kvalitativnim istraživanjima kod kojih se analize obično usredotočuju na male uzorke i namijenjene su ispitivanju pojava u stvarnom životu, a ne donošenju statističkih zaključaka relevantnih za širu populaciju. Uzorak sudionika ili slučajeva ne mora biti reprezentativan, uz jasno obrazloženje razloga za uključenje konkretnog uzorka. Postoji nekoliko vrsta neprobabilističkog uzorkovanja, uključujući: kvota uzorak, uzorak snježne grude, prigodni uzorak, uzorak dobrovoljaca i namjerni uzorak (npr. uključivanje u uzorak određene kategorije stručnjaka) [19].

3.1.2. Očuvanje uzorka

S obzirom da u pravilu postoji vremenski raskorak između prikupljanja uzoraka i njihove analize, sljedeći korak od velike važnosti za pravilnu analizu i donošenje ispravnih zaključaka je očuvanje uzorka. Očuvanje uzorka treba osigurati da uzorak zadrži svoja fizikalna i kemijska svojstva i da provedena analiza uistinu predstavlja predmet koji se proučava. Promjene sastava uzorka nakon njegovog prikupljanja mogu biti posljedica fizičkih, kemijskih i bioloških procesa. Fizički procesi uključuju isparavanje, difuziju i adsorpciju na površinama. Moguće kemijske promjene su fotokemijske reakcije, oksidacija i taloženje, dok biološki procesi uključuju biorazgradnju i enzimske reakcije. Koraci koji se najčešće koriste u očuvanju uzoraka su kontrola

temperature, dodavanje konzervansa, izbor odgovarajućeg spremnika, kao i poštivanje preporučenog vremena skladištenja koje ovisi o analitu koji se proučava i o matrici uzorka [18].

Neke tipične metode konzerviranja za analizu metala navedene su u tablici 2.

Tablica 2: Metode čuvanja uzoraka u analizi metala [18]

Uzorak	Metali	Metoda konzerviranja	Vrsta spremnika	Vrijeme čuvanja
Vodena otopina	otopljeni	Odmah filtrirati te dušičnom kiselinom namjestiti pH na 2	plastika	6 mjeseci
	ukupni	Dušičnom kiselinom namjestiti pH na 2	plastika	6 mjeseci
	Cr (VI)	Hladiti do 4°C	plastika	24 sata
	Hg	Dušičnom kiselinom namjestiti pH na 2	plastika	28 dana
Čvrsti uzorak	ukupno	Izbjeći kontakt s vlagom i zrakom	plastika	godinama

Tijekom cijelog analitičkog procesa treba izbjegavati svako onečišćenje drugim metalima, gubitke hlapljivih analita ili čak obogaćivanje zbog isparavanja otapala.

U tablici 3 dan je pregled moguće kontaminacije tijekom svih koraka analitičkog procesa.

Tablica 3: Izvori kontaminiranja uzoraka [18]

Koraci analitičkog procesa	Izvor kontaminacije
Uzorkovanje	Oprema za uzorkovanje i spremnici
	Reagensi
	Rukovanje uzorkom
	Okoliš
Transport i skladištenje	Spremnici
	Drugi uzorci
	Rukovanje
	Okoliš
Priprema uzorka	Rukovanje, laboratorijski pribor
	Unošenje u instrument
	Drugi uzorci
	Razrjeđenja
	Homogenizacija
	Reagensi
	Okoliš
Analiza	Unošenje u instrument
	Instrument
	Reagensi
	Labaratorijski pribor
	Okoliš

3.1.3. Priprema uzoraka

Priprema uzorka je sljedeći i posljednji korak prije analize, budući da većina uzoraka nije spremna za izravno uvođenje u analitičke instrumente. U nekim slučajevima, analiti se moraju ekstrakcijom osloboditi iz matrice kako bi se dobila jasna otopina. Priprema uzorka koja će se primijeniti ovisi o uzorku, matrici i razini koncentracije analita. Na primjer, analiza teških metala u tragovima zahtijeva puno strožu pripremu uzorka od analiza glavnih komponenti. Pravilo je da je uzorak u tekućem obliku, najbolje kao razrijeđena vodena otopina. Često korištene metode za otapanje uzoraka prije analize metala su digestija u otvorenoj posudi, digestija u hermetički zatvorenoj posudi, kao i razgradnja potpomognuta mikrovalovima [18].

3.2. Tehnologije utvrđivanja teških metala u vodama

Za kvantificiranje nivoa onečišćenja/zagađenja i donošenje odluka koju strategiju uklanjanja teških metala iz voda primijeniti, potrebno je definirati ispravan način utvrđivanja njihove prisutnosti analizom uzoraka vode. Iz ovoga je razloga potrebno kontinuirano razvijati ekonomične, vremenski učinkovite i ekološki prihvatljive tehnologije utvrđivanja teških metala u vodama, vodeći računa o tome da svaka od konstruiranih tehnologija u primjeni mora imati dovoljnu razinu osjetljivost za ispravnu identifikaciju i minimalnih količina teških metalnih iona [20].

Odabir najučinkovitije tehnologije za utvrđivanje prisutnosti teških metala u vodama ovisan je o: (i) broju komponenti (teških metala) koji se analiziraju; (ii) očekivanom rasponu koncentracije analita, odnosno sastavnih dijelova uzorka koji se može ili identificirati kvalitativnom analizom ili odrediti kvantitativnom analizom; (iii) volumenu uzorka koji se testira [1].

Analiza tragova metala treba, dakle, prepoznati i kvantificirati već vrlo male količine metala i teških metala u uzorku. Iako su **esencijalni teški metali**, kao što su bakar, željezo, cink, mangan, molibden i selen nužni za normalno funkcioniranje ljudskog organizma i njihov manjak može izazvati tjelesne poremećaje, opasnost za zdravlje ljudi, životinja i biljaka, kao i za okoliš i vodu, kako je do sada u radu već i istaknuto, predstavljaju toksični **neesencijalni teški metali** (živa, olovo, kadmij, arsen, kositar, platina, aluminij, paladij i kobalt), koncentracija kojih se, kao posljedica načina života, u prirodi sve više povećava [21].

Uvažavajući neizbježnu upotrebu toksičnih metala u raznim granama industrijske proizvodnje, analiza tragova metala koristi se i za potvrdu usklađenosti s pravnim zahtjevima i propisima o mogućim koncentracijama teških metala. Farmaceutska, kemijska i petrokemijska industrija koriste analize tragova metala u svrhu kontrole kvalitete, identifikacijom i mjerenjem metalnih zagađivača u proizvodima kao što su lijekovi, gnojiva, kozmetika, ambalaža, medicinski uređaji, maziva i katalizatori. Analiza tragova metala također se koristi i u istraživanju kemijskih formulacija, te za poboljšanje proizvodnih procesa, procjenom utjecaja kojega metali mogu imati na različite kemijske reakcije.

Kako bi se odredila prisutnost već vrlo malih količina potencijalno toksičnih elemenata kao što su olovo (Pb), živa (Hg), arsen (As), kadmij (Cd), bakar (Cu), nikal (Ni), cink (Zn) itd. potrebno je raspolagati vrlo sofisticiranom analitičkom opremom. U ovisnosti o složenosti uzorka (tj. matrici uzorka) i analitičkoj tehnici koja se koristi, metali u uzorku obično se mjere u dijelovima na milijun (ppm), na milijardu (ppb) ili čak u dijelovima na trilijun (ppt) [20].

Po ispravno izvršenom uzorkovanju, te ispravnoj pripremi uzorka i rukovanju s njim, u svrhu utvrđivanja teških metala u primijeni su različite analitičke metode, odnosno tehnologije [20].

Najčešće korištene tehnologije/metode su [1]:

- atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS);

- masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS);
- optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES);
- rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF);
- mikroskopija atomskih sila (AFM);
- plamena emisijska spektrometrija (FES) i
- UV/VIS spektrometrija.

Naziv spektrometrija odnosi se na svaki postupak mjerenja spektra, odnosno intenziteta zračenja ovisno o frekvenciji zračenja, energiji ili valnoj duljini. Općenito, spektrometrije čine dio instrumentalnih metoda i postupaka koje, temeljeno na separaciji, detekciji i mjerenju energetske promjene koje se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao posljedica interakcije s energijom, daju informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari. U ovisnosti o tome odvija li se interakcija s uzorkom na atomskoj ili molekularnoj razini razlikuju se atomske i molekulske spektrometrije. Ono što se prati su posljedice navedene interakcije, pri čemu energija može biti energija zračenja (elektrona, iona ili elektromagnetskog zračenja), toplinska, električna ili kemijska energija [22].

Svaka od navedenih tehnologija/metoda ima svoje prednosti i nedostatke, međutim mogu se uspješno primjenjivati u procesu određivanja koncentracija teških metala što dokazuju dostupne studije iz kojih je razvidno korištenje različitih metoda, uključujući i kombinaciju više različitih metoda. U nastavku je kratki opis svake od navedenih metoda [23].

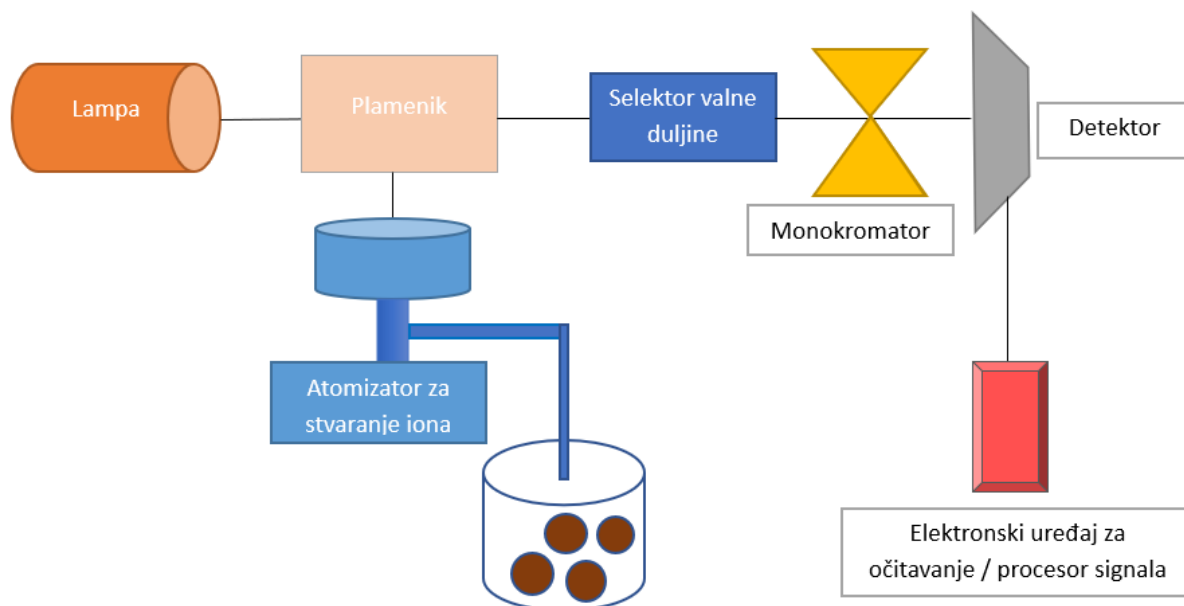
3.2.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Apsorpcijska atomska spektrometrija (u daljnjem tekstu: AAS) jedna je od najšire primjenjivanih tehnika za kvantitativno određivanje metala u tragovima u širokom rasponu tvari. To je analitička tehnika koja se koristi za kvantifikaciju više od 70 različitih elemenata, bilo izravno u čvrstim uzorcima ili u otopinama (prašina, hrana, površinske vode), čiji počeci datiraju iz 1950-ih godina (Alan Walsh i kolege) [1].

AAS se temelji na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastoga zračenja valnih duljina od 190 do 860 nm koje prolazi kroz sloj slobodnih atoma u osnovnom, nepobuđenom stanju. Slobodni atomi tvore tzv. atomsku paru, nastalu ili atomizacijom u plamenu ili elektrotermičkom atomizacijom pri temperaturi od 726,85°C do 2.726,8°C. Prijelazom elektromagnetskog zračenja, koje je karakteristično za prijelaze elektrona u vanjskim atomskim orbitama nekog elementa, kroz atomsku paru, apsorbira se dio zračenja određenih frekvencija, što rezultira prepoznatljivim spektrom određenog elementa. Širina apsorpcijskih linija strogo je određena energetskim razinama elektrona u atomu i iznosi oko 0,005 nm. Izvor zračenja najčešće je šuplja katoda koja daje linijski spektar elementa od kojega je načinjena površina elektrode [24].

Slika 7 prikazuje blok dijagram tipičnog AAS-a, kojega čine: glavni izvor svjetlosti, monokromator, odnosno optički instrument za izdvajanje zračenja izrazito uskoga područja spektra, odnosno za dobivanje tzv. monokromatske (jednobojne) svjetlosti [25], detektor,

odnosno uređaj pomoću kojega se otkriva prisutnost najčešće štetnih ili otrovnih tvari, a funkcionira na principu kemijske reakcije predmetnih tvari s karakterističnim reagensom ili na određivanju nekoga od njihovih karakterističnih fizikalnih svojstava, npr. toplinske vodljivosti, apsorpcije svjetlosti i sl., elektronskog uređaja za očitavanje i, u svrhu utvrđivanja teških metala, atomizatora za stvaranje iona u plinovitoj fazi [1].



Slika 7: Blok dijagram AAS instrumenta [1]

S obzirom na iznimno usku širinu apsorpcijske linije smatra se da AAS tehnika ima „elementarnu“ osjetljivost. Prije ispitivanja, odnosno analize na atomskoj razini uzorak je potrebno atomizirati, pri čemu se najčešće koristi atomizacija plamenom i elektro-termalna atomizacija. Po atomizaciji uzorka primjenjuje se zračenje i bilježi njegov protok. Prethodno tome, potrebno je izmjeriti protok zračenja bez uzorka. Primjenom Lambert-Beerovog zakona moguće je izračunati omjer protoka s i bez uzorka, i prevesti ga u koncentraciju analita, koja se određuje iz kalibracijske krivulje dobivene primjenom standarda s poznatim koncentracijama. Uređaj sadržava spektroskopiju s plamenom i peći za nisku granicu detekcije i analizu tragova metala [1].

Na slici 8 prikazan je atomski apsorpcijski spektrometar za mjerenje koncentracije gotovo svih metala u tekućim uzorcima koji se koristi za analizu u Zavodu za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković. Cijena ovog uređaja je oko 18.500 EUR [26].



Slika 8: Uređaj PerkinElmer AAnalyst 200 [26]

Iako ostali analitički postupci kao što su ICP-OES i ICP-MS spektrometrije, bilježe značajno poboljšanje performansi, AAS je, zahvaljujući cijenovnoj pristupačnosti uz visoku pouzdanost u rezultate, i dalje široko korištena kemijska tehnika za testiranje bilo koje vrste materijala. Fokusirajući se na analizu teških metala, ova tehnika je detaljno proučavana i potvrđeno je da je koriste brojni znanstvenici iz različitih dijelova svijeta [1].

3.2.2. Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS)

Metoda masene spektrometrije je metoda za analizu ultra-tragova anorganskih elemenata. Kao izvor iona koristi induktivno spregnutu plazmu (ICP), pomoću kojeg ICP osigurava izvor iona potreban za kvalitetnu anorgansku analizu. Detekcija se vrši spektrometrijom masa. Razvijena je u 1980-ima (Houk i Gray neovisno). Brzo se razvila i postigla je veliki uspjeh [1].

Radi svojih izrazitih analitičkih svojstava, jedna je od najvažnijih analitičkih metoda, koja se koristi za kvalitativnu, polu kvantitativnu i kvantitativnu elementarnu analizu tvari, te za određivanje omjera izotopa sa širokim rasponom fleksibilnih načina detekcije. Glavne prednosti ICP-MS metode su slijedeće: ioni nisu u vakuumu, odnosno unos uzorka vrši se pri atmosferskom tlaku s vanjskim izvorom iona, visoka temperatura plazme koja omogućuje potpuno isparavanje i disocijaciju uzorka, visok postotak ioniziranih atoma u uzorku, uglavnom jednovalentni proizvedeni ioni, mala disperzija energije iona, niski potencijal izvora iona i mogu se koristiti jednostavni analizatori mase [1,25].

ICP-MS instrument koristi spektrometar masa visoke razlučivosti. Spektrometar, kombinacijom fizičkog ograničavanja snopa iona prolaskom kroz usku pukotinu različitih dimenzija, kao i specifične konstrukcije MS (dvostruko fokusiranje u elektrostatskom i magnetskom polju) omogućava puno preciznije fokusiranje izotopa i korištenje tri različite rezolucije: niske, srednje i visoke. Odabirom odgovarajuće rezolucije za pojedini element postiže se maksimalno razdvajanje od mogućih interferencija izotopa koji se mjeri.

Na slici 9 prikazan je HR ICP-MS instrument.



Slika 9: HR ICP-MS instrument [26]

Karakteristike ovog instrumenta su visoka razina osjetljivosti, veliki linearni raspon i mogućnost paralelnog određivanja 50 elemenata (multielementna analiza). Opremljen je automatskim uzorkivačem čime ima mogućnost automatizacije i mjerenja velikog broja uzoraka. Nabavna cijena ovog uređaja, sukladno informaciji na stranicama Zavoda za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, je oko 265.000 EUR [26].

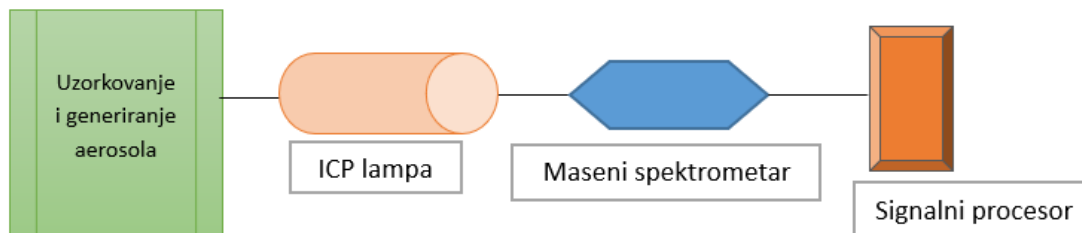
Princip rada instrumenta je da se za vrijeme njegova rada u komoru za maglu dovodi uzorak, a aerosol se u ICP kanalu, pri atmosferskom tlaku i visokoj temperaturi od oko $6.726,9^{\circ}\text{C}$, isparava, atomizira i ionizira. Pomoću konusa za uzorkovanje i konusa za odvajanje pod naponom ubrzanja ioni se ubrzavaju i fokusiraju u maseni spektrometar, dok ioni s različitim omjerima mase i naboja selektivno prolaze kroz četverostupanjski analizator mase pri čemu ih detektira ionski detektor [25].

Kako bi maseni spektrometar mogao identificirati ione, ova višeelementna metoda uzorak atomizira pomoću plazma izvora. Koristeći maseni spektrometar ioni se, na temelju njihovog omjera mase i naboja, razdvajaju. Ova metoda ima izvrsne granice detekcije u rasponu ppt (dijelovi na bilijun). S obzirom da je više osjetljiva i može pružiti simultanu višeelementnu detekciju, zadnjih godina analiza uzoraka pomoću ICP-MS postala je standardna procedura za ultrasenzitivnu detekciju metaloida i spojeva koji sadrže tragove metala, te je zamijenila druge metode, kao što su optička spektrometrija, atomska emisijska spektrometrija spregnuta s plazmom i atomska apsorpcijska spektrometrija. U širokoj je primjeni u industrijskoj analizi metala, kemikalija, naprednih sintetičkih materijala, ekološkoj analizi, analizi kliničkih i bioloških materijala, hrane i pića [25].

ICP-MS može identificirati i spojeve određenog elementa u tragovima raspodijeljenom među više spojeva, uz vrlo brzu analizu svih komponenti. Međutim, s obzirom na visoku sofisticiranost, za razliku od drugih metoda, razvoj i korištenje ove metode zahtijeva visoko

stručne operatore. ICP-MS instrumenti klasificirani su u multi-kolektorsku induktivno spregnutu plazmu masene spektrometrije (MC-ICP-MS) i visoko-rezolucijsku induktivno spregnutu plazmu masene spektrometrije (HR-ICP-MS) [1].

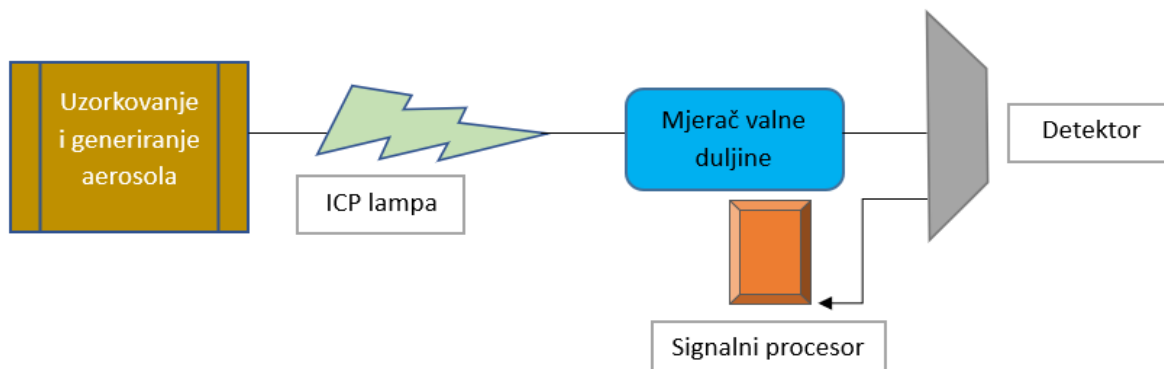
Slika 10 prikazuje blok dijagram ICP-MS instrumenta.



Slika 10: blok dijagram ICP-MS instrumenta [1]

3.2.3. Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)

Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (u daljnjem tekstu: ICP-OES) još je jedna višeelementna analitička metoda za određivanje tragova metala. Ovom metodom atomi u uzorcima pobuđuju se plazma izvorom, uspješnom atomizacijom uzoraka zagrijavanjem do 10.000 °C. Detektor izračunava intenzitet svjetlosti koju oslobađaju pobuđeni atomi, a koja je u korelaciji s koncentracijom. Svjetlost ima specifičnu valnu duljinu. Primarna prednost ove metode je njezina mogućnost odgovoriti na sve veću potrebu za simultanim višeelementnim određivanjem na nanogram/mililitarskoj razini za više elemenata u tragovima, posebno kada su na raspolaganju ograničene količine bioloških uzoraka. Sukladno istraživanjima, čak i najraširenije metode poput AAS-a, nisu u mogućnosti zadovoljiti ovaj kriterij [1]. Slika 11 prikazuje blok dijagram za ICP-OES. Najčešći tipovi izvora i detektora su radiofrekvencijske (RF) baklje, polikromatori za odabir valne duljine, fotomultiplikatori (PMT) i nizovi s kapacitivnim pražnjenjem [1].



Slika 11: Blok dijagram ICP-OES instrumenta [1]

ICP-OES uređaji visoko su sofisticirani skupi uređaji i razvijene verzije nove generacije dolaze sa sustavom ugrađenih senzora - snažnim procesorima s pametnim algoritmima i dijagnostikom svrha koje je automatizacija rješavanja problema, održavanje te prepoznavanje problema koji mogu utjecati na rezultate. Na ovaj se način minimiziraju najveći uzroci gubljenja vremena u laboratoriju. Za vatrostalne elemente (bor, fosfor, wolfram, cirkonij, uranij) moguće je izvršiti određivanje u velikom linearnom rasponu i pri niskim koncentracijama. U jednom testu uzorka koji traje manje od minute, pomoću ICP pristupa može se analizirati šezdeset elemenata. Dodatno, uređaj je specifičan samo za jedan set analiza metala. Slika 12 prikazuje uređaj ICP-OES 5900.



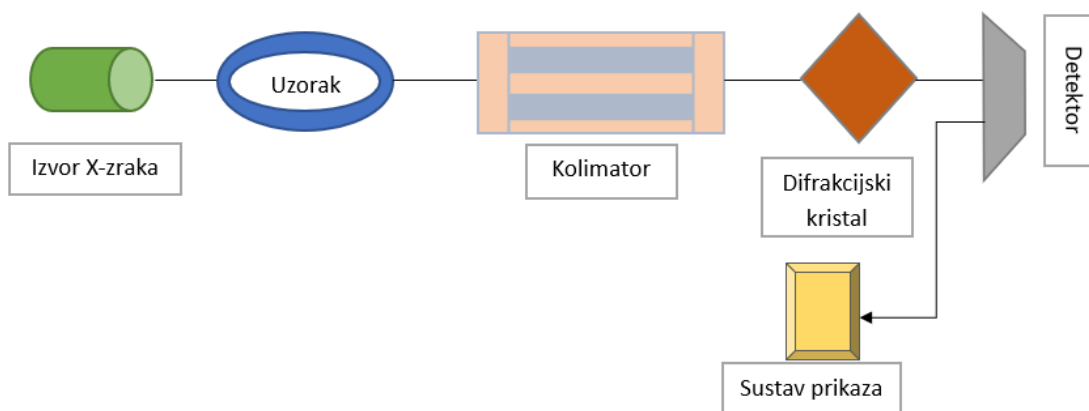
Slika 12: ICP-OES 5900 uređaj [27]

3.2.4. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)

Rendgenska fluorescentna spektroskopija (u daljnjem tekstu: XRF) osjetljivi je analitički alat koji se koristi za analizu teških metala. Radi se o ne razornoj analitičkoj tehnici kod koje je uzorak bombardiran visokoenergetskim x-zrakama, uzrokujući time ionizaciju atoma uzoraka i izbacivanje elektrona iz njihovih orbita. Izbačeni elektroni zamjenjuju se elektronima koji padaju iz drugih orbita, gdje padajući elektroni emitiraju x-zrake s jedinstvenom razinom energije ovisno o tome iz koje orbite dolaze i koliko su pali. Prisutnost elemenata u uzorku utvrđuje se mjerenjem energije i količine emitiranih x-zraka. XRF može mjeriti elemente od magnezija do urana (atomske brojevi 12 do 92) [28].

Glavne prednosti XRF analize u odnosu na druge tehnike odnose se na minimalnu pripremu potrebnu za čvrste uzorke, bržu analizu, manje generiranje opasnog otpada, niske operativne troškove i prenosivost. Međutim, zbog kompleksnosti uzoraka u okolišu i višeelementnih mjerenja, u znanstvenim krugovima je dostupan mali broj komparativnih istraživanja korištenja ove metode u odnosu na ostale konvencionalne tehnike spektrometrije s aspekta granica detekcije, točnosti i preciznosti utvrđivanja različitih elemenata u tragovima i teških metala u različitim uzorcima iz okoliša (npr. biološki uzorci, kontaminirana tla i sedimenti, standardni referentni uzorci tla i estuarij i sl.) [1].

Kao što je prikazano na slici 13, blok dijagram XRF spektrometra sastoji se od izvora X-zraka, komore za uzorkovanje, kolimatora, fluorescencijskog detektora, obrade podataka, detektora i sustava prikaza [1].



Slika 13: Blok dijagram XRF spektrometra [1]

Na slici 14 prikazan je Rendgenski fluorescencijski spektrometar EDX9000B [29].



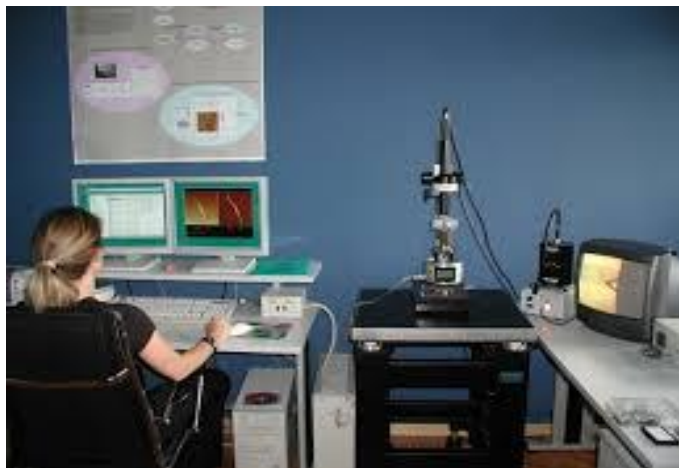
Slika 14: Rendgenski fluorescencijski spektrometar EDX9000B [29]

3.2.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomskih sila (dalje u tekstu: AFM) ključna je metoda za analizu i karakterizaciju materijala u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, industriji plastike te poluvodiča. Koristi se za ispitivanje termičkih i mehaničkih svojstava te morfologije i sastava modernih polimernih materijala. Također se primjenjuje u proizvodnji boja i lakova za određivanje topografije i hrapavosti površine premaza. Kvaliteta površine (hrapavost i morfologija) bilo koje legure koja se koristi u stomatologiji također se određuje ovom metodom. Osim toga, AFM nalazi primjenu u elektronici, kristalografiji te prirodnim i medicinskim znanostima. Njegove glavne funkcije su slikanje, manipulacija i mjerenje sila, a u usporedbi s drugim metodama pruža iznimno visoku rezoluciju i točnost pri analizi površinske strukture. Ova tehnika uključena je unutar mikroskopa atomskih sila (SPM), koji je prvi put korišten 1981. godine [1].

Rad mikroskopa atomskih sila, uređaja koji pripada porodici mikroskopa sa skenirajućom sondom, zasniva se na mjerenju međumolekularnih sila koje djeluju između atoma mjerne sonde i atoma ispitivanog uzorka. Mjerenje se provodi od točke do točke, nakon čega se podaci svih ispitanih točaka prikupljaju u snimak ispitivane površine. Ovom, danas izuzetno uspješnom tehnologijom vizualizacije, postignuta je rezolucija snimanja od nekoliko pikometara što omogućuje snimanje uzoraka u atomskoj rezoluciji. Očekuje se daljnji razvoj obiju tehnologija s mogućnošću rutinskog snimanja u atomskoj rezoluciji [26].

Na slici 15 prikazan je sustav za mikroskopiju atomskih sila, uz prosječnu cijenu ovog uređaja, sukladno informaciji dostupnoj na stranicama instituta Ruđer Bošković, oko 133.000 EUR [26].



Slika 15: sustav za mikroskopiju atomskih sila [26]

3.2.6. Plamena emisijska spektrometrija (FES) i ultraljubičasta vidljiva spektrometrija (UV/VIS)

Plamena emisijska spektrometrija ili plamena fotometrija (FES) atomska je emisijska spektrometrija u kojoj se upotrebljava plamen. Koristi se u elementnoj analizi u svrhu određivanja natrija, kalija, litija i kalcija, te u kvalitativnoj analizi kod koje se identifikacija prisutnih elemenata utvrđuje snimanjem emisijskih spektara temeljeno na valnim duljinama maksimuma, koji su jedinstveni za svaki element. Uslijed diskontinuirane prirode primijenjenih izvora zračenja, plamenom emisijom moguće je dobiti cijele spektre [22].

Slika 16 pokazuje spektrometar atomske apsorpcije.



Slika 16: Spektrometar atomske apsorpcije [30]

Ultraljubičasta vidljiva spektrometrija (UV/VIS) je također relativno brza i jednostavna analitička metoda za određivanje teških metala. Temelji se na elektronskoj molekularnoj apsorpciji u otopini s ciljem strukturnih informacija o tvari i kvantitativnog određivanja nezasićenih organskih spojeva. Međutim, za primjenu ove metode, prije analize metale treba pretvoriti u obojene komplekse korištenjem različitih kemijskih reagensa. Uobičajeno primjenjivani anorganski reagensi za metale su: tiocijanat za željezo (Fe), kobalt (Co) i molibden (Mo), vodikov peroksid za titan (Ti), vanadij (V) i krom (Cr), te jodid za bizmut (Bi), paladij (Pd) i torij (Th) [18].

4. UTJECAJ TEŠKIH METALA NA OKOLIŠ S NAGLASKOM NA UTJECAJ NA VODE

4.1. Karakterizacija teških metala

U uvodnom dijelu rada prezentirana je jedna od definicija koja se u literaturi koristi za karakterizaciju teških metala, s aspekta njihove visoke gustoće, što je jedan od razloga njihove visoke postojanosti i zadržavanja u otpadnim vodama. Teški metali su elementi unutar periodnog sustava i uključuju široku skupinu elemenata (slika 17). Ispuštanje velikih količina teških metala u vodena tijela može stvoriti ozbiljne zdravstvene i ekološke probleme i dovesti do značajnog porasta troškova pročišćavanja otpadnih voda [3].

Periodni sustav elemenata

6 — protonski (atomski) broj
 C — simbol elementa
 ugljik — ime elementa
 12,01 — relativna atomska masa

metali
 nemetali
 polumetali
 umjetno dobiveni elementi

čvrste tvari
 tekućine
 plinovi

1. izdavač: Študentska knjiga, d.d., Zagreb, Masarykova 28.
 Za izdavača: dr. sc. Anđel Žušalt
 Priredio i uređio: Goran Bukun, prof.
 Grafičko-likovno oblikovanje: Dean Žinc
 Korektura: Služba korektura Študentske knjige
 Tisak: Grafički zavod Hrvatske, d.o.o., Zagreb
 3. izdanje

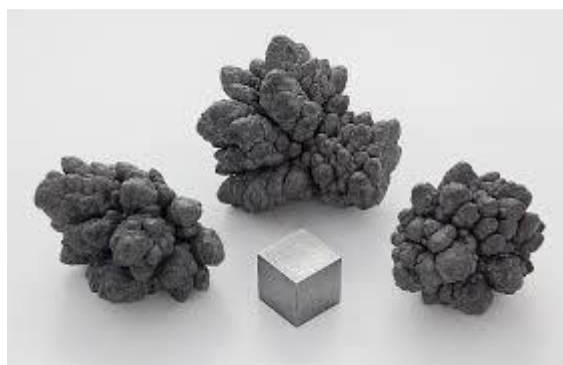
Slika 17: Periodni sustav elemenata [31]

Najčešći otrovni teški metali koji se mogu naći u otpadnim vodama i klasificirani su kao iznimno štetni za ljude, životinje i biljke su:

- Olovo (Pb)
- Živa (Hg)
- Kadmij (Cd)

- Arsen (As)
- Krom (Cr)
- Bakar (Cu)
- Nikal (Ni)
- Cink (Zn)
- Željezo (Fe)

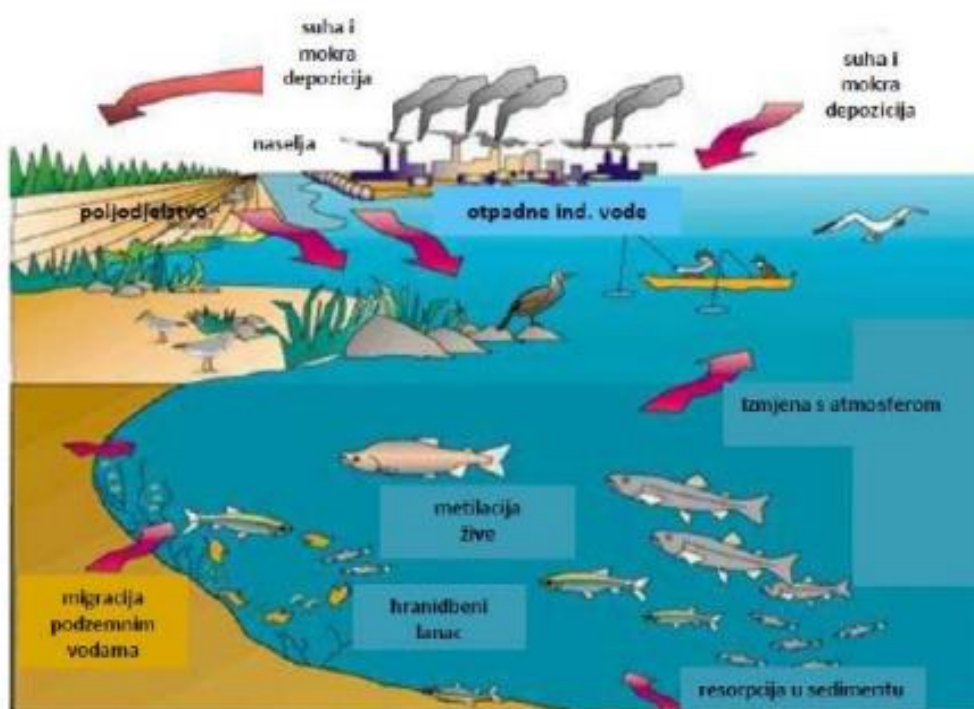
Olovo (Pb) je teški metal prisutan u svim dijelovima okoliša (u kopnenim vodama, moru, tlu i zraku). Plavkasto-siv, bez posebnog okusa i mirisa, mekan je i težak (gustoća $11,35 \text{ g/cm}^3$), niska tališta ($327,5 \text{ }^\circ\text{C}$) i slab vodič topline i elektriciteta [32]. Lako se valja u tanke folije, izvlači u žice i ekstrudira u cijevi. Najčešće se pojavljuje u anorganskim spojevima u divalentnom (2+) oksidacijskom stanju. U vodi su topljivi acetat, nitrat, nitrit, klorat, perklorat i bromat. Tehnički je najvažniji olovni(II) oksid, PbO , topljiv u kiselinama i vrlo koncentriranim lužinama, koji se dobiva oksidacijom olova i žarenjem olovnog(II) karbonata. Olovo je, nakon željeza i cinka najjeftiniji tehnički metal široke primjene. Zbog svojih općih karakteristika niske hlapljivosti u procesu isparavanja benzina tetraetil i tetrametil olovo najčešće se koriste kao dodaci gorivima te su toksičniji od anorganskog oblika olova [32]. Alkil olovo, koje se dodaje motornom benzinu, glavni je izvor emisija olova, što čini oko 80% svih emisija oslobođenih u okoliš [1]. Olovo se u organizam unosi konzumacijom vode i hrane, ali i putem zraka, prašine te tla onečišćenog olovom. Iz organizma se ne može odstraniti spontano već se u njemu nakuplja [33]. Može oštetiti reproduktivni sustav, središnji živčani sustav, osnovne stanične procese, funkciju mozga i bubrege. Štetni simptomi su glavobolje, nesanica, vrtoglavica, razdražljivost, halucinacije, slabost mišića i oštećenje bubrega [1].



Slika 18: Olovo (Pb) [34]

Živa (Hg) je jedini je metal koji je na sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Srebrnobijele je boje, sjajne površine i velike gustoće ($13,534 \text{ g/cm}^3$). Kruži u okolišu biogeokemijskim ciklusom i može se pronaći u hidrosferi, atmosferi, biosferi i litosferi. U okolišu je prisutna u tri kemijska oblika: elementarna, organska i anorganska živa. Prisutna je u raznim spojevima, od kojih je za njezino dobivanje važan samo mineral cinabarit. U morskom okolišu najčešće je prisutna u obliku organskih spojeva ili spojeva živinog klorida (HgCl_4 i HgCl_3), dok se u sedimentima

uglavnom pojavljuje u obliku živinog sulfida (HgS i HgS_2) ili kao elementarna živa [32]. Topljivost žive u vodi je veća od topljivosti ostalih metala, a izrazito je topljiva i u organskim otapalima. Veže se uz molekule bjelančevina i nakuplja u organizmu, iz kojeg su razloga živine pare kao i živini spojevi topljivi u vodi i vrlo otrovni. Zbog trajne izloženosti živinim parama ili spojevima, otrovanje živom u rudniku, laboratoriju ili proizvodnom pogonu ulazilo je u kategoriju kroničnih profesionalnih bolesti. Osnovni problem onečišćenja okoliša živom je u činjenici da se njezini organometalni spojevi mogu nakupljati i metabolizirati unutar biosfere [32]. Živa je neurotoksin koji može potencijalno oštetiti središnji živčani sustav. Visoke koncentracije žive uzrokuju bolove u prsima, dispneju (otežano disanje) te oštećenje funkcije bubrega i pluća [1]. Zbog njezine visoke toksičnosti, svugdje se u svijetu nastoji smanjiti upotreba žive i njezinih spojeva. Prestalo se s primjenom metalne žive i živine masti u kozmetici i medicini (npr. do početka XX.st. živini spojevi služili su kao lijek protiv sifilisa) i uvedene su stroge mjere zaštite ljudi koji rade sa živom. Iz upotrebe su izbačeni mnogi industrijski postupci s primjenom žive, te je obustavljena upotreba organoživinih baktericida i pesticida. Međutim, onečišćenja/zagađenja okoliša živom i dalje je veliki problem, a glavni su onečišćivači proizvodnja cementa i izgaranje ugljena.



Slika 19: Onečišćenje okoliša živom [35]

Kadmij (Cd) je mekani metal srebrno-bijele boje i sjaja, koji se lako reže nožem, gustoće $8,65 \text{ g/cm}^3$. Jedan je od najštetnijih teških metala u industrijskim otpadnim vodama [36]. Pojavljuje se kao prirodni talog koji uključuje i druge elemente. Prilično je stabilan na sobnoj temperaturi. U spojevima je dvovalentan. Dobiva se kao sporedni proizvod pri dobivanju cinka,

bakra i olova. Zbog svoje dobre otpornosti na utjecaj atmosferilija i lužina, ključan je za industrije poput proizvodnje legura, fosfatnih gnojiva, stabilizatora, kadmij-nikal baterija i galvanizacije. Kao jedan od najboljih prirodnih apsorbera sporih neutrona, u novije se vrijeme koristi u nuklearnim reaktorima. Kadmijev oksid, sulfid, selenid i telurid u primjeni su u televizijskim i radarskim sustavima kao fosforescenti, a zbog dobrih fotoelektričnih svojstava primjenjuju se i u poluvodičkoj elektronici. Kadmijevi halogenidi koriste se u fotografiji, litografiji i graviranju, dok se kadmijev sulfid koristi kao slikarska boja (kadmijevo žutilo). Neki kadmijevi spojevi su sredstva protiv biljnih i životinjskih nametnika. Spojevi kadmija su vrlo toksični i koncentrirani u ekosustavu čak i u malim količinama. Izazivaju nuspojave poput raka pluća, toksičnosti jetre i drugih bolesti [1].



Slika 20: Kadmij (Cd) [37]

Arsen (As) egzistira u tri alotropske modifikacije: sivi arsen koji se nalazi u prirodi, te provodi električnu struju; žuti arsen koji se dobiva naglim hlađenjem arsenovih para i amorfni arsen koji nastaje kondenzacijom arsenovih para na temperaturi 100 do 200°C [38]. Najveći izvor arsena u prehrambenom lancu dolazi iz riba, školjki i rakova, a u okolišu otapanjem minerala u podzemnim vodama, vulkanskim aktivnostima, rudarenjem i izgaranjem fosilnih goriva [32]. Arsen se upotrebljava u poluvodičkoj tehnici i dodaje metalima da ih učini tvrdima, te se koristi za pripremu slitina, posebno s olovom i bakrom.[38] Izvješća o trovanju arsenom su pokazala da trovanjem mogu biti zahvaćeni svi fiziološki sustavi tijela. U slučaju dugotrajne izloženosti visokim razinama anorganskog arsena dolazi do lezija na koži, konjunktivitisa, bolesti krvožilnog sustava i dr. [32].



Slika 21: Arsen (As) [39]

Krom (Cr) je teški metal iz skupine prijelaznih elemenata, srednje atomske mase s četiri stabilna izotopa i više radioizotopa [40]. U prirodi se može naći samo u spojevima, i to kao dvovalentan, trovalentan i šesterovalentan, uglavnom kao mineral kromit (FeCr_2O_4). Primarni oblik koji se može naći u okolišu je trovalentni krom koji je vrlo stabilan i otporan na supstituciju, odnosno teško mijenja svoj oblik. Većina šesterovalentnih spojeva umjetno je proizvedena i u prirodi ih se može naći u razmjerno malim količinama. Krom tehničke čistoće najčešće se dobiva iz kromita (FeCr_2O_4) aluminotermijskim i silikotermijskim postupkom, dok je krom visoke čistoće rezultat elektrolitskog postupka. Krom sam po sebi nije otrovan, međutim otrovni su njegovi spojevi, prvenstveno kromna kiselina i alkalijski dikromati. U velikim se količinama koristi kao legirani metal u proizvodnji nehrđajućih čelika, te za elektrolitičko prevlačenje površina metala i nemetala (kromiranje) [40]. Otpad koji sadrži krom otkriven je na mnogim odlagalištima i lokacijama toksičnog otpada diljem zemlje, obično u kombinaciji s drugim metalima i kemikalijama. U slivu rijeke Aberjona blizu Bostona, Massachusetts, industrijski otpad koji je sadržavao krom kontaminirao je sedimente rijeke i jezera. Otkriveno je da na nekim mjestima sediment sadrži čak jedan do dva posto kroma po težini [41]. Glavni industrijski izvori kroma su tekstilna industrija, industrija štavljenja kože i galvanizacija, rezultat proizvodnje kojih su otpadni proizvodi koji sadrže trovalentne i heksavalentne oblike kroma. Za biljke, životinje i druga živa bića Cr(VI) je obično otrovniji od Cr(III). Cr(III) je neophodan za metabolizam masti i šećera, dok Cr(VI) može izazvati niz zdravstvenih problema, od manje iritacije kože do raka pluća. Također utječe na ljudsku fiziologiju i nakuplja se u prehrambenom lancu [1]. Pretjerana izloženost kromu može dovesti i do smrtnog ishoda.



Slika 22: Krom (Cr) [42]

Bakar (Cu) je mekan i crvenkast teški metal s gustoćom od $8,92 \text{ g/cm}^3$. Otporan je na koroziju, stvara slitine i lako se prerađuje [43]. Po električnoj vodljivosti odmah je iza srebra i električna ga industrija koristi u velikim količinama u obliku žice. Zbog otpornosti na koroziju izazvanu zrakom, vlagom i morskom vodom, bakar se naširoko koristi u izradi kovanica, kao i vodovodnih cijevi i nakita [44]. Bitan je za neke vodene organizme zbog prisutnosti u stanicama rakova, te u hemoglobinu kod ljudi, ali njegova prisutnost u većim koncentracijama u otpadnim vodama stavlja ga u kategoriju jednog od najopasnijih zagađivala. U spojevima bakar najčešće ima jednovalentno ili dvovalentno oksidacijsko stanje, dok su trovalentni spojevi rijetki i bez značajnije važnosti. Iako su topljivi spojevi bakra za ljude slabo toksični, vrlo su otrovni za niže organizme, poput bakterija, gljivica, algi, insekata i drugih biljnih štetnika [43].



Slika 23: Bakar (Cu) [45]

Nikal (Ni) je srebrnkasto-bijel, žilav i teško taljiv metal s gustoćom $8,9 \text{ g/cm}^3$ i često u prirodi prisutan teški metal. Prirodno je prisutan u tlu i vulkanskim stijinama. U većini svojih spojeva je dvovalentan. Niklov(II) oksid, NiO, koristi se za bojenje stakla, izradu glazura i emajla, te kao

katalizator, a kako se može anodno oksidirati, koristi se i u proizvodnji alkalijskih akumulatora. Niklov(II) klorid, NiCl_2 , niklov(II) nitrat heksahidrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i niklov(II) amonijev sulfat heksahidrat, $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koriste se u procesima galvanizacije (za galvansko niklanje). Vrlo otrovan, hlapljivi niklov tetrakarbonil $\text{Ni}(\text{CO})_4$, prvi otkriveni metalni karbonil, koristi se u organskoj sintezi i međuproizvod je u rafinaciji nikla. Niklov(II) dimetilglioksim važna je kompleksna sol u analitičkoj kemiji. S aspekta industrijske proizvodnje, nikel u okoliš dolazi iz metalurške industrije izgaranjem fosilnih goriva te spaljivanjem i odlaganjem otpada. Koristi se i u proizvodnji automobilskih i zrakoplovnih dijelova, baterija, kovanica, kozmetike i drugih proizvoda. U vodu dospijeva uslijed trošenja stijena i tla te ispiranjem minerala [46]. Prekoračenje kritičnih razina nikla i mnogih njegovih spojeva, od kojih je niklov karbonil iznimno toksičan, može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme, poput oštećenja pluća i bubrega, a poznati su i kao teratogeni i kancerogeni za ljude [47].



Slika 24: Nikal (Ni) [48]

Cink (Zn) je plavkasto-bijeli metal gustoće $7,14 \text{ g/cm}^3$, koji se u prirodi ne nalazi u elementarnom stanju. Najčešće se dobiva iz cinkovih ruda, ponajviše iz sulfidne rude sfalerita (ZnS), koja osim cinka obično sadrži i manje količine drugih metala, najčešće olova, pa se ova dva metala često dobivaju istodobno. Na zraku je stabilan jer se prekriva slojem oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Zbog toga se cink u najvećoj mjeri koristi za pocinčavanje željeznih i čeličnih proizvoda radi zaštite od korozije. Također, upotrebljava se u građevinarstvu kao lim za izradu krovnih cijevi i ploča za pokrivanje zgrada, kao i za proizvodnju raznih posuda poput kanti i kada. Osim toga, koristi se u proizvodnji baterija, u industriji boja te za dobivanje različitih slitina, osobito bakrenih poput mjedi i novog srebra. U kemijskim spojevima cink je dvovalentan, a mnogi njegovi spojevi imaju široku primjenu u tehnici i medicini [49]. Iako je cink neophodan za život jer sudjeluje u sastavu mnogih važnih enzima, njegov višak može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme poput anemije, mučnine, povraćanja, iritacije kože i grčeva u želucu [1].



Slika 25: Cink (Zn) [50]

Željezo (Fe) je bijel, teški metal iz skupine prijelaznih elemenata, gustoće $7,87 \text{ g/cm}^3$, koji se u čistom, elementarnom obliku rijetko nalazi u prirodi zbog svoje sklonosti spajanju s kisikom i drugim nemetalima. Na svojstva željeza znatno utječe već i malen udjel primjesa ili nečistoća. Na suhom zraku željezo ostaje stabilno, no u prisutnosti vlage i vode dolazi do korozije, pri čemu se na njegovoj površini stvara hrđa, što predstavlja veliki tehnički problem. Industrijska primjena željeza najčešće je povezana s proizvodnjom čelika i različitih legura. U obliku čelika željezo je najvažniji tehnički materijal, neizostavan u suvremenoj civilizaciji. Koristi se za izradu širokog spektra proizvoda, od velikih konstrukcija poput mostova, građevina, plovila i vozila, do brojnih manjih predmeta potrebnih u svakodnevnom životu. Željezo se također nalazi u svim živim stanicama, gdje igra ključnu biološku ulogu. Sastavni je dio hemoglobina, koji omogućuje prijenos kisika u krvi, te mioglobina, koji privremeno pohranjuje kisik u mišićima za potrebe staničnog disanja. U ljudskom organizmu željezo se skladišti u jetri, slezeni i koštanoj srži u obliku bjelančevine feritina, iz koje se može brzo mobilizirati kada je potrebno. Njegova medicinska primjena poznata je još iz rimskog doba, a danas se topivi spojevi željeza koriste za liječenje anemije [51]. I dok njegov nedostatak može uzrokovati zdravstvene probleme, prekomjerno nakupljanje željeza u organizmu može dovesti do oštećenja organa poput jetre, srca i zglobova. Simptomi preopterećenja željezom uključuju umor, slabost, bolove u zglobovima, trbušnu bol, tamniju pigmentaciju kože, povećanje jetre te razvoj dijabetesa [52].



Slika 26: Željezo (Fe) [53]

4.2. Utjecaj prisustva teških metala na karakteristična svojstva vode

Teški metali značajno utječu na fizikalno-kemijske karakteristike vode i mogu imati negativan utjecaj na njezinu kvalitetu i predstavljati rizik za ljudsko zdravlje i okoliš. Parametri poput pH vrijednosti, temperature, ionske jakosti i prisutnosti prirodnih organskih tvari ključni su čimbenici koji određuju ponašanje teških metala u vodenim sustavima. Promjene u ovim parametrima mogu utjecati na topljivost, mobilnost i adsorpciju teških metala, što posljedično utječe i na djelotvornost korištenih metoda za njihovo uklanjanje. U nastavku je dan pregled svakoga od navedenih parametara [7].

4.2.1. Utjecaj pH vrijednosti

pH vrijednost vode značajno utječe na prisutnost teških metala u vodi. Kod niskih pH vrijednosti, topljivost iona teških metala je visoka jer se oni nalaze u kationskom obliku. S povećanjem pH, posebice iznad 7, topljivost iona opada jer dolazi do stvaranja hidroksidnih kompleksa. pH također utječe na učinkovitost procesa oporavka vode, odnosno uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, čime je ključno optimizirati pH za svaku specifičnu primjenu [7].

4.2.2. Utjecaj temperature

Temperatura je još jedan važan čimbenik za topljivost teških metala u vodi. Više temperature često poboljšavaju učinkovitost uklanjanja teških metala povećanjem broja mjesta za adsorpciju te mobilnosti iona teških metala. Na primjer, istraživanja su pokazala da porast temperature može povećati učinkovitost uklanjanja iona nikla (Ni(II)) za čak 22%. Međutim, u nekim slučajevima, kao kod uklanjanja iona kroma (Cr) iz crvenih algi, povećanje temperature može smanjiti učinkovitost adsorpcije zbog tendencije iona da ostanu u vodenoj fazi [7].

Porast temperature može utjecati na topljivost teških metala na nekoliko načina:

1. **Povećanje biorasploživosti metala:** više temperature vode mogu povećati adsorpciju i unos u morske organizme metala u tragovima, poput žive. To je povezano s ubrzanim metabolizmom organizama te većom topljivošću određenih metala pri višim temperaturama [26].
2. **Utjecaj na kemijske reakcije:** povišena temperatura ubrzava kemijske reakcije u vodi, što može promijeniti oblike metala i njihovu topljivost. Na primjer, određeni metali pri višim temperaturama mogu tvoriti topljivije kemijske komplekse.
3. **Promjene u fizikalno-kemijskim parametrima:** Temperatura utječe na viskoznost i gustoću vode, što može utjecati na proces biosorpcije otopljenih teških metala.

Utjecaj temperature na topljivost teških metala varira ovisno o vrsti metala, kemijskom sastavu vode, prisutnosti drugih iona i spojeva te ostalim uvjetima okoliša. Za precizno određivanje utjecaja temperature na topljivost teških metala provode se detaljna laboratorijska istraživanja pod kontroliranim uvjetima.

4.2.3. Utjecaj ionske jakosti

Prisutnost kloridnih iona, na primjer, može stvarati komplekse s ionima metala, smanjujući njihovu sposobnost vezivanja na površine adsorbensa. S povećanjem ionske jakosti, dolazi do smanjenja dvostrukog električnog sloja što može smanjiti učinkovitost adsorpcije. S druge strane, povećanje ionske jakosti ponekad može poboljšati uklanjanje nekih metala, kao što su As(III) i Ni(II), zbog specifičnih kompleksa koji olakšavaju proces adsorpcije [7].

4.2.4. Utjecaj prirodne organske tvari

Prirodne organske tvari, koje se sastoje od huminske i fulvinske kiseline, često mijenjaju mobilnost i toksičnost iona teških metala. Organske kiseline mogu reagirati s metalima, čime smanjuju njihovu toksičnost ili ih pretvaraju u netoksične spojeve. Na primjer, prisutnost organskih kiselina može povećati imobilizaciju arsena. Iako utjecaj organskih tvari na teške metale nije u potpunosti istražen, smatra se važnim parametrom koji treba uzeti u obzir pri tretiranju otpadnih voda iz različitih izvora [7].

4.3. Vrste onečišćenja vode teškim metalima

Onečišćavala/zagađivala okoliša podijeljeni su u nekoliko kategorija, uključujući organska i anorganska onečišćavala/zagađivala i mikrobiološko onečišćenje/zagađenje. Organska onečišćavala/zagađivala mogu se definirati kao prirodno prisutne biorazgradive tvari, koje su proizvod djelovanja čovjeka. Neki od primjera ovih onečišćavala/zagađivala su hrana i poljoprivredni otpad, policiklički aromatski ugljikovodici (PAHs), kućni i mliječni otpadni proizvodi i poliklorirani bifenili. Biološko onečišćenje/zagađenje uzrokovano je bakterijama, virusima, plijesni, grinjama, žoharima, peludi i gljivicama. Izvorište za anorganska onečišćenja/zagađenja ionima teških metala, uz prirodne procese, ponajprije je rezultat djelovanja čovjeka. Onečišćenje/zagađenje koje uzrokuju ljudi može dovesti do štetnih posljedica na kopnene i vodene ekosustave.

Postoje dvije vrste onečišćenja vode teškim metalima: onečišćenje točkastim izvorima i onečišćenje difuznim izvorima. Površinski izvori vode, kao što su rijeke, jezera i ribnjaci, mogu

biti zagađeni ispuštanjem otpadnih voda iz točkastih izvora putem preljeva ili odvodnje. Kod difuznih izvora, zagađivači teških metala prenose se u površinske izvore vode otjecanjem kišnice (površinsko otjecanje). Opterećenje zagađenja teškim metalima (CL) u vodi može se izračunati prema jednadžbi (1) [54]:

$$CL = HC \times Q \times 86.4 \quad (1)$$

gdje CL predstavlja opterećenje teškim metalima (kg/dan), HC koncentraciju teških metala u onečišćenoj/zagađenoj vodi (mg/l), a Q predstavlja protok vode (m³/s) [54].

4.3.1. Točkasti izvori onečišćenja vode

Točkasti izvori onečišćenja/zagađenja vode ionima teških metala definirani su kao specifične vrste onečišćenja koje uzrokuju visoke koncentracije teških metala u vodi. Takvi izvori onečišćenja/zagađenja izravno ispuštaju otrovne tvari u najbliže vodne tokove ili okoliš. Industrijska postrojenja smještena na obalama rijeka glavna su izvorišta onečišćenja vode teškim metalima. Točkasti izvori zagađenja teškim metalima dijele se u dvije potkategorije: (1) industrijski izvori i (2) izvori onečišćenja iz kućanstava [55].

1. Industrijski izvori

Industrijske otpadne vode imaju ključnu ulogu u onečišćenju/zagađenju vode teškim metalima. Sadrže brojne opasne kemikalije, uključujući ione teških metala, koji se izravno ili neizravno ispuštaju u okoliš i nakupljaju u hranidbenom lancu, utječući na ljudska bića, kao i na kopnene i vodene životinje.

Industrijski ispusti sadrže različite toksične kemikalije, organske i anorganske tvari, toksična otapala i hlapljive organske spojeve. Teški metali u vodi pojavljuju se kada industrijski ispusti nisu potpuno obrađeni prije nego što uđu u vodene ekosustave. Industrijski sektor značajno doprinosi prisutnosti teških metala poput As (III), Cd (II), Pb (II), Cr (VI), Ni (II), Hg (II) i Cu (II) u vodi. Brojne industrije, uključujući papirnu, šećernu, tekstilnu, proizvodnju čelika, industriju baterija, kože, kemikalija, farmaceutsku, metaloprerađivačku i prehrambenu industriju, ispuštaju svoje otpadne vode u okoliš i odgovorne su za unos štetnih metala u vodu. Ispuštanje industrijskih otpadnih voda s teškim metalima u vodna tijela, djelomično pročišćenih ili nepročišćenih, glavni je uzrok zdravstvenih problema kod ljudi i životinja [54].

Industrijska politika EU-a nastoji smanjiti emisije onečišćavala temeljenih na industrijskim aktivnostima i tako zaštititi europska vodna tijela od industrijskih emisija, na način da se kontinuirano prate promjene u industrijskim emisijama u vodu. Općenito, sukladno najnovije dostupnim istraživanjima, industrijska ispuštanja u vodu u 2022. g. bila su manja nego u 2010. g. Emisije teških metala (kadmija, žive, olova i nikla) znatno su se smanjile, uglavnom kao rezultat smanjenja ispuštanja olova, dok su se razine dušika i fosfora također smanjile, ali u znatno manjoj mjeri. Sukladno navedenom istraživanju veliki je broj zemalja primjetno smanjio ispuštanje teških metalnih iona u vodu, kao i ukupnog organskog ugljika, s tim da je Hrvatska

u kategoriji smanjenja od oko 20%. Ovi povoljni trendovi na globalnoj razini jednim dijelom odražavaju pozitivan utjecaj konzistentne europske politike, a drugim dijelom poboljšanih tehnika za njihovo uklanjanje i smanjenje onečišćenja industrijskim emisijama u vodu, zajedno s pomacima u smjeru razvoja industrija koje su manji onečišćivači/zagađivači okoliša [56].

2. Onečišćenje otpadnim vodama iz kućanstva

Onečišćenje otpadnim vodama iz kućanstva drugi su po veličini točkasti izvor zagađenja. Velika količina nepročišćene otpadne vode iz kućanstava odlazi direktno u izvore vode što u velikoj mjeri uzrokuje onečišćenje i šteti ekosustavu. Ovaj neobrađeni otpad sadrži toksine koji nastaju zbog prisutnosti krutog ili plastičnog otpada proizvedenog u različitim industrijama i tako onečišćuju vodu. Voda se jednako tako može onečistiti i zbog prisustva raznih mikroorganizama i bakterija. Onečišćena voda obogaćuje se elementima dušika i fosfora. S prisutnošću ovih hranjivih tvari u vodi, višestruko se povećava stopa rasta algi koje se potom s okolnim vodenim organizmima bore za dostupnost otopljenog kisika. Prisutnost nitrata i nitratnih aniona dovodi do velike prijetnje izloženim organizmima, izazivajući hematološke poremećaje (methemoglobinemija). Ovi poremećaji češći su u male djece, a simptomi uzrokovani njima su cijanotična boja kože zbog promjena u krvi. Iz svega navedenoga proizlazi da je intenzitet prisutnosti ovih izvora ovisan o prikupljanju i odlaganju otpada i da bi se onečišćenje/zagađenje moglo značajno smanjiti pravilnom obradom otpadnih voda prije njihovog ispuštanja u okoliš [55].

4.3.2. Difuzno onečišćenje

Osim onečišćenja koje potječe iz točkastih izvora, poput industrijskih pogona i postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, vodna tijela također trpe posljedice difuznog (raspršenog) onečišćenja primjerice iz prometa, poljoprivrede, šumarstva i ruralnih naselja. Onečišćujuće tvari koje se prvobitno ispuste u zrak i tlo često završe u vodnim tijelima [56]. Difuzno onečišćenje potječe iz izvora raspršenih po različitim područjima koji nisu koncentrirani na jednom specifičnom mjestu, iz kojega se razloga smatraju manje značajnima u usporedbi s onečišćenjem iz koncentriranih izvora. Razlog tome je nedostatak specifičnosti difuznih izvora s obzirom na njihove karakteristike i brojnost. Kada se onečišćivala ispuštaju i ulijevaju u vode, kategoriziraju se kao difuzni izvori. Ovi difuzni izvori mogu nastati iz različitih aktivnosti ili područja, bez točno određenog izvora ili lokacije. Primjerice, otjecanje s poljoprivrednih površina može prenijeti gnojiva i pesticide u obližnje potoke, čime doprinosi onečišćenju vode. Poljoprivredno onečišćenje vode teškim metalima pripisuje se poljoprivrednim ostacima, herbicidima, gnojivima i pesticidima te višku soli nastalom korištenjem vode za navodnjavanje. Poljoprivredni ostaci također su dio hranidbenog lanca i koriste ih bakterije i gljive [55].

4.4. Prisutnost teških metala u otpadnim vodama

Kako bi se omogućilo prikupljanje i pročišćavanje komunalnih otpadnih voda u Europi iniciran je čitav niz aktivnosti. Prema podacima Europske agencije za okoliš (dalje u tekstu: EEA), do 2017. većina europskih zemalja počela je prikupljati i pročišćavati otpadne vode od najmanje 80% svog stanovništva. Prema navedenim podacima Hrvatska je, međutim, zajedno s Albanijom i Rumunjskom, u kategoriji zemalja koje su u fazi izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (dalje u tekstu: UPOV), na koje je trenutno priključeno oko 60% stanovništva. U Bosni i Hercegovini, Irskoj, Italiji, Srbiji i Slovačkoj priključeno je 60-70% stanovništva, dok je u Bugarskoj, Litvi, Poljskoj i Sloveniji na pročišćavanje komunalnih otpadnih voda priključeno između 71-76% stanovništva. Istodobno, održavanje postojeće infrastrukture nužno je za njezinu dugoročnu funkcionalnost, a nova onečišćavala zahtijevaju znatna ulaganja, uključujući prilagodbu klimatskim promjenama, osiguravanje unaprijeđenih postrojenja za otpadne vode i rješavanje novih problema, poput prisutnosti farmaceutski aktivnih tvari i takozvanih pokretnih kemikalija u otpadnim vodama [56].

Štavljenje kože, kromiranje, proizvodnja baterija, industrija pigmenata značajni su onečišćivači okoliša. Ustanovljeno je da otpadne vode značajno utječu na kvalitetu izvora površinske vode. Otopljeni toksični teški metali u vodi dovode do smanjenja razine njezine kvalitete zbog čega takva voda postaje neprikladna za ljudsku upotrebu. Onečišćenje/zagađenje podzemnih i površinskih izvora vode teškim metalima ima za posljedicu više štetnih učinaka na ljudsko zdravlje i cijeli eko sustav. Naglo širenje urbanih krajolika, industrijski razvoj i upotreba kemijskih gnojiva u poljoprivredi rezultirali su porastom toksičnih metalnih onečišćivala u vodenim ekosustavima putem industrijskih otpadnih voda, urbanih odvodnih mreža i sustava upravljanja oborinskim vodama. Kako bi se utvrdila razina onečišćenja/zagađenja vode teškim metalnim ionima i procijenila razina njezine kvalitete, koriste se razne tehnike utvrđivanja prisutnosti teških metala, prezentirane u poglavlju 3 rada, a po utvrđivanju razina koncentracija primjenjuju se primjerene tehnike za njihovo uklanjanje, prezentirane u poglavlju 5 rada.

Prisutnost teških metala, kao što su Cr(VI), Cd(II), Pb(II), As(V i III), Hg(II), Ni(II), Cu(II) u otpadnim vodama predstavlja značajnu prijetnju jer se ova onečišćavala vode imaju tendenciju akumulirati u prehrambenom lancu i izvorima pitke vode. Onečišćenje/zagađenje teškim metalima, može dovesti do raznih bolesti (oštećenja bubrega, zatajenja jetre, želučani problemi, mentalna retardacija), kao i do raznih karcinoma.

Intenzivna poljoprivreda oslanja se na gnojiva kako bi povećala prinose, pri čemu se u tlo unose velike količine dušika, fosfora i drugih kemikalija. Međutim, često se događa da biljke ne apsorbiraju sav uneseni hranjivi materijal ili da gnojivo nije primijenjeno u odgovarajućem razdoblju njihova rasta. Tako se pod utjecajem čovjeka, zbog velikog unošenja umjetnih i ostalih gnojiva, fotosintezom ubrzava proizvodnja organskih tvari. Taj višak fosfora i dušika odlazi u vodna tijela gdje potiču intenzivan rast određenih vodenih biljaka i algi, koje smanjuju količinu raspoloživog kisika i vodu čini nepogodnim staništem za druge životinjske i biljne vrste te dovodi do njihovog postupnog izumiranja, a vodeni ekosustavi (obično jezera) mijenjaju boju

u tamnozelenu i smeđu. Ovaj proces se naziva eutrofikacija. Najpoznatiji primjer eutrofikacije u Hrvatskoj je Trakošćansko jezero [57].

Europska unija postavila je ambiciozan cilj postizanja nulte stope onečišćenja, s posebnim naglaskom na zaštitu vodnih resursa. U tom smislu, politike EU bave se nizom raznovrsnih pitanja koja se tiču vode, kao što su voda namijenjena za ljudsku potrošnju, upravljanje komunalnim otpadnim vodama, kvaliteta vode za kupanje, plastični proizvodi za jednokratnu uporabu, industrijske emisije i kontrola opasnih kemikalija. Sveobuhvatnim programima i zakonodavnim aktima, kao što su Direktiva 2000/60/EZ o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike, Uredba (EU) 2020/741 Europskog parlamenta i Vijeća o minimalnim zahtjevima za ponovnu upotrebu vode, Ciljevima održivog razvoja, od kojih se šesti odnosi na raspoloživost vodoopskrbe i odvodnje i održivom upravljanje vodoopskrbom i odvodnjom za sve te dvanaesti cilj o održivoj potrošnji i proizvodnji, Planom EU za zaštitu vodnih resursa, Akcijskim planom EU za kružno gospodarstvo kojim se promovira prelazak na gospodarstvo u kojem se vrijednost proizvoda, materijala i resursa što je dulje moguće zadržava u gospodarstvu, a stvaranje otpada svodi na najmanju moguću mjeru, bitan je doprinos naporima EU-a da stvori održivo i konkurentno gospodarstvo s niskim emisijama ugljika, u kojem se resursi koriste odgovorno i dugoročno očuvaju [56].

4.5. Stanje voda na području Europe

Voda prekriva više od 70% Zemljine površine i predstavlja ključni element za život. Od ukupnih vodnih zaliha, čak 96,5% čini slana voda u oceanima, dok preostalih 3,5% otpada na slatkovodne resurse poput rijeka, jezera, podzemnih voda i leda. Održivo upravljanje ovim ograničenim i dragocjenim resursom od presudne je važnosti za ekosustave i ljudsku zajednicu [56].

Kroz povijest, ljudska naselja su se razvijala uz rijeke, jezera i morske obale, gdje su rijeke i potoci donosili pitku vodu i istovremeno odnosili otpadne tvari. No, s porastom naseljenosti, povećale su se i potrebe za čistom vodom, ali i količine onečišćenih otpadnih voda. Od 18. stoljeća nadalje europska vodna tijela preuzimaju i onečišćujuće tvari iz industrije.

Uz kanalizacijske sustave, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i regulaciju onečišćujućih tvari iz industrije i poljoprivrede, postignut je pozitivan pomak u pogledu smanjenja direktnog ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda u vodna tijela, međutim onečišćenje voda i dalje predstavlja ogroman problem budući da se voda prekomjerno iskorištava, a fizičke i klimatske promjene nastavljaju negativno utjecati na njezinu kvalitetu i dostupnost.

Pročišćavanje otpadnih voda, kao i smanjenje gubitaka dušika i fosfora u poljoprivredi, značajno su poboljšali kvalitetu vodnih tijela. Ipak, prema najnovijim podacima EEA, samo 44%

europskih površinskih voda postiže dobar ili vrlo dobar ekološki status, dok je oko 75% podzemnih voda ocijenjeno kemijski ispravnima [56].

Prema procjeni EEA trenutno stanje europskih mora, od Baltičkog do Sredozemnog, uglavnom je nepovoljno – procjenjuje se da je 96% Baltičkog i 91% Crnog mora zagađeno, dok su Sredozemno more i sjeveroistočni Atlantski ocean pogođeni u nešto manjoj mjeri, s 87% i 75% zagađenih područja. Problem zagađenja uglavnom je prouzročen sintetskim kemikalijama i teškim metalima koji potječu od ljudskih aktivnosti na kopnu i moru. Iako se bilježe pozitivni pomaci i osviještenost o problemu, negativni utjecaji koje izazivaju čovjekove povijesne i aktualne aktivnosti mogao bi nanijeti nepovratnu štetu morskim ekosustavima. Analiza EEA je pokazala i da je eutrofikacija kao posljedica gubitaka hranjivih tvari, uglavnom iz poljoprivrede, još jedan velik problem, naročito u zatvorenim morima poput Baltičkog i Crnog mora. Osim toga, pomorske i obalne aktivnosti, uključujući ribarstvo, brodarstvo, turizam, akvakulturu te eksploataciju nafte i plina, dodatno opterećuju morski okoliš, uključujući onečišćenje teškim metalima. Morski otpad prisutan je u svim morskim ekosustavima, pri čemu se plastika, metal, karton i drugi otpad nakupljaju na obalama, morskom dnu i površinskim vodama dok podvodna buka uzrokovana brodovima i industrijskim aktivnostima može negativno utjecati na morske organizme [56].

Na području Europske unije pa tako i Republike Hrvatske nadzire se i prati ekološko i kemijsko stanje voda, s ciljem kontrole i očuvanja njezine kvalitete. Praćenje se temelji na unificiranim standardima propisanim Okvirnom direktivom o vodama (Direktiva 2000/60/EC), važećoj za sve zemlje Europske unije. Kemijsko stanje u vodi prvenstveno se prati i ocjenjuje na temelju prioritarnih tvari – spojeva za koje su brojna istraživanja pokazala da štetno utječu na okoliš, a posljedično i na ljudsko zdravlje. Manji broj prioritarnih tvari koji se prati u vodi, prati se i u vodenim organizmima, uključujući ribe, te beskralješnjake poput rakova i mekušaca. Vodeni organizmi su se pokazali kao iznimno važan medij za ispitivanje kemijskog stanja vode, s ciljem zaštite organizama slatkovodnih i morskih organizama, ali i čovjeka, koji se ovim organizmima učestalo hrani. Naime, prioritarni spojevi koje se ispituju u vodi i u vodenim organizmima učestalo pokazuju znatno više koncentracije upravo u vodenim organizmima, uz pojavu dvaju fenomena – bioakumulacije i biomagnifikacije. Iako vodeni organizmi posjeduju mehanizme za uklanjanje nepoželjnih tvari i proizvoda iz tijela, do bioakumulacije dolazi kada stupanj nakupljanja štetnih tvari nadilazi brzinu njihovog uklanjanja. Uklanjanje se vrši kroz mokraćni sustav, za što je potrebna topljivost spojeva u vodi. Međutim, toksični spojevi često su topivi u mastima, zbog čega su skloniji zadržavati se u masnom tkivu tijela. Toksični spojevi u organizme ulaze kroz ishranu, pri čemu je njihovo nakupljanje slabije u organizmima niže trofičke razine kao što su alge ili plankton u usporedbi s višim trofičkim razinama kao što su ribe. Više trofičke razine mogu se hraniti većim rasponom organizama, a i dugovječnije su u odnosu na niže trofičke razine. Što je životni vijek organizma duži, dugotrajnija je i njegova izloženost toksičnim spojevima. Biomagnifikacija se nadovezuje na bioakumulaciju, pokazujući porast koncentracije toksičnih spojeva tijekom vremena te prema višim trofičkim razinama. Biomagnificirati se mogu oni toksični spojevi koje karakterizira prenosivost između bioloških organizama hranom

i vodom, lošija razgradivost na manje spojeve, topivost u mastima te što dugotrajnija aktivnost i stabilnost spoja.

Upravo su ovo svojstva temeljem kojih su određene prioritetne tvari koje se ocjenjuju sustavnim praćenjem kemijskog stanja u vodenim organizmima. Radi se o slijedećim spojevima: teški metal živa, organski pesticidi (heksaklorbenzen, heptaklor, heptaklorepoksid, dikofol i tributilkositar), industrijska otapala (heksaklorbutadien) i tvari korištene u industriji poluvodiča i pjenu za gašenje požara (perfluoroktanska kiselina), usporivači gorenja (bromirani difenileteri i heksambromociklododekan), proizvodi gorenja i spaljivanja – dioksini i njegovi spojevi, kao i policiklički aromatski ugljikovodici (benzo(a)piren i fluoranten). Zadnje dostupnu analizu tkiva riba i u manjem dijelu rakova i mekušaca te na tome temeljenu ocjenu kemijskog stanja izvršili su Institut Ruđer Bošković, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu i tvrtka Eurofins u 2023. g. Pregled kemijskog stanja s pojedinačnim pokazateljima kemijskog stanja na 331 mjernoj postaji površinskih kopnenih voda, od kojih na 302 mjerne postaje rijeka, pokazao je dobro kemijsko stanje na 66% mjernih postaja (201 mjernoj postaji rijeka). Analizom rezultata utvrđeno je da su najčešći razlog nepostizanja dobrog kemijskog stanja na najvećem broju mjernih postaja rijeka, jezera, prijelaznih i priobalnih voda pokazatelji živa i bromirani difenileteri i da je potrebno poduzimanje odgovarajućih mjera, ulaganjem u zaštitu svih oblika vode (rijeke, jezera, prijelazne i priobalne vode te podzemne vode), obnovu ekosustava u ovim vodnim tijelima i oko njih, kao i smanjenje njihovog onečišćenja/zagađenja. Zaključak je da je nezadovoljavajuće stanje površinskih voda, bilo ekološko ili kemijsko, na većem broju postaja dobar temelj za daljnje poduzimanje mjera za poboljšanje stanja voda [56].

5. MOGUĆNOSTI UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ VODA I PRIMJENA NA UREĐAJIMA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda ključno je za čisti okoliš i ljudsko zdravlje [7]. Kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode te poboljšala kvaliteta pročišćene vode, posljednjih godina razvijene su razne tehnike pročišćavanja otpadnih voda u kojima su prisutne najveće količine iona teških metala [59].

Posljednjih godina intenzivno su se proučavale metode uklanjanja iona teških metala iz industrijskih, rudarskih i kanalizacijskih otpadnih voda s obzirom da je njihova prisutnost u potocima i jezerima uzrok mnogih zdravstvenih problema kod ljudi, životinja i biljaka [59].

Razvijene konvencionalne metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, koje su značajno doprinijele zaštiti okoliša mogu se svrstati u četiri kategorije: (1) fizikalno-kemijski procesi (uključujući kemijsku precipitaciju, koagulaciju i flokulaciju, flotaciju i izmjenu iona), (2) elektrokemijske metode (uključujući elektrokoagulaciju, elektroflotaciju i elektro taloženje), (3) procesi adsorpcije (kao što su aktivni ugljen, ugljikove nanocijevčice i adsorbensi od piljevine), te (4) membranski filtracijski procesi, fotokataliza i nanotehnologija [7].

Među navedenim metodama najboljom se pokazala kemijska precipitacija koja je najčešće u primjeni. U svrhu obrade anorganskog otpada sve više se koristi membransko razdvajanje zbog jednostavnog načina rada [59]. Osim navedenih, elektrokemijske metode kao što su elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrodepozicija također su pridonijeli zaštiti okoliša. Međutim, te tehnologije su manje istraživane zbog visokih operativnih troškova koji su uzrokovani potrošnjom energije. U novije vrijeme adsorpcija je postala jedna od najviše istraživanih metoda, uz mogućnost primjene jeftinih adsorbensa.

U idućim poglavljima bit će obrađene najčešće korištene metode.

5.1. Fizikalno-kemijske metode

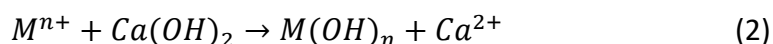
5.1.1. Kemijska precipitacija/taloženje

Kemijska precipitacija smatra se jednom od najdjelotvornijih i najčešće korištenih metoda zbog svoje jednostavnosti, a njena primjena je široko razvijena u industriji [1]. Proces se temelji na dodavanju određenih kemikalija koje pretvaraju otopljene metalne ione u čvrste čestice (netopljive spojeve) radi lakšeg taloženja [3]. Kao precipitirajući agensi se obično koriste sulfidi i hidroksidi. Oni precipitiraju metalne ione mijenjajući pH vrijednost (8,00-11,00) [4] i elektro-

oksidacijski potencijal nakon čega se talog uklanja sedimentacijom [60]. Iako je ova metoda pročišćavanja djelotvorna i tehnički jednostavna, korištenje velikih količina kemijskih reagensa te stvaranje otpadnog mulja koji zahtijeva dodatnu obradu čine je skupom i ekološki neprihvatljivom [1,61].

1. Hidroksidna precipitacija

Jednostavna je i s ekonomske strane pristupačna metoda. Proces se odvija dodavanjem hidroksida u otpadne vode kako bi se stvorio ne topljivi talog metalnog hidroksida. Iz jednadžbe (2) je vidljiv primjer gdje metalni ion (M) reagira s kalcijevim hidroksidom što tvori talog metalnog hidroksida i kalcijevih iona [60]:



Glavni nedostaci hidroksidne precipitacije jesu stvaranje velikih količina mulja te poteškoće s njegovim odlaganjem. Također još jedan problem je prisustvo kompleksirajućih agensa koji smanjuju precipitaciju hidroksida.

2. Sulfidna precipitacija

Sulfidna precipitacija nudi veću učinkovitost uklanjanja metala kao i manji porast otopljenih krutih tvari u usporedbi s metodom hidroksidne precipitacije jer je topljivost metalnih sulfida niža od topljivosti metalnih hidroksida. Metoda je utemeljena na reakciji iona metala sa sulfidnim ionima pri neutralnom pH što je nužno za sprječavanje nastajanja toksičnih H₂S para, vidljivo iz jednadžbe (3) [60]:



Ova metoda je skuplja, a dodatan problem predstavlja i visoka toksičnost sulfida.

Neke od alternativnih metoda kemijske precipitacije su Karbonatna precipitacija i Fentonova reakcija, a njihova primjena je korisna kod obrade industrijskih otpadnih voda koje sadrže male količine radioaktivnih metala [60].

5.1.1.1. Karbonatna precipitacija

Karbonatna precipitacija pokazuje dobru učinkovitost i optimalno taloženje pri nižim pH vrijednostima. Proces karbonatne precipitacije postiže se korištenjem natrijeva karbonata (Na₂CO₃) ili kalcijeva karbonata (CaCO₃) [60]. Precipitanti poput Na₂CO₃ i Na₂S su previše skupi za široku primjenu (cijena Na₂CO₃ kreće se oko 450 € po toni), dok je CaCO₃ široko dostupan, jeftin i netopljiv u vodi [62]. Ova metoda može proizvesti manju količinu mulja, ali može osloboditi mjehuriće CO₂ te zahtijeva veću količinu reagensa za učinkovito taloženje. Karbonatnom precipitacijom se uglavnom uklanjaju bakar i mangan [60].

5.1.1.2. Fentonova reakcija

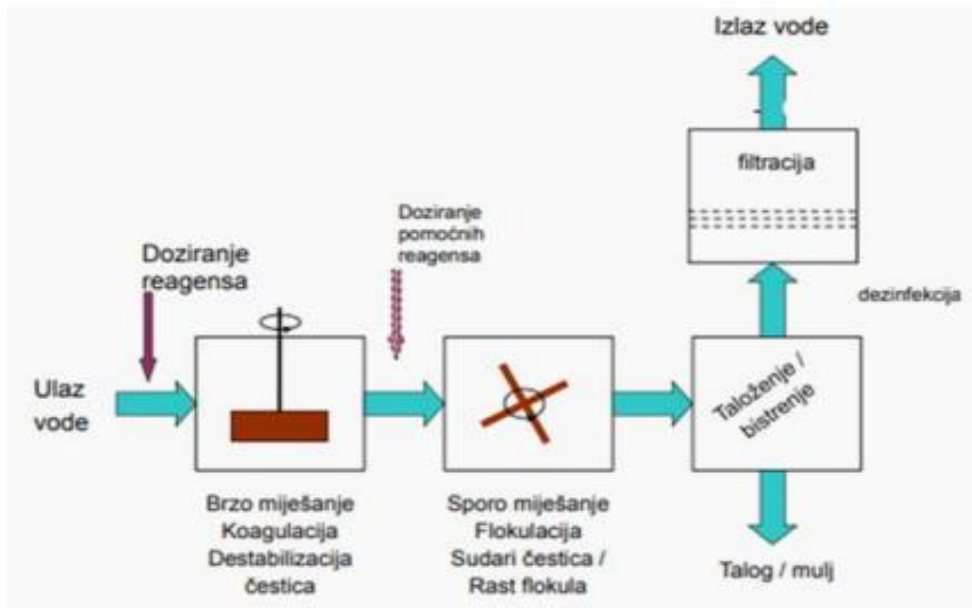
Fentonova reakcija dobila je ime po Henryju Johnu Horstmanu Fentonu, koji je 1894. prvi put promatrao oksidaciju vinske kiseline pomoću H_2O_2 u prisutnosti dvovalentnih iona željeza [63]. Obično se koristi radi poboljšanja učinkovitosti uklanjanja kod primjene metode kemijske precipitacije [60]. Fentonova reakcija (jednadžba 4) odnosi se na oksidaciju dvovalentnog željeza (Fe^{2+}) u trovalentno stanje (Fe^{3+}) pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2), pri čemu nastaju hidroksilni radikal (HO^*) i hidroksidni ion (OH^-) [63].



5.1.2. Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su esencijalni dio obrade pitke vode te obrade otpadnih voda [64]. Koagulacija je proces koji predstavlja destabilizaciju koloidnih čestica dodavajući koagulate tj. neutraliziranjem sila koje ih drže razdvojenima, a flokulacija je proces povezivanja destabiliziranih čestica stvarajući nakupine (flokule) [60]. Općenito, flokulanti nisu prirodni i nisu biorazgradivi. U slučaju teških metala, koagulacija rezultira taloženjem slabo topivih spojeva: karbonata, sulfata i hidroksida [65]. Među uobičajene koagulate ubrajaju se aluminij, željezni sulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) i željezni klorid ($FeCl_3$) koji se koriste za neutralizaciju naboja čestica. Učinkovitost procesa ovisi o vrsti koagulanta, temperaturi, pH vrijednosti otopine, uvjetima miješanja i koncentraciji. Neki od tipičnih metala koji se uklanjaju ovom metodom i koji se također mogu učinkovito ukloniti su Cu^{2+} , Pb^{2+} i Ni^{2+} kao i As^{2+} , Se^{2+} , Cr^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} i Ag^{2+} [60]. Ova metoda općenito je pogodna za pročišćavanje otpadnih voda s koncentracijom metala manjom od 100 mg/L ili većom od 1000 mg/L. Dodatno, istraživanja su pokazala da su pH vrijednosti u rasponu od 11,0 do 11,5 učinkovite za poboljšanje uklanjanja teških metala procesom koagulacije i flokulacije [66].

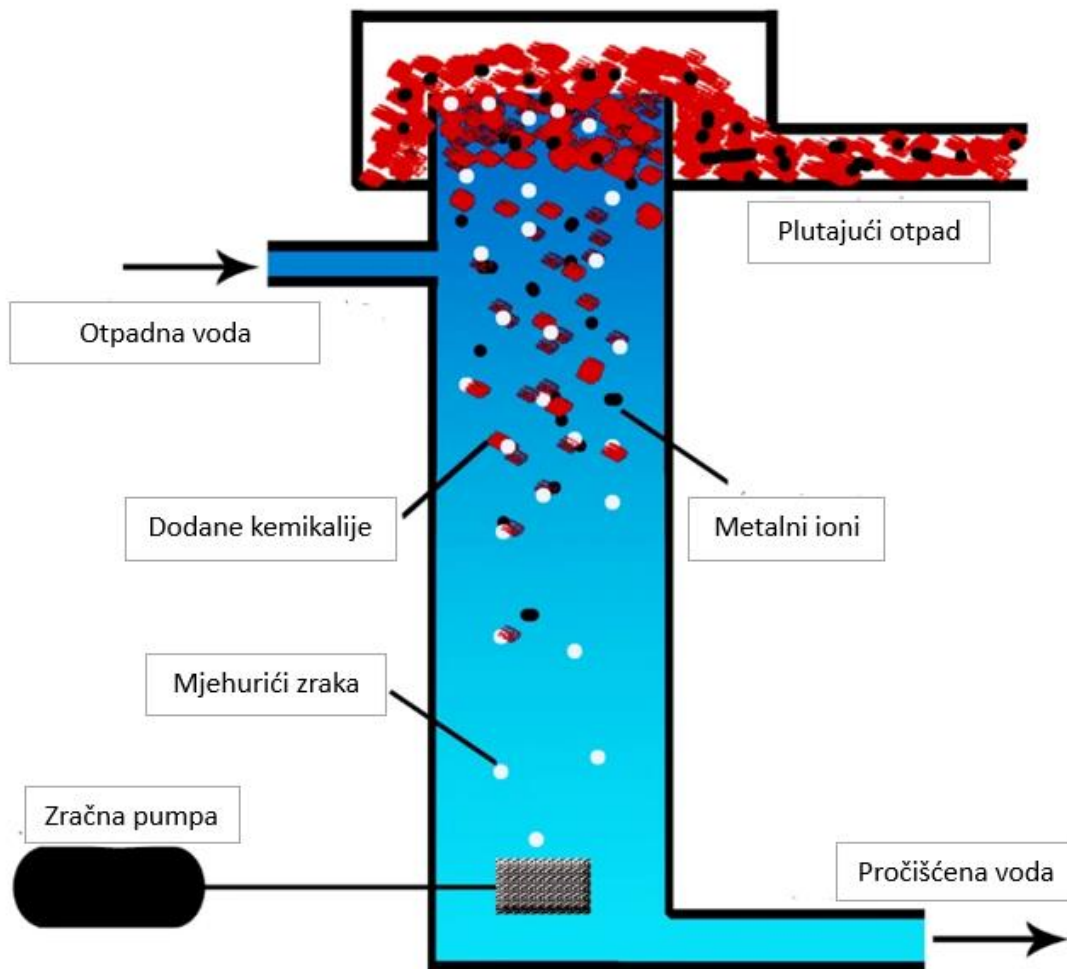
Glavna prednost ove metode je poboljšano taloženje mulja i lakše odvodnjavanje, ali, da bi se spriječilo naknadno izluživanje teških metala, mulj se i dalje mora pravilno zbrinuti [67]. Neki od nedostataka su toksičnost, pojačana obojenost otpada te niska učinkovitost ako se koristi prirodni koagulant.



Slika 27 Shematski prikaz flokulacije i koagulacije [68]

5.1.3. Flotacija

Flotacija je metoda koja se koristi za uklanjanje različitih vrsta teških metalnih iona. Proces flotacije dijele se na flotaciju raspršenim zrakom, flotaciju otopljenim zrakom, vakuum flotaciju, elektroflotaciju te biološku flotaciju. Za uklanjanje teških metala, odnosno obradu otpadne vode onečišćene metalima u primjeni je najčešće flotacija otopljenim zrakom (DAF) gdje se zrak dovodi u otpadnu vodu pomoću stvorenih mjehurića koji se vežu za ione metala stvarajući niže gustoće aglomerata, što omogućuje podizanje flokula kroz otpadnu vodu. Ovaj je postupak primjenjiv za specifično lakše tvari. Posljednjih godina veća je pažnja posvećena ionskoj flotaciji. Proces ionske flotacije temelji se na pretvaranju iona metala u otpadnoj vodi u hidrofobne oblike uz pomoć tenzida (površinski aktivne tvari), nakon čega se ti hidrofobni oblici uklanjaju uz pomoć mjehurića zraka [60]. Na slici 30 prikazana je ilustracijska shema procesa flotacije iz koje se vidi da se kemikalije, poput sakupljača, dodaju kako bi se vezale s metalnim ionima i mikromjehurićima, što rezultira stvaranjem aglomerata niže gustoće koji se podižu na površinu i tako jednostavno uklanjaju s vrha.



Slika 28: Ilustracijska shema procesa flotacije [60]

5.1.4. Ionska izmjena

Ionska izmjena opisuje specifičan kemijski proces u kojem se neželjeni otopljeni teški metalni ioni u vodi i otpadnim vodama zamjenjuju drugim ionima sličnog naboja koji su bezopasni i ekološki prihvatljivi [69]. Ioni teških metala odstranjuju se iz otpadne vode vezivanjem za nepokretnu čvrstu česticu kao zamjena za kationsku česticu. Materijali koji se koriste za ionsku izmjenu su većinom sintetske smole jer su dobre kako bi se gotovo potpuno uklonio teški metal iz otopine. Proces ionske izmjene na smoli koja sadržava sulfonsku kiselinu dan je u jednadžbi (5), gdje je n koeficijent ovisan o oksidacijskom stanju iona, H je vodikov ion, M predstavlja metalni kation dok RSO_3 prikazuje tj. predstavlja grupu vezanu na ionsku izmjenjivačku smolu [7]:



Proces uklanjanja iona teških metala iz otpadnih voda pomoću zeolita postao je sve češće primjenjivan, posebno u industrijama koje se bave obradom metala. Osnovni princip ove metode je reverzibilnost iona. Zeoliti postaju sve popularniji zbog svojih brojnih prednosti, a neke od njih su: visoka adsorpcijska svojstva, jednostavna regeneracija, dobra toplinska stabilnost, jedinstvena struktura pora, visoka ionska izmjenjivost kao i široka dostupnost. Zeoliti se lako regeneriraju pomoću otopina natrijevog klorida, što ih troškovno čini učinkovitom alternativom s odličnim svojstvima za uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda [70]. U tablici 4 prikazan je pregled prednosti i nedostataka svih procesa u okviru fizikalno-kemijske metode.

Tablica 4: Prednosti i nedostaci fizikalno-kemijskih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [69,70]

FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE	PREDNOSTI	NEDOSTACI
KEMIJSKO TALOŽENJE	Djelotvorna i tehnički jednostavna.	Korištenje velikih količina kemijskih reagensa te stvaranje otpadnog mulja koji zahtijeva dodatnu obradu čine je skupom i ekološki nepovoljnom.
KOAGULACIJA/FLOKULACIJA	Relativno jednostavno izvođenje i brzo vrijeme provođenja procesa. Poboljšano taloženje mulja, poboljšane karakteristike uklanjanja vode, sposobnost bakterijske inaktivacije i stabilnost mulja.	Nastajanje velike količine mulja koji predstavlja sekundarni otpad i potrebna su dodatna financijska sredstva za njegovo zbrinjavanje. Visoki operativni troškovi zbog potrošnje kemikalija.
FLOTACIJA	Kraće vrijeme zadržavanja.	Loš učinak uklanjanja, visoki operativni troškovi.
IONSKA IZMJENA	Smanjeni operativni troškovi vezani uz zbrinjavanje metalnog taloga. Visok kapacitet obrade, brza kinetika i ekonomičnost. Visoka učinkovitost uklanjanja.	Ne podnosi koncentrirane otopine metala. Potrebna je prethodna predobrada radi uklanjanja suspendiranih krutih tvari.

5.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode za uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda su jedne od najučinkovitijih metoda, ali i najskupljih metoda, s obzirom da troše velike količine energije. Upotrebom elektrokemijskih metoda metali se prevode u elementarno stanje te ih se tako može regenerirati. Elektrokemijske metode uključuju tri osnovna procesa: elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrotaloženje [7].

5.2.1. Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija je vrlo jednostavna i učinkovita metoda za pročišćavanje otpadnih voda, ali je, zbog nedostatka u dizajnu reaktora i problema na dijelovima reaktora, uglavnom primjenjiva za manje količine otpadnih voda [7]. Za ovu metodu karakteristično je stvaranje koagulanata *in situ* (u reaktoru) kad metalna anoda oksidira prilikom primjene električne struje [67]. Nakon primjene električne struje teški metali u vodi koaguliraju stvarajući mulj koji se potom ukloni procesom taloženja, flotacije i/ili filtracije. Prednost ove metode je njezina ekološka prihvatljivost jer se procesom elektrokoagulacije voda obrađuje bez potrebe za dodatnim kemikalijama, što znači da ne postoji opasnost da zaostali kemijski spojevi dospiju u otpadne vode te rezultiraju otrovnim tvarima i neugodnim mirisima. Također, nije potreban dodatak sredstava za zgušnjavanje, kao kod kemijske koagulacije, što već na početku smanjuje troškove procesa. S druge strane nedostatak ove metode je zahtjevano redovito čišćenje i održavanje elektroda, potrebnih za provođenje struje u otopinu, što ovaj proces čini intenzivnim i skupim. Ölmez [71] je proučavao elektrokoagulaciju kao metodu uklanjanja heksavalentnog kroma pri visokoj početnoj koncentraciji od 1470 mg/L. Postignuto je potpuno uklanjanje Cr(VI) pri optimalnim uvjetima: električna struja od 7,4 A, koncentracija elektrolita (NaCl) od 33,6 mM i trajanje procesa od 70 minuta.



Slika 29: Potrebna aparatura za proces elektroagulacije [72]

5.2.2. Elektroflotacija

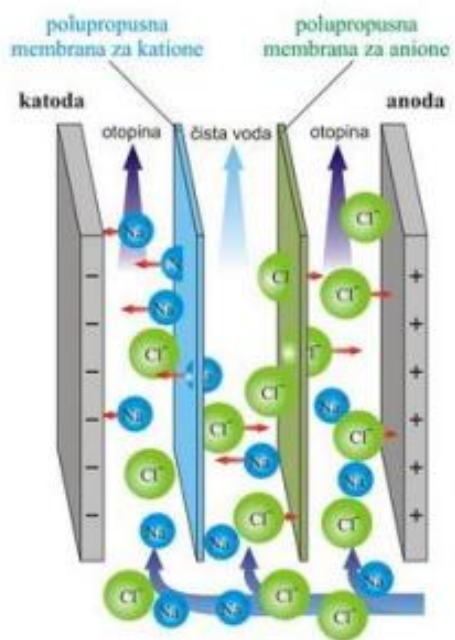
Elektroflotacija je metoda koja se koristi za pročišćavanje otpadnih voda s vrlo niskim koncentracijama teških metala (ispod 50 mg/m^3). Proces je jednostavan i s ekonomskog stajališta isplativ za postavljanje i upravljanje zbog male veličine instrumenta, te omogućuje lako odvajanje čestica teških metala u tri koraka: privlačenje čestica metala prema elektrodama, stvaranje flokula uz prisutnost vodika i kisika, te njihovo odvajanje procesom flotacije. Prilikom istraživanja u kojem su Balkacem i sur. [73] proučavali pročišćavanje vode koristeći metodu elektroflotacije s aluminijskim elektrodama pokazalo se da je stupanj uklanjanja metala dosegao 99%. S obzirom da je učinkovitost ove metode pod utjecajem niza parametara kao što su veličina mjehurića tijekom elektrolize, dizajn ćelije, vrsta materijala korištenih za izradu elektrode, gustoća struje te temperatura i pH otopine, za bolje rezultate često se kombinira s elektrokoagulacijom i elektrotaloženjem [7].



Slika 30: Uređaj za elektroflotaciju [74]

5.2.3. Elektrotaloženje

Elektrotaloženje se pokazalo učinkovitom metodom za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda jer ne zahtijeva dodatne kemikalije, ne proizvodi mulj, a ioni teških metala se direktno talože na elektrodu u čvrstom obliku, a uz to proces je ekonomski isplativ. Ova metoda koristi jednostavan oksidacijsko-redukcijski mehanizam u kojem se ioni teških metala reduciraju i talože na katodi. Učinkovitost metode ovisi o brojnim faktorima, a neki od njih su pH, temperatura otopine, koncentracija metalnih iona i prijenos tvari [60].



Slika 31: Shemetski prikaz elektrotaloženja [75]

U tablici 5 prikazan je pregled prednosti i nedostataka svih procesa u okviru elektrokemijskih metoda.

Tablica 5: Prednosti i nedostaci svih procesa u okviru elektrokemijskih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [60]

ELEKTROKEMIJSKE METODE	PREDNOSTI	NEDOSTACI
ELEKTROKOAGULACIJA	<p>Visoka sposobnost za oporavak vrijednih materijala.</p> <p>Ne dodaju se kemikalije.</p> <p>Selektivan proces.</p> <p>Niski operativni troškovi.</p> <p>Dezinfekcija vode.</p>	<p>Osjetljivost učinkovitosti obrade na vrstu otpadne vode.</p> <p>Nuspojave poput generiranja vodika i redukcije kisika negativno utječu na učinkovitost procesa.</p>
ELEKTROFLOTACIJA	<p>Kratko trajanje procesa.</p> <p>Formiranje stabilnog sloja mulja.</p> <p>Ne dodaju se dodatne kemikalije.</p> <p>Mogućnost izdvajanja zagađivača veličine od 10 do 100 μm.</p> <p>Relativno niska potrošnja energije (od 100 do 3000 Wh/m^3).</p>	<p>Prikladnije za male sustave.</p> <p>Teško upravljanje pH vrijednošću sustava.</p>
ELEKTROTALOŽENJE	<p>Visoka mogućnost oporavka vrijednih materijala.</p> <p>Kemikalije se ne dodaju.</p> <p>Selektivan proces.</p> <p>Niski operativni troškovi.</p> <p>Dezinfekcija vode.</p>	<p>Visoka osjetljivost učinkovitosti obrade na vrstu otpadne vode.</p> <p>Nuspojave poput stvaranja vodika i redukcije kisika negativno utječu na učinkovitost procesa.</p>

5.3. Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih metoda koja je pokazala svoju učinkovitost i ekonomsku isplativost u uklanjanju iona teških metala iz onečišćene vode [70]. Mehanizam adsorpcije definiran je fizikalno-kemijskim svojstvima adsorbensa i teških metala kao i uvjetima rada (npr. količina adsorbensa, temperatura, vrijeme adsorpcije, pH vrijednost, početna koncentracija iona teških metala) [60]. Općenito, ioni teških metala mogu se adsorbirati na površinu adsorbenta. Osnovni princip ove metode je prijenos mase između tekuće i krute faze

tj. adsorbat prelazi iz tekuće faze na krutu površinu za koju je povezan kemijskim/fizikalnim silama [67]. Adsorbat bi trebao imati veliku površinu da bi se teški metali mogli adsorbirati, ali obzirom da je proces adsorpcije reverzibilan, adsorbirani teški metali se mogu regenerirati desorpcijom iz adsorbata. Najviše istraženi i najčešće korišteni adsorbenti su aktivni ugljen (AC), ugljikove nanocjevčice (CNT), biougljen i drvena piljevina. Osim ekonomske isplativosti (niski operativni troškovi), dodatne prednosti ove metode su visoki kapacitet uklanjanja, neosjetljivost na otrovna onečišćivala i jednostavna implementacija.

5.3.1. Adsorbenti na bazi ugljika

Zahvaljujući svojim brojnim kvalitetama, poput visokih kapaciteta sorpcije, velike površine (500–1500 m²/g) netoksičnosti i afinitetnog ponašanja, materijali na bazi ugljika uključujući aktivni ugljen (AC), ugljikove nanocjevčice (CNT) i grafen (GN) idealni su za uklanjanje anorganskih, organskih i patogenih zagađivala iz otpadnih voda. Kako bi se poboljšao proces uklanjanja teških metala površinski naboji na ugljiku mogu biti pojačani funkcionalnim skupinama (poput karboksilnih i fenolnih skupina) [67]. Među raznim modifikacijskim metodama najčešće tehnike koje se koriste su nitrogenizacija i oksidacija jer povećavaju specifičnu površinu, strukturu pora, kapacitet adsorpcije, toplinsku stabilnost i mehaničku čvrstoću. Međutim ove metode ponajviše ovise o adsorbentskim materijalima koji su često vrlo skupi. Zbog visoke cijene ugljena, novije studije su pokazale da zeoliti imaju dobra adsorpcijska svojstva radi svoje kristalične strukture, a s aspekta potrošnje su prihvatljiviji. Postoji pet različitih tipova sintetskih zeolita koji vežu kadmij i cink, a među 40 prirodnih zeolita samo se njih sedam do sada našlo u praktičnoj primjeni. CNT su otkrivene 1991. godine te je dokazano da imaju veliki potencijal za uklanjanje teških metala kao bakra, olova, kadmija i nikala iz otpadnih voda [76].

5.3.1.1. Aktivni ugljen

Velika površina (veliki volumen mikropora i mezopora), visoka poroznost i prilagodljivost aktivni ugljen čine pogodnim za pročišćavanje otpadnih voda. Brojni testovi pokazali su njegovu visoku učinkovitost u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda. Učinkovitost aktivnog ugljena dodatno se može povećati povećanjem njegove površine i veličine pora.

Međutim, zbog iscrpljenosti izvora komercijalnog aktivnog ugljena baziranog na bitumenskom ugljenu cijena aktivnog ugljena (AC) značajno je porasla. Iako se za proizvodnju aktivnog ugljena najčešće koristi ugljen, adsorbenti na bazi ugljika često se dobivaju i iz ugljičnih izvora poput biomase, lignita i ugljena.

Tounsadi i sur., kako bi uklonili ione kobalta i kadmija iz otpadnih voda, sintetizirali su aktivni ugljen iz nove biomase. Ovo istraživanje pokazalo je da je proizvodnja aktivnog ugljena pod

utjecajem temperature karbonizacije, temperature aktivacije, trajanja aktivacije i omjera impregnacije. Uklanjanje iona kobalta i kadmija poboljšano je interakcijom između omjera impregnacije i temperature karbonizacije. Kao rezultat toga, najbolji adsorpcijski kapaciteti iznosili su $45,75 \text{ mg g}^{-1}$ za kobalt i $57,87 \text{ mg g}^{-1}$ za kadmij [70].

Kongsuwan i sur. [77] istraživali su primjenu aktivnog ugljena dobivenog iz kore eukaliptusa za sorpciju iona Cu^{2+} i Pb^{2+} . Utvrđeno je da su maksimalni sorpcijski kapaciteti iznosili $0,45 \text{ mmol/g}$ za Cu^{2+} i $0,53 \text{ mmol/g}$ za Pb^{2+} . Rezultati istraživanja ukazuju da je adsorpcija dominantan mehanizam uklanjanja oba teška metala.

5.3.1.2. Ugljikove nanocjevčice

Izvanredna svojstva i primjene adsorbenta na bazi nanocjevčica ugljika (eng. carbon nanotubes-CNT) CNT čine popularnim kandidatom za adsorpciju teških metala. Nanocjevčice ugljika dijele se na dvije vrste: ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) i ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (SWCNT) sa širinama od 100–1000 nm. Sorpcijski kapacitet metalnih iona na ugljikovim nanocjevčicama prirodno je nizak, no značajno se povećava nakon njihove oksidacije pomoću otopina HNO_3 , NaClO i KMnO_4 . Primjerice, u jednom od istraživanja ugljikove nanocjevčice s više stijenki premazane MnO_2 ($\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$) imale su kapacitet adsorpcije od $41,6 \text{ mg g}^{-1}$ i uspješno su uklonile Cd^{2+} ione iz vodene otopine. Međutim, zbog svoje jake tendencije nakupljanja i nedostatka funkcionalnih skupina, CNT-ovi se rjeđe koriste. Za poboljšanje učinkovitosti uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, potrebne su određene modifikacije, poput primjene kiselina. Istraživajući adsorpciju Pb(II) koristeći kiselinom obrađene ugljikove nanocjevčice s više stijenki, Wang i sur. otkrili su da oksidirajuće funkcionalne skupine na MWCNT imaju bitnu ulogu u adsorpciji Pb(II) . Oksidirajuće funkcionalne skupine čine kompleks s olovom što je 75,3% ukupnog kapaciteta adsorpcije Pb(II) [78].

5.3.1.3. Grafenski nanomaterijali

Grafen je alternativni nanomaterijal na bazi ugljika koji postaje sve važniji za regeneraciju okoliša. Iako je grafen prirodno hidrofoban, grafen oksid (GO) je kisikov spoj koji omogućuje kontakt s vodom. Postoje tri vrste grafenskih materijala: reducirani grafen oksid (rGO), grafen oksid (GO) i čisti grafen (pG). Ako bi se grafen oksidne nano-ploče mogle sintetizirati u budućnosti u velikim razmjerima i po razumnoj cijeni, mogle bi postati korisni materijali za uklanjanje onečišćenja ionima teških metala. GO nano-ploče su proizveli Zhao i sur. [78] za adsorptivno uklanjanje Co^{2+} i Cd^{2+} iona. Kapaciteti adsorpcije Co^{2+} i Cd^{2+} iona iznosili su $68,2$ i $106,3 \text{ mg g}^{-1}$. Proces sorpcije Cd^{2+} i Co^{2+} iona bio je značajno pod utjecajem mnogih kisikovih funkcionalnih skupina na površinama nano-ploča grafen oksida.

Arthi i sur. koristili su grafen oksidne nano-ploče kao vrstu nanosorbensa za uklanjanje Pd²⁺, Ni²⁺ i Cr⁶⁺ iona iz farmaceutskih otpadnih voda. Rezultati su pokazali da GO učinkovito uklanja sve ione teških metala pri koncentraciji od 70 mg pri pH vrijednosti od 8 [78].

5.3.1.4. Biougljen (engl. biochar)

Zahvaljujući svojim raznovrsnim fizičkim i kemijskim svojstvima, među adsorbensima koji su nedavno istraženi, biougljen se pokazao obećavajućim za uklanjanje teških metala. Biougljen je bogata struktura aromatskih prstenova koja nastaje karbonizacijom biomase u uvjetima ograničenog kisika ili u inertnoj atmosferi, korištenjem konvencionalne pirolize pri temperaturama između 250-800 °C, pirolize potpomognute mikrovalovima, hidrotermalne karbonizacije ili plinifikacije. Biougljen nudi ekonomski prihvatljivo, obnovljivo i održivo rješenje za različite ekološke izazove, uključujući remedijaciju teških metala u tretmanu otpadnih voda, poboljšanje tla, proizvodnju energije te kao potencijalni katalizator za razne primjene. Uz to, aktivirani i modificirani biougljen koristi se kao snažan agens za uklanjanje različitih organskih zagađivala, uključujući organske boje i antibiotike [70]. Biougljen ima stabilnu strukturu ugljika i pokazuje snažna adsorpcijska svojstva zahvaljujući velikom volumenu pora, specifičnoj površini, sadržaju ugljika i obilju funkcionalnih skupina. Ta svojstva ga čine učinkovitim adsorbensom za uklanjanje teških metala [78]. Modifikacije biougljena značajno povećavaju njegovu adsorpcijsku sposobnost. Istraživači su razvili različite strategije za modifikaciju biougljena, uključujući izravnu modifikaciju biomase ili već proizvedenog biougljena. Ove modifikacije povećavaju broj funkcionalnih skupina koje sadrže kisik (kao što su –OH, –COOH, –O–, CO–), što povećava broj aktivnih mjesta za vezanje iona teških metala. Adsorpcija teških metala biougljenom ovisi o različitim parametrima, kao što su doza biougljena, temperatura vode, pH, vrsta teških metala, karakteristike biougljena, početna koncentracija te prisutnost drugih kationa u vodi. Tablica 6 prikazuje učinkovitost korištenja biougljena dobivenog iz različitih sirovina biomase za uklanjanje iona teških metala iz vode i otpadnih voda, kako prije, tako i nakon modifikacije [70].

Tablica 6: Učinkovitost korištenja biougljena dobivenog iz različitih sirovina biomase [70]

Teški metal	Početna koncentracija (mg L ⁻¹)	Biomasa	% uklanjanja (nemodificirano)	Modifikacija	% uklanjanja (modificirano)
Cu (II)	50	kukuruzna slama	0.423	α-FeOOH	0.719
Cu (II)	40-300	ljuska kokosa	0.32	Fe ₃ O ₄ -alginat	0.96
Cu (II)	10-300	piljevina	0.7	amino skupine	5-8 puta
Cd (II)	33	mulj iz papirne industrije	0.9	pod CO ₂	0.9
Cd (II)	20	slamka riže	0.9	Fe ₃ O ₄	1
Cd (II)	30	ljuska riže	0.8	MgO-modificirano	1
Cr (VI)	50	topola	1	Fe-modificirano	3.8 puta
Pb (II)	150	svinjski mulj	1	Tiourea	5-8 puta
Pb (II)	50	kanalizacijski mulj	1	KOH i CH ₃ COOK	5 puta
As (V)	10	kukuruzna slama	0.8	Fe-impregnirano	400 puta
As (III)	10	slamka riže	0.9	Fe ₃ O ₄	1

5.3.2. Adsorbenti na bazi kitozana

Kitozan (CS) je prirodni apsorpcijski polimer koji pokazuje senzibilnost prema onečišćivačima u otpadnim vodama zbog prisutnosti amino (-NH₂) i hidroksilnih skupina (OH). Unatoč tim karakteristikama kitozan ima nisku mehaničku čvrstoću i slabu stabilnost što ga čini neučinkovitim za regeneraciju. Korištenje kitozana u obliku praha ili pahuljica rizično je zbog njegove niske poroznosti, male specifične površine, otpornosti na prijenos mase i visoke kristaliničnosti. Kako bi se navedeni nedostaci što više neutralizirali, predložene su strukturne i kemijske modifikacije, odnosno kombiniranje kitozana s drugim adsorptivnim materijalima. Kemijska modifikacija unakrsnog umrežavanja povećava čvrstoću kitozana stvaranjem mostova između polimernih lanaca i funkcionalnih skupina, no ovaj pristup smanjuje sposobnost preuzimanja iona. S druge strane, graftiranje je metoda kemijske modifikacije koja uključuje kovalentno vezivanje funkcionalnih skupina (poput amino i hidroksilnih) na osnovnu strukturu kitozana, što dovodi do značajnog povećanja kapaciteta adsorpcije. Kombiniranje kitozana s drugim adsorptivnim materijalima poboljšava adsorpcijsku sposobnost, mehaničku čvrstoću i toplinska stabilnost kitozana [60].

5.3.3. Mineralni adsorbenti

Mineralni adsorbenti poput zeolita, silicija i gline dobar su odabir za pročišćavanje otpadnih voda zbog niskih operativnih troškova. Glina [79] je prirodnog porijekla pa je u prirodi ima u

izobilju što je čini ekonomski isplativom. Ima odličnu sposobnost izmjene kationa, površinsku elektronegativnost, visoku sposobnost bubrenja te kemijsku i mehaničku stabilnost. Istraživanja su pokazala da su kemijska adsorpcija, fizikalna adsorpcija i ionska izmjena najčešće korišteni mehanizmi koji kontroliraju pročišćavanje i obradu otpadnih voda uz pomoć korištenja mineralnih adsorbenata.

Industrijski nusproizvodi poput lebdećeg pepela („fly ash“), otpadnog željeza, željezne šljake, hidratiziranog titanijevog dioksida i drugih mogu se kemijski modificirati kako bi se poboljšala njihova učinkovitost u uklanjanju metala iz otpadnih voda. Feng i sur. proučavali su uklanjanje Cu(II) i Pb(II) pomoću željezne šljake, pri čemu je optimalan pH bio u rasponu od 3,5 do 8,5 za Cu(II) i od 5,2 do 8,8 za Pb(II) [60].

Poljoprivredni otpad jednako tako smatra se jednim od boljih izvora jeftinih adsorbensa. Za to se koristi neživa mikrobna biomasa za vezivanje i koncentriranje teških metala iz otpadnih voda fizikalno-kemijskim upijanjem.

Novi izvori, poput ljuski lješnjaka, rižinih ljuski, klipa ili ljuske kukuruza, nakon kemijske modifikacije ili pretvorbe u aktivni ugljen zagrijavanjem, mogu se koristiti kao adsorbensi za upijanje teških metala. Bishnoi i sur. proveli su istraživanje o uklanjanju Cr(VI) iz vodene otopine pomoću aktivnog ugljena od rižinih ljuski, otkrivši da je maksimalno uklanjanje metala postignuto na pH 2,0. Korištenje prirodnih minerala moglo bi biti ekonomično, ali učinkovitost uklanjanja može opasti nakon nekoliko ciklusa [79].

5.3.4. Biosorbenti

Biosorbenti su većinom bakterije i alge. Proces adsorpcije teških metala od strane mikroorganizama ovisi o puno faktora poput pH, svjetlosti, temperaturi, sadržaju teških metala i kemijskom obliku. Primjerice, kad je pH nizak, kationi su skoro stabilni i mogu se vezati za površinu biosorbenta, dok se pri višim pH vrijednostima topivost metalnih kationa smanjuje [60]. Metoda je efikasna jer nema sekundarnog zagađenja i može oporaviti neke plemenite metale [80].

5.4. Membranski postupci

Tijekom godina, tehnološki napredak u razvoju membrana doveo je do veće upotrebe membrana za filtraciju kao i ekstrakciju iona teških metala iz otpadnih voda [60]. Metoda je dobila na značaju s obzirom da osim što uklanja krute suspendirane i organske spojeve, uklanja i anorganska onečišćenja poput teških metala [66]. Za uklanjanje teških metala koriste se metode ultrafiltracije, reverzne osmoze i nanofiltracije. Općenito, prednosti tehnologija membranske filtracije s različitim vrstama membrana su visoka učinkovitost, ušteda prostora i

jednostavan način rada. Nedostaci su visoki operativni troškovi, onečišćenje membrana i velika potrošnja energije. U nastavku je dan pregled svake od navedenih metoda tehnologije membranske filtracije.

5.4.1. Vrste membrana

Membrane se mogu klasificirati prema svojim strukturnim karakteristikama kao (i) izotropne ili (ii) anizotropne.

Izotropne membrane imaju ujednačenu kompoziciju i fizičku strukturu, što znači da imaju konzistentna svojstva kroz cijelu membranu. Ove membrane mogu biti mikroporozne, što omogućuje relativno visoke protoke permeata, čineći ih pogodnima za primjene gdje su potrebne veće brzine protoka. Međutim, ako je membrana neporozna (gusta), protoci permeata su značajno manji, što ograničava njihovu praktičnu primjenu. Izotropne mikroporozne membrane obično se koriste za mikrofiltraciju zbog svoje sposobnosti učinkovitog filtriranja čestica [82].

S druge strane, **anizotropne membrane** nisu ujednačene u strukturi i kompoziciji kroz područje membrane. Ove membrane obično se sastoje od više slojeva, pri čemu svaki sloj ima različita svojstva. Ključna značajka anizotropnih membrana je prisutnost tankog selektivnog sloja, koji je odgovoran za proces filtracije, potpomognut debljim, prozračnijim slojem. Ova struktura omogućuje veću učinkovitost i bolju izvedbu u procesima filtracije, osobito u procesu reverzne osmoze (RO), gdje su visoka selektivnost i nizak otpor protoku vode ključni [82].

Što se tiče sastava materijala membrane, membrane se mogu klasificirati kao **organske** ili **anorganske**.

Organske membrane izrađuju se od sintetičkih organskih polimera. Većina membrana za procese odvajanja uzrokovane tlakom (ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza) izrađena je od sintetičkih organskih polimera kao što su polietilen (PE), politetrafluoroetilen (PTFE), polipropilen i celulozni acetat među ostalima [82].

Anorganske membrane izrađuju se od materijala kao što su zeoliti ili silikoni. Kemijski su i termički stabilne te se široko primjenjuju u industrijskim procesima poput odvajanja vodika, ultrafiltracije i mikrofiltracije [82].

5.4.2. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija (UF) je membranska metoda koja se koristi pri niskom transmembranskom tlaku (1-5 bara) što omogućava uklanjanje otopljenih i koloidnih tvari. S obzirom na to da pore UF membrana variraju od 0,001 do 0,1 μm te su veće od metalnih iona u obliku hidratiziranih iona ili kompleksa niske molekulske mase, ti ioni mogu nesmetano prolaziti kroz UF membranu.

Kako bi se postigla veća učinkovitost uklanjanja metalnih iona, mogu se koristiti metode poboljšane ultrafiltracije, poput micelima poboljšane ultrafiltracije (MEUF) i polimerima poboljšane ultrafiltracije (PEUF).

MEUF su prvi uveli Scamehorn i dr. kako bi uklonili otopljene organske tvari iz vodene struje. MEUF ima visok protok i visoku selektivnost, što utječe na nisku potrošnju energije, visoku učinkovitost uklanjanja i manje zahtjeva za prostorom. Ova metoda najprikladnija je za otpadnu vodu u kojoj su teški metali u niskim koncentracijama. U MEUF procesu, tenzid se miješa s otpadnom vodom u koncentraciji koja je iznad kritične micelarne koncentracije (CMC). Prekoračenjem CMC, monomeri tenzida se udružuju i povećavaju stvaranje micela u otopini, koji mogu vezati metalne ione te tako formirati metal-tenzid strukture. Tenzidi čiji je električni naboj suprotan naboju metalnih iona obično postižu najveće zadržavanje. Uvažavajući navedeno, polielektroliti (PE), kationični tenzidi i anionski tenzidi (npr. natrijev dodecil-sulfat (SDS)) koriste se za učinkovito uklanjanje teških metala [60].

PEUF se zasniva na korištenju polimera topivih u vodi za kompleksiranje metalnih iona i formiranja makromolekula koje tokom pumpanja ostaju na ultrafiltracijskoj membrani. PEUF pokazuje učinkovito vezivanje polimera, učinkovito vađenje, sposobnost oporavka i ponovne upotrebe polimera za kompleksiranje, niske zahtjeve za energijom i niske operativne troškove, međutim glavni nedostatak PEUF studija je pronaći odgovarajući polimer. Neki od polimera s niskim energetske zahtjevima su poliakrilna kiselina (PAA), polietilenimin (PEI) i humusna kiselina [76].



Slika 32: Postrojenje za proces ultrafiltracije [81]

5.4.3. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza (RO) u širokoj je primjeni zbog svoje visoke učinkovitosti u separaciji malih čestica i u procesima pročišćavanja otpadnih voda i desalinizacije morske vode [82]. Kao proces separacije pod tlakom, RO koristi polupropusnu membranu koja ima najmanju veličinu pora od sve tri metode, samo 0,0001 μm , čime omogućava selektivni prolaz manjih molekula, dok veće čestice i onečišćavala ostaju na membranskoj površini [60]. Tijekom reverzne osmoze, generira se hidrostatički tlak koji je dovoljno jak da nadjača unutarnji osmotski tlak ulazne vode, što je proces obrnut od prirodnog procesa osmoze. Tijekom cijelog procesa, molekule vode apsorbiraju se na površini membrane (pod tlakom). Te molekule difundiraju kroz materijal membrane i na kraju se desorbiraju s druge strane membrane, gdje se prikupljaju kao permeat [82]. Reverzna osmoza koristi se za uklanjanje teških metalnih iona, uključujući Ni^{2+} , Cr^{6+} i Cu^{2+} , s učinkovitošću uklanjanja većom od 98,75% [60].

Učinkovitost sustava reverzne osmoze u ovisnosti je o kvaliteti membrane i kvaliteti održavanja sustava, redovitim održavanjem i zamjenom filtera i membrane. Tipični RO sustavi mogu ukloniti većinu onečišćavala, ali neki sitni tragovi vrlo malenih molekula i dalje mogu proći kroz membranu. Dodatno, RO uklanja i neke korisne minerale, poput kalcija i magnezija, te je, u ovisnosti o kvaliteti vode na određenom području, potrebno procijeniti je li provođenje ovog procesa potrebno. Redovito održavanje sustava i zamjena membrana zbog njihovog postupnog trošenja, kao i visoka potrošnja energije i vode (na svaku litru filtrirane vode, sustav može odbaciti do 3-4 litre otpadne vode) čini RO metodu skupljom u odnosu na neke druge metode, međutim glavna joj je prednost visoka učinkovitost uklanjanja i jednostavno kombiniranje s drugim postupcima [82].



Slika 33: Uređaj za proces reverzne osmoze [83]

5.4.4. Nanofiltracija

Nanofiltracija (NF) predstavlja naprednu tehnologiju za učinkovito uklanjanje teških metalnih iona poput nikla, kroma, bakra i arsena iz otpadnih voda. Ovaj proces karakterizira jednostavan rad, visoka pouzdanost, relativno niska potrošnja energije te iznimno visoka učinkovitost uklanjanja onečišćenja. NF membrane sastavljene su od polimernih kompozita višeslojnih tankih filmova s negativno nabijenim kemijskim grupama. Figoli i sur. [84] istraživali su uklanjanje pentavalentnog arsena iz sintetičke vode korištenjem dviju komercijalnih NF membrana (NF90 i N30F). Rezultati su pokazali da povećanje pH vrijednosti, smanjenje temperature procesa i niža početna koncentracija arsena u vodi dovode do boljeg uklanjanja arsena za obje membrane [60].



Slika 34: OSMO-NF linija uređaja za nanofiltraciju [85]

5.4.5. Membranski postupci - usporedba

Osnovna razlika između UF i NF/RO je u veličini pora, odnosno tipu upotrijebljenih membrana, primijenjenom radnom tlaku i veličini otopljenih tvari koje se odvajaju iz otapala. Sukladno navedenom, pri upotrebi NF/RO koristi gušće membrane, koje pružaju znatno veći hidrodinamički otpor prolasku fluida. Uslijed većeg otpora kojega pružaju, potrebni su i viši tlakovi kako bi iste količine otapala mogle proći kroz membranu [86].

Odluka o odabiru odgovarajuće metode ovisi o specifičnim zahtjevima obrade vode, uključujući vrstu i koncentraciju onečišćavala, željenu kvalitetu vode, protok i operativna ograničenja. Dok, UF i NF omogućuju finiju filtraciju i selektivno uklanjanje tvari, reverzna

osmoza (RO) pruža najvišu razinu pročišćavanja uklanjanjem onečišćivala pomoću polupropusne membrane [87].

Neke od karakteristika membranskih postupaka (UF,NF,RO) prezentirane su u tablici 7.

Tablica 7: Karakteristike membranskih postupaka [82]

Membranski postupak	MWCO* (kg Da)	Veličina otvora membrane (μm)	Tlak/bar	Tip membrane	Propusnost ($\text{L}/\text{m}^2 \text{ h bar}$)
UF	20-150	0,001-0,1	2-5	mikroporozna, asimetrična	150
NF	2-20	0,001-0,01	5-20	asimetrična, porozna (0,1-10 μm), membrana tankog sloja kompozita	10-20
RO	0,2-2	0,0001	10-100	semipermeabilna, asimetrična, membrana tankog sloja kompozita	5-10

*MWCO (*eng. Molecular Weight Cut-Off*) opisuje najveću molekulsku masu molekula ili čestica koje mogu prolaziti kroz membranu u određenom membranskom postupku.

Radni tlak pokretačka je sila koja uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze, odnosno, ovisno o strukturi membrane, budu odbijene do određenog stupnja. Iz tablice 7 vidljivo je da se, idući od UF do RO, veličina separiranih čestica ili molekula smanjuje, čime i veličina pora u membranama mora biti manja. To znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks [82].

Nekoliko primjera primjene membranskih procesa dano je u tablici 8.

Tablica 8: Primjeri primjene membranskih procesa [82]

Proces	Vrsta otpadne vode	Rezultati
UF	Otpadna voda iz tvornice biljnog ulja	Uklanjanje: KPK ^a (91%), TSS ^b (100%), TOC ^d (87%), PO ₄ ³⁻ (85%), Cl ⁻ (40%)
NF-RO	Procjedne vode s odlagališta otpada	Uklanjanje: 95% onečišćavala iz vode
UF	Otpadna voda iz klaonice peradi	Uklanjanje: KPK i BPK ^c (>94%), masti (99%), suspendirane tvari (98%)
NF	Tekstilna otpadna voda	Uklanjanje: KPK (57%), boja (100%), salinitet (30%)
UF-RO	Metaloprerađivačka industrija	Uklanjanje: 90–99% različitih onečišćenja
UF-NF/RO	Fenolna otpadna voda iz tvornice papira	Uklanjanje: KPK (95,5%), fenol (94,9%)

*a – kemijska potrošnja kisika (KPK); b – ukupne suspendirane tvari (TSS); c – biokemijska potrošnja kisika (BPK); d – ukupni organski ugljik (TOC)

U konačnici, optimalno rješenje često uključuje kombinaciju ovih metoda, prilagođenu specifičnim potrebama kod svake primjene obrade vode [87].

5.5. Uređaji za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda

Direktivom (EU) 2024/3019 o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, važećoj za cijelu Europsku uniju, utvrđena su pravila za prikupljanje, pročišćavanje i ispuštanje komunalnih otpadnih voda i otpadnih voda koje nastaju u industrijama (npr. poljoprivredna, prehrambena, kemijska i dr.), a koje u sebi sadrže onečišćivala/zagađivala uključujući organske i anorganske spojeve, kao i teške metale [88].

U skladu s uredbama ove Direktive, koje su u Hrvatskoj implementirane u Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/20; dalje u tekstu: Pravilnik), propisani su specifični zahtjevi za ispuštanje iz UPOV-a, uključujući i stupanj pročišćavanja koji se mora primijeniti na pojedinom UPOV-u, u ovisnosti o veličini aglomeracije, gdje se pod aglomeracijom podrazumijeva područje na kojemu su stanovništvo i/ili gospodarske djelatnosti dovoljno koncentrirane da se komunalne otpadne vode mogu prikupljati i odvoditi do UPOV-a ili do krajnje točke ispuštanja područja koje pokriva, specifični zahtjevi za kapacitet uređaja, kao i osjetljivosti područja u koje se otpadna voda ispušta [89].

Pročišćavanje otpadnih voda iz sustava javne odvodnje kroz UPOV-e znači obradu otpadnih voda do graničnih vrijednosti prisutnosti opasnih i drugih tvari, pri kojima se ove vode mogu ispuštati u okoliš. Granične vrijednosti propisane su Pravilnikom.

Primarni cilj UPOV-a je ukloniti onečišćavala/zagađivala iz vode i učiniti je sigurnom za ponovnu upotrebu ili ispuštanje natrag u okoliš.

Nekoliko je razloga zašto je pročišćavanje otpadnih voda od iznimne važnosti:

- Javno zdravlje i sigurnost: otpadne vode sadrže širok raspon štetnih onečišćavala/zagađivala, uključujući patogene, otrovne kemikalije i teške metale, koji, ako se ne tretiraju na odgovarajući način mogu uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Stoga je pročišćavanje otpadnih voda ključno za zaštitu javnog zdravlja uklanjanjem ovih onečišćavala/zagađivala i smanjenjem rizika od bolesti koje se prenose vodom, poput kolere, dizenterije i hepatitisa A;
- Zaštita okoliša: pročišćene otpadne vode obično se ispuštaju natrag u okoliš, a ako se ne tretiraju na odgovarajući način mogu predstavljati značajnu prijetnju za okoliš. Otpadne vode mogu onečistiti rijeke, jezera i druga vodna tijela, ubijajući ribe i druge vodene životinje te uzrokujući štetu biljkama i životinjama čiji opstanak ovisi o tim vodnim tijelima. Pročišćavanje pomaže u smanjenju utjecaja otpadnih voda na okoliš uklanjanjem onečišćavala/zagađivala i osiguravanjem da je voda sigurna za ispuštanje.
- Ponovna uporaba vode: uz sve veću nestašicu vode, postalo je sve važnije čuvati i ponovno koristiti vodu. Pročišćena otpadna voda može biti vrijedan izvor za različite namjene, uključujući navodnjavanje, industrijske procese, ali i druge korisne namjene, nakon odgovarajuće obrade i dezinfekcije;
- Usklađenost sa zakonskom regulativom: pročišćavanje otpadnih voda regulirano je na razini EU, te je zahtijevano da se sva otpadna voda, prije nego što se ispusti u okoliš, pročišćava prema određenim standardima. Nepoštivanje ovih propisa može rezultirati novčanim kaznama i pravnim postupcima [90].

Pročišćavanje otpadnih voda uključuje niz tehnoloških procesa i provodi se na UPOV-ima sa sljedećim stupnjevima pročišćavanja:

(1) prethodni stupanj pročišćavanja → Ovaj postupak služi za uklanjanje krupnih, raspršenih i plutajućih otpadnih tvari, uključujući pijesak i šljunak, iz otpadnih voda. Predstavlja pred obradu otpadnih voda s mjesta onečišćenja u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje.

(2) prvi (I) stupanj pročišćavanja → uređaji s ovim stupnjem pročišćavanja koriste fizikalne i/ili kemijske postupke za taloženje suspendiranih tvari i djelomično uklanjanje organskog onečišćenja iz komunalnih otpadnih voda. Cilj je smanjenje biokemijske potrošnje kisika (dalje u tekstu: BPK₅) ulaznih otpadnih voda za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50% [91].

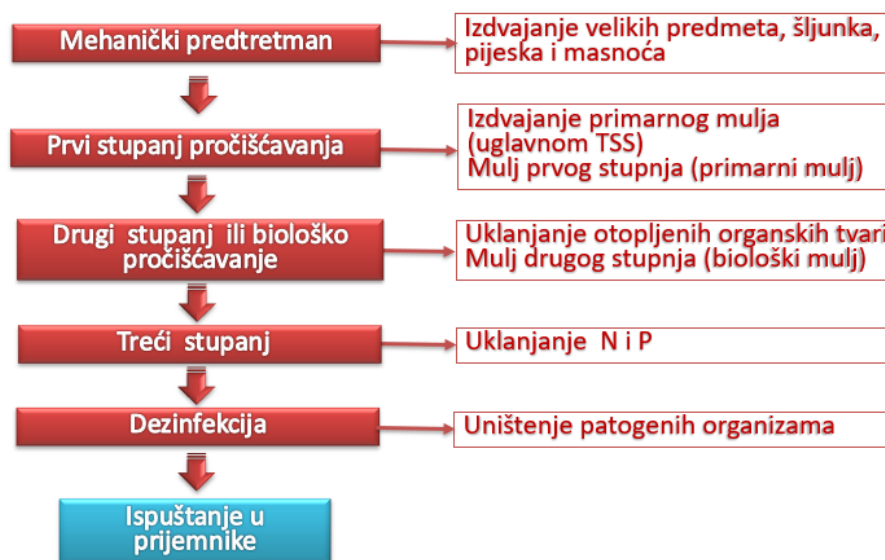
(3) drugi (II) stupanj pročišćavanja → uređaji s drugim stupnjem pročišćavanja vrše obradu komunalnih otpadnih voda biološkim procesima u kojima mikroorganizmi aktivnog mulja uklanjaju preostalo organsko opterećenje otpadnih voda (biološka obrada sa sekundarnim taloženjem). Koncentracija suspendirane tvari ovim bi se postupkom trebala smanjiti za 90%,

BKP₅ ulaznih otpadnih voda za najmanje 70% prije ispuštanja, a KPK za najmanje 75%, prezentirano u tablici 9 [91].

(4) treći stupanj pročišćavanja → uređaji s trećim stupnjem pročišćavanja vrše strožu obradu komunalnih otpadnih voda procesom, kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja, postižu uklanjanja hranjivih tvari iz otpadne vode. Hranjive tvari obuhvaćaju spojeve s dušikom i fosforom. Spojevi s dušikom uklanjaju se djelovanjem mikroorganizama, dok se spojevi fosfora mogu ukloniti pomoću specifičnih mikroorganizama ili kemijskim taloženjem [92]. Primjenom trećeg stupnja pročišćavanja mora se postići smanjenje koncentracije ukupnog fosfora za najmanje 80%, do granične vrijednosti od 1 do 2 mg/l ovisno o kapacitetu uređaja, a koncentracija ukupnog dušika za najmanje 70% te smije iznositi od 10 do 15 mg/l [91]. Pregled graničnih vrijednosti koje je potrebno postići, sukladno Pravilniku, dan je tablici 10.

Sukladno Direktivi (EU) 2024/3019, koja je u primjeni od siječnja 2025. g., pored navedenih stupnjeva pročišćavanja uvedeno je i kvartarno pročišćavanje, koje podrazumijeva obradu komunalnih otpadnih voda procesom kojim se smanjuje široki spektar mikroonečišćujućih tvari u komunalnim otpadnim vodama [88].

Na slici 35 prikazana je opća shema pročišćavanja otpadnih voda po stupnjevima pročišćavanja [93].



Slika 35: Opća shema pročišćavanja otpadnih voda po stupnjevima pročišćavanja [93]

Tablica 9: Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju drugog stupnja (II) pročišćavanja [89]

Pokazatelji	Granična vrijednost	Najmanji postotak smanjenja onečišćenja	Referentna metoda mjerenja
1	2	3	4
Ukupne suspendirane tvari	35 mg/l	90	Filtriranje oglednog uzorka kroz 0,45 µm membranskom filtracijom. Sušenje na 105°C i vaganje. Centrifugiranje oglednog uzorka (najmanje pet minuta uz srednje ubrzanje od 2800 do 3200 g), sušenje na 105°C i vaganje.
Biokemijska potrošnja kisika BPK ₅ (20°C) bez nitrifikacije	25 mg O ₂ /l	70	Homogenizirani, nefiltrirani, nedekantirani uzorak. Utvrđeni otopljeni kisik prije i nakon petodnevne inkubacije na 20°C ± 1°C, u potpunoj tami. Dodatak inhibitora nitrifikacije.
Kemijska potrošnja kisika KPK _{Cr}	125 mg O ₂ /l	75	Homogenizirani, nefiltrirani, nedekantirani uzorak. Kalijev dikromat

Tablica 10: Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju trećeg (III) stupnja pročišćavanja [89]

Pokazatelji	Granična vrijednost	Najmanji postotak smanjenja onečišćenja	Referentna metoda mjerenja
1	2	3	4
Ukupni fosfor	2 mg P/l (10 000 do 100 000 ES) 1 mg P/l (veće od 100 000 ES)	80	Molekularna apsorpcijska spektrometrija
Ukupni dušik (organski N+NH ₄ +NO ₂ -N+NO ₃ -N)	15 mg N/l (10 000 do 100 000) 10 mg N/l (veće od 100 000 ES)	70	Molekularna apsorpcijska spektrometrija

Potrebno je kontinuirano raditi na povećanju učinkovitosti UPOV-a i implementaciji viših stupnjeva pročišćavanja, osobito na UPOV-ima velikog kapaciteta, kako bi se što više smanjio negativan utjecaj na okoliš. Komunalne otpadne vode trebalo bi se pročišćavati na uređajima s barem drugim (II) stupnjem pročišćavanja, međutim u Hrvatskoj se na samo 44% ukupno prijavljenih uređaja primjenjuje drugi (II) ili viši stupanj pročišćavanja otpadnih voda [91].

5.5.1. Učinkovitost uklanjanja teških metala na UPOV-ima

Iz navedenoga u prethodnom poglavlju vidljivo je da se klasični UPOV-i temelje na mehaničkim, biološkim i kemijskim postupcima pročišćavanja suspendiranih tvari, organskih onečišćenja, dušika i fosfora [91], pri čemu:

- **Mehaničko pročišćavanje (rešetke, pjeskolovi, primarni taložnici)** uklanja velike krutine i pijesak, dok su teški metali prisutni u otopljenom obliku.
- **Biološko pročišćavanje (aktivni mulj, biološki reaktori)** fokusirano je na razgradnju organskih tvari mikroorganizmima i ne može ukloniti ili razgraditi metalne ione.
- **Kemijski tretman (koagulacija, flokulacija, dezinfekcija)** primarno je usmjeren na uklanjanje fosfora i dezinficiranje vode, pri čemu većina teških metala ostaje u otopini.

Nemogućnost uklanjanja teških metala u značajnijoj mjeri uvjetovana je:

- **Nedostatkom specijaliziranih procesa za uklanjanje teških metala** – većina UPOV-a prvenstveno je usmjerena na biološku razgradnju organskih tvari.
- **Kemijskom specifičnošću metala** – puno metala je topljivo u vodi u obliku iona i ne mogu se lako ukloniti sedimentacijom ili biološkom razgradnjom.
- **Niskom prisutnošću u komunalnim otpadnim vodama** – s obzirom da su teški metali dominantno prisutni u industrijskim otpadnim vodama, a većina UPOV-a obrađuje komunalne otpadne vode, u kojima su koncentracije metala često niske.

Dodatno, značajan problem UPOV-a je stvaranje viška aktivnog mulja, kao nusprodukta drugog i trećeg stupnja pročišćavanja otpadnih voda, koji se mora obraditi i prikladno zbrinuti. Odlaganje mulja u okoliš uzrokuje probleme poput širenja neugodnog mirisa, onečišćenje tragovima teških metala i opasnost od patogenih mikroorganizama. Zbrinjavanje mulja skup je i ekološki i socijalno osjetljiv postupak. Generirani mulj potrebno je adekvatno obraditi na samom UPOV-u i adekvatno zbrinuti u okoliš. Kako se u Hrvatskoj ubrzano grade novi UPOV-i, tako raste i problem zbrinjavanja velikih količina mulja. Može se reći da ovaj problem nije sustavno riješen s obzirom da u većini projekata odvodnje još uvijek ne postoje konkretni prijedlozi zbrinjavanja mulja. Glavni razlog za navedeno je nedostatak strategije na regionalnoj i nacionalnoj razini te konkretnih smjernica i zakonske regulative [94].

Analizom različitih tehnoloških rješenja zbrinjavanja mulja koja se primjenjuju u svijetu, može se zaključiti da problem nije isključivo tehničke prirode, nego je posljedica različitih pristupa načinu obrade i korištenja mulja u ovisnosti o specifičnim prirodnim i društvenim uvjetima

svake zemlje. Zbog ekonomskih, ekoloških i socijalnih čimbenika, još uvijek ne postoji konsenzus unutar znanstvene i stručne zajednice za iznalaženje optimalnog rješenja, što dodatno otežava njegovu implementaciju. Zbrinjavanje mulja prvenstveno je važno s aspekta odabira optimalnog sustava pročišćavanja otpadnih voda, uključujući samu obradu mulja, a onda i s aspekta usklađenosti sa zakonskom regulativom. Posebno je bitno razmotriti mogućnosti njegova korištenja – u poljoprivredi, ozelenjavanju krajolika, proizvodnji građevinskih materijala, cestogradnji i poboljšanju kvalitete tla, u odnosu na troškove, izvedivost, potencijalne utjecaje na okoliš kao i na stav javnosti [94].

5.5.2. Mogućnosti nadogradnje UPOV-a za uklanjanje teških metala

Prilikom odabira optimalne raspoložive tehnike za uklanjanje teških metala iz tokova otpadne vode, koji primarno potječu iz proizvodnih postupaka u kojima se proizvode ili koriste spojevi s teškim metalima ili iz postupaka čišćenja opreme koja se koristi u takvoj proizvodnji, ocjenjuje se korisnim uvažavati sljedeće smjernice [95]:

- što je više moguće odvojiti otpadne vode koje sadrže spojeve s teškim metalima,
- prije nego se pomiješaju s drugim tokovima, pročišćavati odvojene tokove otpadne vode na izvoru,
- koristiti više tehnike koje omogućavaju uklanjanje,
- omogućiti daljnje uklanjanje teških metala u završnom UPOV-u (kemijsko-mehanička faza za anorgansku proizvodnju, biopročišćavanje za organsku proizvodnju) kao korak u poboljšanju, s naknadnim pročišćavanjem mulja, tamo gdje je to potrebno.

Kako bi se povećala učinkovitost UPOV-a u uklanjanju teških metala, moguće je implementirati napredne metode uklanjanja teških metala opisane u poglavlju 5.1. Kombinacija ovih metoda i njihova integracija u postojeću infrastrukturu UPOV-a mogla bi značajno poboljšati kvalitetu pročišćene vode i smanjiti negativan utjecaj teških metala na okoliš. U nastavku je kratak pregled mogućnosti nadogradnje [1,60,67].

1. Kemijska precipitacija

Kemijska precipitacija uklanja teške metale iz otpadnih voda pretvaranjem otopljenih iona u netopljive spojeve koji se mogu izdvojiti taloženjem. Primjena vapna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), natrijevog hidroksida (NaOH) ili sulfida može povećati pH vrijednost vode i potaknuti taloženje metalnih hidroksida ili sulfida.

2. Koagulacija i flokulacija

Dodavanje kemijskih koagulanata (npr. željezo(III)-klorida ili aluminijevog sulfata) uz flokulante može poboljšati zgrudnjavanje sitnih čestica i adsorpciju metalnih iona na krute tvari, što olakšava njihovo uklanjanje filtracijom ili sedimentacijom.

3. Adsorpcija

Korištenje specijaliziranih adsorpcijskih materijala, poput aktivnog ugljena, zeolita, glina ili bioadsorbenata (biljni i mikrobiološki materijali), može poboljšati selektivno uklanjanje metala iz otpadnih voda.

4. Membranske tehnologije

Primjena naprednih membranskih sustava, poput nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO), pokazala se iznimno učinkovitom za uklanjanje metalnih iona iz otpadnih voda. Reverzna osmoza može ukloniti i do 99% otopljenih soli i metala, dok nanofiltracija selektivno uklanja dvovalentne i viševalentne ione.

Dodatno, u novije se vrijeme sve više spominju i biološke metode (biosorpcija i fitoremedijacija) kod koje određeni mikroorganizmi i biljke imaju sposobnost vezanja i akumulacije teških metala, što se može iskoristiti za njihovo uklanjanje. Fitoremedijacija koristi biljke koje apsorbiraju metale iz vode, dok biosorpcija koristi mikroorganizme koji vežu metalne ione [96].

Navedene metode, učinkovite za uklanjanje teških metala, nisu standardno integrirane u klasične UPOV-e iz sljedećih razloga:

- **Visoke cijene implementacije i rada** – dodavanje specijaliziranih postupaka poput membranskih tehnologija značajno bi povećalo troškove pročišćavanja.
- **Kompleksnosti upravljanja i održavanja** – potrebna je stalna kontrola pH vrijednosti, prisutnosti reagensa i optimizacija procesa, što zahtijeva dodatne resurse i stručnu radnu snagu.
- **Nedostatka zakonske regulative** – u puno slučajeva postojeće zakonske norme ne zahtijevaju obvezno uklanjanje teških metala u komunalnim UPOV-ima, već se fokusiraju na industrijske izvore.

Zaključno, iako klasični UPOV-i nisu primarno dizajnirani za uklanjanje teških metala, postoje mogućnosti njihove nadogradnje uvođenjem kemijskih, adsorpcijskih i membranskih tehnologija. Kombinacija ovih metoda pruža mogućnost značajnog poboljšanja kvalitete pročišćene vode i smanjenja negativnog utjecaja teških metala na okoliš. Kroz daljnja istraživanja i ulaganja u napredne tehnologije očekuje se bolja integracija ovih sustava u postojeću infrastrukturu UPOV-a u Hrvatskoj, a tome u prilog idu i sve stroži ekološki standardi i zakonska regulativa, te bi u budućnosti nadogradnja postojećih UPOV-a mogla postati nužnost.

6. ZAKLJUČAK

Teški metali jedan su od najznačajnijih izvora onečišćenja okoliša. Njihovo izvorište mogu biti prirodni procesi, kao što su vulkanske erupcije, erozija tla, te aerosolne čestice, ali glavni doprinos onečišćenju dolazi iz antropogenih izvora, uključujući ispuštanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda, te poljoprivredne aktivnosti. Zbog toksičnosti, postojanosti u okolišu te mogućnosti bioakumulacije, prisutnost teških metala u vodama predstavlja ozbiljan problem za ekosustave i ljudsko zdravlje.

Za učinkovitu kontrolu i smanjenje onečišćenja/zagađenja teškim metlima nužno je provesti precizno uzorkovanje korištenjem adekvatnih metoda uzorkovanja i posljedično analizu prisutnosti teških metala u otpadnim vodama. Napredne analitičke tehnike, uključujući atomsko apsorpcijsku spektrometriju (AAS), induktivno spregnutu plazmu s optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES), metode su u primjeni koje omogućuju točnu identifikaciju i kvantifikaciju ovih metala, što je ključno za daljnje postupke njihovog uklanjanja i regulaciju emisija. Iako analitički postupci kao što su ICP-OES i ICP-MS spektrometrije bilježe značajno poboljšanje svojih performansi, zahvaljujući cijenovnoj pristupačnosti uz visoku pouzdanost u rezultate, AAS je i dalje najšire korištena metoda.

S obzirom na ozbiljnost problema, razvijeni su brojni postupci uklanjanja teških metala iz voda, pri čemu se najčešće primjenjuju fizikalno-kemijske metode. Koagulacija i flokulacija koriste kemijske reagense za destabilizaciju i taloženje otopljenih metala, dok adsorpcijske tehnike omogućuju njihovo vezivanje na specijalizirane materijale, poput aktivnog ugljena i zeolita. Ionska izmjena učinkovita je metoda za selektivno uklanjanje metalnih iona pomoću ionsko-selektivnih smola, dok membranski postupci, poput reverzne osmoze i ultrafiltracije, omogućuju visoku učinkovitost u separaciji metala, ali uz veće operativne troškove.

Potrebno je kontinuirano raditi na povećanju učinkovitosti UPOV-a, prvenstveno s aspekta nadogradnje postojeće infrastrukture implementacijom kemijskih, membranskih i adsorpcijskih tehnologija ili njihove kombinacije kako bi se povećala učinkovitost UPOV-a u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda i odgovorilo na sve strože ekološke standarde i zakonsku regulativu.

Zaključno, učinkovito upravljanje teškim metalima u vodama zahtijeva integraciju naprednih metoda detekcije i pročišćavanja, kao i strože regulative kako bi se smanjio njihov unos u vodene ekosustave. Razvoj novih, učinkovitijih i ekonomičnijih metoda uklanjanja ključno je za smanjenje negativnog utjecaja teških metala te osiguranje održivog korištenja vodnih resursa.

POPIS LITERATURE

- [1] Rajoria, S., Vashishtha, M., K Sangal, V., Heavy Metal Ions in Wastewater : A Review on Detection and Toxicity, Department of Chemical Engineering, Malaviya National Institute of Technology, India, **8** (2023) 1-3
- [2] Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu: Zaštita okoliša, (2022./2023.)
- [3] Akpor, O., B., Ohiobor, G., O., Olaolu, T., D., Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Advances in Bioscience and Bioengineering*, Vol. 2, 4, 38-40, (2014)
- [4] Odumbe, E., Murunga, S., Ndiiri, J., Heavy Metals in Wastewater Effluent: Causes, Effects, and Removal Technologies, **6** (2023) 1-3
- [5] Volim vodu, Zašto teški metali iz vode narušavaju zdravlje, 2022. pristup na :[Zašto teški metali iz vode narušavaju zdravlje? - Volim vodu](#)
- [6] Narodne novine, Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju, pristup na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_06_64_1057.html
- [7] Das, T., K., Poater, A., Review on the Use of Heavy Metal Deposits from Water Treatment Waste towards Catalytic Chemical Syntheses, *Deposits from Water Treatment Waste towards Catalytic Chemical*, **22** (2021) 3-7
- [8] Večernji list, Vulkanska erupcija kod Tonge najveća je ikad zabilježena (2022), pristup na: <https://www.vecernji.hr/techsci/vulkanska-erupcija-kod-tonge-najveca-je-ikada-zabiljezena-dosegnulo-visinu-od-57-km-1630833>
- [9] Captivate, Assessment Training Extension, Zaštita tla od erozije, pristup na: <https://captivate.eu/en/node/82>
- [10] Wikipedia, Aerosol, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Aerosol>
- [11] Hama, Aziz K., H., Mustafa, F., S., Omer K., M., Hama, S., Hamarawf, R., F., Rahman, K., O., Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review **13** (2023)
- [12] Mining and Toxic Metals, A case study of the proposed Donlin Creek mine, pristup na: https://www.akaction.org/wp-content/uploads/Mining_and_Toxic_Metals-1.pdf.
- [13] Hughes, W., The stages of mining (2021), pristup na: <https://www.opens.co/articles/the-stages-of-mining>
- [14] Mudrovčić, S., Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, Zavod za primjenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet , Sveučilište u Zagrebu, **4** (2014)

- [15] Greenpeace, Fosilna goriva, pristup na: <https://www.greenpeace.org/croatia/tag/fosilnagoriva/>
- [16] Portillo, G., Kruti otpad : definicija, klasifikacija i odgovarajuće gospodarenje, 2023. pristup na : Kruti otpad: definicija, klasifikacija i odgovarajuće gospodarenje (renovablesverdes.com)
- [17] Narodne novine, Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada, NN 50/2005
- [18] Zeiner, M., Rezić, I., Steffan, I., Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in the Textil Industry, **56** (2007) 587-589
- [19] Taherdoost, H., Sampling Methods in Research Methodology; How to Choose a Sampling Technique for Research, **5** (2016) 18-27
- [20] Trace Metal Analysis: Sample and Standard Preparation, pristup na : Trace Metal Analysis: Sample and Standard Preparation (mt.com)
- [21] Salkić, A., Značaj praćenja sadržaja teških metala u vodi za piće i prehrambenim proizvodima, **2** (2021) 62–75
- [22] Ašperger, D., Karakterizacija materijala : Spektrometrijske metode ,pristup na: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/2_predavanje_KIM-KM-2019-2020-Asperger_Danijela.pdf
- [23] Madjar, R., M., Mot, A., Vasile Scaeteanu, G., Mihalache, M., Methods used for heavy metal determination in agricultural inputs, Research Journal of Agricultural Science, **52** (2020) 148-149
- [24] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod, Atomska spektrometrija. Miroslav Krleža, (2013. – 2024.) Pristupljeno 3.11.2024.
<<https://www.enciklopedija.hr/clanak/atomska-spektrometrija>>.
- [25] Ying, Z., Što je ICP-MS (2022), pristup na: <https://antiteck.com/hr/%C5%A1to-je-icp-ms/>
- [26] Institut Ruđer Bošković, pristup na: <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-kemiju-materijala/Laboratorij-za-sintezu-novih-materijala/Usluge/Elementna-analiza-atomskom-apsorpcijskom-spektroskopijom-AAS>
- [27] Altium, ICP-OES instrumenti, pristup na: <https://www.alphachrom.hr/proizvodi/icp-oes-5800/>
- [28] Rentgenska fluorescentna spektroskopija (XRF) pristup na: <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/x-isini-floresans-spektroskopisi--xrf->
- [29] ESI, Rendgenski Fluorescencijski Spektrometar EDX9000B, pristup na: <https://hr.esi-xrf.com/info/x-ray-fluorescence-spectrometer-edx9000b-analy-58237837.html>

- [30] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Atomska spektrometrija, (2013. – 2025.) pristup na: <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/atomska-spektrometrija>>.
- [31] Školska knjiga, periodni sustav elemenata, pristup na: <https://shop.skolskajniga.hr/periodni-sustav-elemenata.html>
- [32] Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, HAH, 2014. (pristupljeno 10.11.2024.) na: http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39
- [33] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Olovo, (2013. – 2024.) Pristupljeno 1.11.2024. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/45075>>.
- [34] Olovo, Wikipedia, pristup na: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Olovo>
- [35] Sofilić, T., Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak (2014), str. 15-22.
- [36] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Kadmij, (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/kadmij>>.
- [37] Wikipedia, Kadmij, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kadmij>
- [38] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Arsen (2013. – 2024.) Pristupljeno 1.11.2024. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/arsen>>.
- [39] Minerali zdravlja, Arsen, pristup na: <http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/arsen.html>
- [40] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Krom (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/krom>>.
- [41] Dartmouth Toxic Metals, Superfund research program, pristup na: <https://sites.dartmouth.edu/toxmetal/more-metals/chromium-a-thoroughly-modern-metal/the-facts-on-chromium/>
- [42] Wikipedia, Krom, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Krom>
- [43] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Bakar, (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/5344>>.
- [44] National Center for Biotechnology Information, PubChem Element Summary for AtomicNumber 29, Copper (2025), pristup na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Copper>.
- [45] Wikipedia, Bakar, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar>
- [46] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Nikal (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://enciklopedija.hr/clanak/nikal>>.

- [47] Periodni sustav elemenata, Nikal, pristup na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/bioloski_podaci.html
- [48] Wikipedia, Nikal, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal>
- [49] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Cink (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/cink>>.
- [50] Wikipedia, Cink, pristup na: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Cink>
- [51] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Željezo, (2013. – 2025.) Pristupljeno 30.1.2025. <<https://www.enciklopedija.hr/clanak/zeljezo>>.
- [52] N1, Teški metali u organizmu (2023), pristup na: <https://n1info.hr/zdravlje/teski-metali-u-organizmu-izazivaju-gadne-probleme-evo-kako-se-ocistiti/>
- [53] Wikipedia, Željezo, pristup na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDeljezo>
- [54] Zhang, P.; Yang, M.; Lan, J.; Huang, Y.; Zhang, J.; Huang, S.; Yang, Y.; Ru, J. Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation, **11** (2023) 1-20
- [55] Singh, V., Ahmed, G., Vedika, S. I sur., Toxic heavy metal ions contamination in water and their sustainable reduction by eco-friendly methods: isotherms, thermodynamics and kinetics study, Scientific Report, **14** (2024) 3-4
- [56] European Environment Agency, pristup na: <https://www.eea.europa.eu/en>
- [57] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Eutrofikacija. (2013. – 2025.) Pristupljeno 31.1.2025. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/eutrofikacija>
- [58] Singh, A., Sharma, A., K. Verma, R., Chopade, R., Pandit, P., Nagar, V., i sur., Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms, **13** (2022)
- [59] Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S., Determination of Trace Metal sin Waste Water and Their Removal Process, Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos, **7** (2013) 146- 171.
- [60] Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. & Lawal, D.U., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, npj Clean Water, **4** (2021)
- [61] Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog europskog zakonodavstva o dopuni liste prioriternih i prioriternih opasnih tvari, Hrvatske vode, **21** (2013) 328-332
- [62] Xuewei, L., Qiwu, Z., Bo, Y., Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue, Chemosphere, **239** (2020)
- [63] Zijian, Z., Kaiyuan, N., Hongzhang, D., Xiaoyuan, C., Dancing with reactive oxygen species generation and elimination in nanotheranostics for disease treatment, Advanced Drug Delivery Reviews, **158** (2020) 73-90

- [64] Lakherwal, D., Adsorption of Heavy Metals: A Review, *International Journal of Environmental Research and Development*, **4** (2014) 41-48.
- [65] Visa, M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*, **294** (2016) 338–347
- [66] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118** (2006) 83-98.
- [67] Licht, K., Halkijević, I., i Posavčić, H., Pregled metoda za uklanjanje teških metala iz voda, **120** (2022) 83
- [68] Novosel, D., Izvori teških metala i metode njihovog uklanjanja iz okoliša, *Veleučilište u Karlovcu, Karlovac* (2024), 23-24
- [69] What is ion exchange, pristup na: [What Is Ion Exchange? | Fluence \(fluencecorp.com\)](https://www.fluencecorp.com/what-is-ion-exchange/)
- [70] Hama, Aziz, K., H., Mustafa, F., S., Omer, K., M., Hama, S., Hamarawf, R., F., Rahman, K., O., Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review, **13** (2023) 17595-17610
- [71] Ölmez, T., The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, **162** (2009) 1371-1378.
- [72] Spaleck, electrocoagulation, pristup na: <https://www.spaleck.eu/wastewatertreatment/electrocoagulation/>
- [73] Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S., Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*, **228** (2008) 245-254.
- [74] E-floc, Wastewater solutions, pristup na <https://ecolotron.com/electro-flotation/>
- [75] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, *Sveučilište u Zagrebu, FKIT*, str. 3-6.
- [76] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review, *Journal of Environmental Management*, **92** (2011) 407-418.
- [77] Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark., *J. Ind. Eng. Chem.*, **15** (2009) 465-470.
- [78] Youssif, M.M., El-Attar, H.G., Hessel, V., Wojnicki, M., Recent Developments in the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Various Nanomaterials. *Materials*, **17** (2024), 1-55

- [79] Sučija, I., Adsorpcijske metode uklanjanja nitrata, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (2017),17
- [80] Prečišćavanje otpadnih voda galvanizacijom-Biološka metoda, (2021), pristup na: <https://ba.btlplating.com/info/electroplating-wastewater-treatment-biological-65103975.html>
- [81] Wikipedia, Ultrafiltracija, pristup na: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Ultrafiltracija#>
- [82] Obotey, Ezugbe, E., Rathilal, S., Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, **10** (2020), 1-28
- [83] 3M, Reverzna osmoza, pristup na: <https://3-m.hr/proizvodi/membranska-filtracija/reverzna-osmoza/>
- [84] Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E., Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, Water Res., **44** (2010) 97-104.
- [85] Clean water group, Nanofiltracija OSMO-NF 600, pristupljeno na: <https://cwg.hr/proizvodi/membranska-filtracija/nanofiltracija-osmo-nf/nanofiltracija-osmo-nf-6000-6-000-lit-h/>
- [86] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 64-70
- [87] Cleantech water, Microfiltration vs. Ultrafiltration vs. Nanofiltration vs Reverse Osmosis: Comparison Guide (2024), pristup na: <https://www.cleantechwater.co.in/comparison-guide-microfiltration-ultrafiltration-nanofiltration-reverse-osmosis/>
- [88] 91/271/EEZ: Direktiva Vijeća od 21.svibnja 1991. o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, pristup na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>
- [89] Narodne novine, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, pristup na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html
- [90] Dombor, List of Wastewater Treatment Equipment (2023), pristup na: <https://www.dombor.com/list-of-wastewater-treatment-equipment/>
- [91] Vranar, Z.; Izvješće o ispustima i uređajima za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda iz Registra onečišćavanja okoliša za 2022.g.,Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja, pristup na: https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/022_reg_oneciscivaca/Izvjescia/Izvjesci%20A1%C4%87e_komunalne%20otpadne%20vode_2022.pdf
- [92] Institut za vode Josip Juraj Strossmayer, Značaj pročišćavanja otpadnih voda za stanje okoliša (2023)
- [93] Vouk, D., Zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu (2023)

[94] Đurđević, D., Žiković, S., Blecich, P., Sustainable Sewage Sludge Management Technologies Selection Based on Techno-EconomicEnvironmental Criteria: Case Study of Croatia. *Energies* **15**, (2022), 3941.

[95] Odvodnja Hvar, Pročišćavanje otpadnih voda i plinova

[96] Šetka, I., Obrada otpadnih voda nakon postupka galvanizacije metala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu (2016)

POPIS SLIKA

Slika 1: Izvori teških metala [7]	5
Slika 2: Vulkanska erupcija [8]	6
Slika 3: Erozija tla vodom [9]	7
Slika 4: Aerosolne čestice u obliku izmaglice i oblaka [10].....	8
Slika 5: Miniranje [13].....	10
Slika 6: Planiranje uzorkovanja korištenjem jednostavnog nasumičnog uzorkovanja, slučajnog stratificiranog uzorkovanja i slučajnog sustavnog uzorkovanja [18]	17
Slika 7: Blok dijagram AAS instrumenta [1]	22
Slika 8: Uređaj PerkinElmer AAnalyst 200 [26].....	23
Slika 9: HR ICP-MS instrument [26]	24
Slika 10: blok dijagram ICP-MS instrumenta [1]	25
Slika 11: Blok dijagram ICP-OES instrumenta [1].....	26
Slika 12: ICP-OES 5900 uređaj [27]	26
Slika 13: Blok dijagram XRF spektrometra [1]	27
Slika 14: Rendgenski fluorescencijski spektrometar EDX9000B [29]	28
Slika 15: sustav za mikroskopiju atomskih sila [26]	29
Slika 16: Spektrometar atomske apsorpcije [30].....	29
Slika 17: Periodni sustav elemenata [31].....	31
Slika 18: Olovo (Pb) [34]	32
Slika 19: Onečišćenje okoliša živom [35]	33
Slika 20: Kadmij (Cd) [37].....	34
Slika 21: Arsen (As) [39].....	35
Slika 22: Krom (Cr) [42].....	36
Slika 23: Bakar (Cu) [45].....	36
Slika 24: Nikal (Ni) [48]	37
Slika 25: Cink (Zn) [50].....	38
Slika 26: Željezo (Fe) [53].....	38
Slika 27 Shematski prikaz flokulacije i koagulacije [68]	50
Slika 28: Ilustracijska shema procesa flotacije [60]	51
Slika 29: Potrebna aparatura za proces elektroagulacije [72]	53
Slika 30: Uređaj za elektroflotaciju [74]	54
Slika 31: Shematski prikaz elektrotaloženja [75]	55
Slika 32: Postrojenje za proces ultrafiltracije [81]	63
Slika 33: Uređaj za proces reverzne osmoze [83]	64
Slika 34: OSMO-NF linija uređaja za nanofiltraciju [85]	65
Slika 35: Opća shema pročišćavanja otpadnih voda po stupnjevima pročišćavanja [93]	69

POPIS TABLICA

Tablica 1: Izvori teških metala, toksičnost i maksimalni limiti koncentracije u vodi za piće prema WHO i RH [1,6]	3
Tablica 2: Metode čuvanja uzoraka u analizi metala [18]	18
Tablica 3: Izvori kontaminiranja uzoraka [18]	19
Tablica 4: Prednosti i nedostaci fizikalno-kemijskih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [69,70].....	52
Tablica 5: Prednosti i nedostaci svih procesa u okviru elektrokemijskih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [60]	56
Tablica 6: Učinkovitost korištenja biougjena dobivenog iz različitih sirovina biomase [70]....	60
Tablica 7: Karakteristike membranskih postupaka [82].....	66
Tablica 8: Primjeri primjene membranskih procesa [82]	67
Tablica 9: Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju drugog stupnja (II) pročišćavanja [89]	70
Tablica 10: Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju trećeg (III) stupnja pročišćavanja [89]	70

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Kratika	Puni naziv
As	Arsen
Cd	Kadmij
Zn	Cink
Cr	Krom
Cu	Bakar
Fe	Željezo
Pb	Olovo
Mn	Mangan
Mg	Magnezij
Ni	Nikal
Hg	Živa
Co	Kobalt
USEPA	Američka agencija za zaštitu okoliša
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija
RH	Republika Hrvatska
EEA	Europska agencija za okoliš
ATSDR	Agencija za toksikološke tvari i registre bolesti
MDK	Maksimalno dopuštene koncentracije
UPOV	Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda
AAS	Atomska apsorpcijska spektrometrija
AFM	Mikroskopija atomskih sila
ICP-MS	Masena spektrometrija induktivno spregnute plazme
CP-OES	Optička emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom
XRF	Rendgenska fluorescencijska spektrometrija
FES	Plamena emisijska spektrometrija
UV/VIS	Ultraljubičasta vidljiva spektrometrija
AC	Aktivni ugljen
DAF	Flotacija otopljenim zrakom, <i>eng. dissolved air flotation</i>
CNT	Ugljikove nanocjevčice, <i>eng. carbon nanotube</i>

MEUF	Micelima poboljšanja ultrafiltracija <i>eng. micellar enhanced ultrafiltration</i>
PEUF	Polimerima poboljšanja ultrafiltracija, <i>eng. polymer enhanced ultrafiltration</i>
SWCNT	Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom <i>eng. Single-wall carbon nanotubes</i>
MWCNT	Ugljikove nanocjevčice s više stjenki <i>eng. Multi-walled carbon nanotubes</i>
CMC	Kritična micelarna koncentracija
RO	Reverzna osmoza
NF	Nanofiltracija
UF	Ultrafiltracija
ROO	Registar onečišćavanja okoliša