

Bakar kao onečišćivalo okoliša

Bašić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:865912>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-24**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MARIJA BAŠIĆ

BAKAR KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

BAKAR KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

KANDIDAT:

Marija Bašić

MENTOR:

izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

KOMENTOR:

izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN, 2019.



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: MARIJA BAŠIĆ

Matični broj: 2761 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

BAKAR KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

- Rad treba sadržati:
1. Uvod
 2. Bakar
 3. Bakar kao onečišćivalo okoliša
 4. Onečišćenje tla
 5. Onečišćenje vode
 6. Onečišćenje zraka
 7. Utjecaj bakra na ljudsko zdravlje
 8. Metode analize
 9. Fitoremedijacija
 11. Zaključak
 12. Popis literature
 13. Popis slika
 14. Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 27.03.2019.

Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

Drugi mentor/komentor:

Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

Predsjednik Odbora za nastavu:



Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Bakar kao onečišćivale okoliša

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

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

U Varaždinu,

Marija Bašić

Marija Bašić

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK:

Teški metali prisutni su u prirodi, a jedan od najvažnijih je bakar. Bakar je kemijski element jedanaeste skupine, metal je specifične „bakrene“ boje, sjajne svijetlo crvene do crvenkastosmeđe. Bakar je jedan od najpoznatijih metala, koji je zastupljen u mnogim sastavnica okoliša (tlo, voda, zrak) kao i u ljudskom organizmu. Zbog svoje mekoće, žilavosti i savitljivosti, bakar se često koristi u metalurgiji prilikom izrade različitih legura te je poznat kao odličan električni i toplinski vodič. Bakar i njegovi spojevi koriste se u različite svrhe, a u vodama i tlu se nalazi u većim količinama zbog primjene njegovih spojeva u poljoprivredi. Bakrom su posebno opterećena tla, vode i vegetacija u blizini talionica i proizvodnje bakrenih proizvoda. Bakar je manje otrovan od većine teških metala, ali zbog njegove široke primjene pokazuje štetne učinke na žive organizme. U rijetkim slučajevima, moguće trovanje bakrom dovodi do štetnih posljedica na ljudsko zdravlje, kao na primjer pad krvnog tlaka, uremije, krvožilnog kolapsa pa i smrti. Također, utjecaj bakra na biljni i životinjski svijet je štetan. Pojedine biljne vrste ne mogu preživjeti na onečišćenom tlu s bakrom. Bakar pripada skupini od 16 metala koji su štetni za organizme te je zato nužno kontrolirati njegovo otpuštanje i koncentracije u okolišu.

Ključne riječi: teški metali, bakar, okoliš, onečišćenje, ljudsko zdravlje

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. BAKAR.....	2
2.1. SVOJSTVA I UPOTREBA BAKRA	2
2.2. DOBIVANJE BAKRA	3
2.3. NAJPOZNATIJI SPOJEVI BAKRA.....	5
3. BAKAR KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA.....	9
4. ONEČIŠĆENJE TLA.....	11
4.1. BAKAR U POLJOPRIVREDOM TLU.....	12
5. ONEČIŠĆENJE VODE	14
6. ONEČIŠĆENJE ZRAKA.....	16
6.1. IZVORI BAKRA U ATMOSFERI.....	16
7. UTJECAJ BAKRA NA LJUDSKO ZDRAVLJE.....	18
8. METODE ANALIZE	20
8.1. PRIMJENA METODE ANALIZE U UZORCIMA	20
9. FITOREMEDIJACIJA.....	23
10. ZAKONSKA REGULATIVA	25
11. ZAKLJUČAK	28
12. POPIS LITERATURE	29
13. POPIS SLIKA	32
14. POPIS TABLICA	33

1. UVOD

Teški metali su svi relativno gusti metali, preciznije, kemijski elementi relativne gustoće veće od $5,0 \text{ g/cm}^3$. Industrijsko društvo ima puno izvora onečišćenja okoliša teškim metalima, kao na primjer: industrijska prašina, dim, promet, komposti iz gradskog otpada, odlagališta gradskog otpada, vode tekućice i slično. Teški metali se mogu u zraku zadržavati nekoliko dana do nekoliko tjedana. U hidrosferi se zadržavaju mjesecima ili godinama. U morskim sedimentima se teški metali zadržavaju stotinama, pa i tisućama godina. U pedosferi se također zadržavaju dugo, s aspekta trajanja ljudskog života ponekad i trajno.

Onečišćenje okoliša je jedan od najznačajnijih suvremenih problema, a danas se sve više ističe onečišćenje i trovanje teškim metalima. U teške metale s dokazanim štetnim djelovanjem, a široke rasprostranjenosti spada bakar. Bakar je biogeni mikroelement koji se u prirodi ponekad javlja u elementarnom stanju, ali najčešće u obliku sulfida. U tlu se ne veže u netopive oblike, slabo je mobilan i sklon nakupljanju u tlu [1]. Najvažniji potencijalni izvori bakra u tlu su bakrena zaštitna sredstva koja se uobičajeno i tradicionalno koriste za suzbijanje nametnika u poljoprivredi. Česta primjena bakrenih zaštitnih sredstava može rezultirati pojavom otrovnih koncentracija bakra u tlu. U ovom radu pobliže je opisan utjecaj bakra na sastavnice okoliša te negativni utjecaji po okoliš kao jednog od predstavnika onečišćivala skupine teških metala.

2. BAKAR

Bakar je poslije željeza najvažniji metal s kojim se svakodnevno susrećemo, u antičko doba Cipar je bio jedno od većih nalazišta bakra na Sredozemlju, pa je bakar bio poznat pod nazivom „cyprum“, a od toga dolazi njegov latinski naziv „cuprum“, po kojemu je određen njegov simbol u periodnom sustavu elemenata. U Hrvatskoj je dobio svoj naziv po turskoj riječi „bakir“. Bakar i njegove legure koriste se već više od 6000 godina, a njegovo postojanje je poznato još iz prehistorijskih vremena.

2.1. SVOJSTVA I UPOTREBA BAKRA

Bakar je kemijski element koji se u periodnom sustavu elementa označava sa simbolom Cu. Zbog jednog nesporenog elektrona u odgovarajućim s - orbitalama bakar je svrstan u 11. skupinu periodnog sustava. Nema puno toga zajedničkog s alkalijskim metalima osim činjenice da, pored ostalih spojeva, tvori i spojeve sa oksidacijskim brojem +1 [2]. Talište bakra iznosi 1083 °C, a vrelište je na 2567 °C. Kristalna struktura bakra je plošno centrirana kocka. Atomski (redni) broj bakra je 29, a njegova atomska masa iznosi 63,546 g/mol. Zbog svoje gustoće, koja iznosi 8,92 gcm⁻³, bakar pripada skupini teških metala. Bakar je mekan, rastezljiv, savitljiv i metal otporan na koroziju. Površina bakra na zraku oksidira u crveni bakreni oksid koji daje poznatu crvenkastosmeđu, „bakrenu boju“. U čistom zraku bakar je stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu koja ovisi o nečistoćama u atmosferi. Prisutan je u mnogobrojnim sastavnicama okoliša, a ponajviše u vodi i tlu. Zemljina kora sadrži 0.0001 % bakra. U prirodi dolazi samorodan i u spojevima, a u spojevima je jednovalentan ili dvovalentan. U prirodi se nalazi kao elementaran ili u obliku minerala te je poznato više od 240 minerala bakra, a najviše ga ima u oksidnim, sulfidnim i karbonatnim rudama. Najrasprostranjenije sulfidne rude su halkopirit, halkozin, bornit i kubanit, od oksidnih ruda to je kuprit, a od karbonatnih malahit i azurit [3]. Slika 1 prikazuje halkopirit, najvažniju bakrenu rudu. Halkopirit je mineral kemijskog sastava (CuFeS₂), kao sulfid bakra i željeza, javlja se u obliku mase, a ponekad i kao kristal u mnogim geološkim okvirima.



Slika 1. Halkopirit [4]

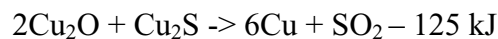
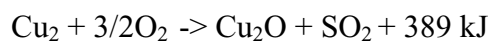
Bakar je jedan od najboljih vodiča topline i električne energije, zato ima široku primjenu u elektrotehnici, u kemijskoj, farmaceutskoj, tekstilnoj industriji te proizvodnji papira i stakla. Zbog velike toplinske vodljivosti bakar se koristi za izradu hladnjaka, kotlovnica, uparivača i raznih grijača. Važno područje primjene bakra je metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, a prvenstveno mjedi ili mesinga. To je legura bakra u različitim proporcijama. Osim mjedi važne su i legure bakra s kosinom, koje se zovu bronce. U poljoprivredi se koristi kao fungicid koji se koristi za suzbijanje gljivičnih oboljenja.

2.2. DOBIVANJE BAKRA

Maseni udio bakra u Zemljinoj kori iznosi samo oko 1×10^{-4} %, ali su nalazišta bakra koncentrirana i do njih se relativno lako dolazi. Svjetska proizvodnja bakra na godišnjoj razini iznosi približno 13,4 milijuna tona. Glavni proizvođači bakra jesu SAD, Kanada, Rusija, Čile, Indonezija, Australija, Peru i Kongo. Bakar se u prirodi nalazi i kao elementarna tvar, ali se pretežito javlja u obliku sulfidnih ruda, a iz tih ruda dobiva se više od 80 % bakra. Osim sulfidnih ruda bakar se dobiva i iz oksida. Količina bakra u tim rudama je mala i iznosi 2 do 5 %, stoga se mora prethodno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Za dobivanje bakra koristi se nekoliko metoda: suha ili pirometalurška, mokra ili hidrometalurška i elektrometalurška [5].

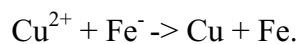
Suha, pirometalurška metoda

Primjenjuje se za preradu bogatih i srednje bogatih sulfidnih ruda i ruda samorodnog bakra. Najvažnija ruda za dobivanje bakra je halkopirit (CuFeS_2) koja se prethodno žari radi uklanjanja dijela sumpora, a ostatak se uglavnom sastoji od Cu_2S , FeS i Fe_2O_3 . Nakon toga se ruda taljenjem prevodi u "bakreni kamen" koji je uglavnom smjesa Cu_2S i FeS što se vrši u grotlenoj peći koja se puni smjesom koncentrirane rude, koksa i kvarca. Nizom reakcija u različitim dijelovima peći sumarno nastaje ugljikov monoksid (grotleni plin) i talina bakrenca gustoće $4 - 6 \text{ g/cm}^3$ na kojem pliva tyroska (željezovi oksidi vezani u silikate gustoće $3 - 4 \text{ g/cm}^3$). Daljnja prerada odvija se prebacivanjem taline bakrenca u prethodno zagrijan konverter (iznad $900 \text{ }^\circ\text{C}$) i propuhivanjem zrakom. Pri tome najprije željezov sulfid prelazi u oksid, a zatim se veže s kvarcem koji mu se doda u trosku, a sumpor izgara. Kada najveći dio željeza prijede u trosku, preostali Cu_2S se oksidira i nastaje sirovi bakar prema reakcijama:



Mokra (hidrometalurška) metoda

Mokra metoda se koristi za dobivanje bakra iz siromašnih ruda odnosno otpadnih proizvoda drugih procesa, npr. pri proizvodnji sumporne kiseline iz pirita. Postupak se sastoji u tome da se ruda tretira pogodnim otapalom (npr. razrijeđena sumporna kiselina) da bi se bakar preveo u otopinu iz koje se kao metal izdvaja elektrolizom ili cementacijom. Za izdvajanje metalnog bakra elektrolizom kao netopljive anode koriste se olovne ploče, a kao katode tanki listići čistog bakra. Izdvajanje bakra iz otopine cementacijom vrši se reakcijom metalnog željeza s ionima bakra:



Elektroliza kao način izdvajanja metalnog bakra ima prednost pred cementacijom jer se dobiva čišći bakar. Nakon proizvodnje bakra, suhom ili mokrom metodom, dobije se sirovi bakar čistoće $94 - 97 \%$ koji sadrži primjese: željeza (Fe), nikla (Ni), sumpora (S), cinka (Zn), antimona (Sb), bizmuta (Bi), kositra (Sn), olova (Pb), selenija (Se) i telurija (Te), a ponekad srebra (Ag), zlata (Au) i platine (Pt). Radi poboljšanja svojstava (plastičnosti i električne provodljivosti) primjese se moraju ukloniti pri čemu se koriste dva postupka rafinacije bakra: rafinacija taljenjem i elektrolitička rafinacija.

Rafinacija taljenjem provodi se u pećima tako da se kroz talinu sirovog bakra i dodataka stvaranje troske najprije propuhuje zrak pri čemu ishlape olovo, cink, arsen i kositar, a željezo i nikal prelaze u trosku. Nakon toga nastali bakrov (I) oksid (Cu_2O) reagira s bakrovim (I) sulfidom (Cu_2S) dajući elementarni bakar i plin sumporni dioksid (SO_2) koji se iz gline istjeruje snažnim miješanjem pri čemu dolazi i do oksidacije ostataka sumpora. Zaostali Cu_2O reducira se pomoću drvenog ili kamenog ugljena. Na koncu se pročišćeni bakar, čistoće od 99 % sa cjelokupnim sadržajem plemenitih metala lijeva u ploče debljine oko 3 cm koje služe kao anode pri konačnoj elektrolitičkoj rafinaciji.

U kadama za elektrolitičku rafinaciju bakra katode su od čistog bakrenog lima, a elektrolit je otopina bakrovog (II) sulfata (10 - 14 %) i sumporne kiseline (5 - 10 %). Propuštanjem električne struje anoda se otapa pri čemu bakar i nečistoće poput željeza, nikla, kobalta prelaze u otopinu, a plemeniti metal i ostale nečistoće se talože i tvore "anodni mulj". Povremeno se ioni bakra reduciraju na katodi taložeći se u gusti crveni sloj čistog bakra. Dobiveni anodni mulj je polazna sirovina u proizvodnji prisutnih plemenitih metala.

2.3. NAJPOZNATIJI SPOJEVI BAKRA

Bakar pravi spojeve stupnja oksidacije +1, +2 i +3. Spojevi u kojima je bakar trovalentan su rijetki. Bakreni (I) spojevi u dodiru s vodom mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari, ili u obliku kompleksnih spojeva. Topljivi bakreni (I) spojevi u vodi se odmah disproporcioniraju na bakrene (II) spojeve i elementarni bakar.

U vodenim otopinama stabilni su samo bakreni (II) spojevi i bakreni (III) spojevi koji mogu postojati samo u obliku nekih kompleksa [2].

Spojevi bakra oksidacijskog broja +1

Poznati su mnogobrojni spojevi bakra, a neki od važnijih su:

Bakrov (I) klorid (CuCl) – može se dobiti na razne načine, najpogodnija metoda je kuhanje otopine Cu^{2+} iona u koncentriranoj otopini kloridne kiseline s elementarnim bakrom. Upotrebljava se kao katalizator pri sintezi akrilonitrila i u industriji nafte. Također se koristi za denitriranje umjetne svile i čišćenje acetilena.

Bakrov (I) jodid (CuI) – čvrsta tvar bijele boje, nastaje dodatkom jodid-ionu otopini koja sadrži bakrov (II) ion. Nakon bakrovog (I) klorida je najpoznatiji bakrovi (I) halogenid. Koristi kao niskotemperaturni indikator.

Bakrov (I) oksid (Cu_2O) - je kristalinična tvar crvene boje, boja može varirati od žutonarančaste do tamnosmeđe, ovisno o uvjetima dobivanja. Otapanjem u NH_3 i NH_4Cl daje bezbojnu otopinu koja s najmanjom količinom kisika pomodri pa služi kao reagens na kisik. Na povišenoj temperaturi plinoviti vodik, ugljik i ugljikov (II) oksid, lako ga reduciraju u metalni bakar, a klor i brom ga oksidiraju u CuO . Upotrebljava se u elektroplatiniranju, kao fungicid za zaprašivanje sjemena radi uništavanja štetnih gljivica i ima široku primjenu kao pigment u bojenju stakla.

Bakrov (I) cijanid (CuCN) – nastaje kao bijeli talog ako se u otopini koja sadrži bakrov (II) ion doda cijanid-ion. Upotrebljava se kao insekticid, elektrolit pri elektrolitskom pobakrivanju, za dobivanje masti za suzbijanje trahoma i konjuktivitisa te stvara kompleksne spojeve važne za elektroplatiniranje bakrom.

Spojevi bakra oksidacijskog broja +2

Od halogenida bakra (II) poznati su fluorid, klorid i bromid.

Bakar (II) fluorid (CuF_2) – nastaje izravnom sintezom između bakra i fluora ili zagrijavanjem bakra (II) – oksida u struji fluorovodika. To je bijela kristalizirana supstancija ionske strukture, slabo se otapa u vodi.

Bakrov (II) fluorid dihidrat ($\text{CuF}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) - upotrebljava se za keramičke glazure i emajle.

Bakar (II) klorid (CuCl_2) – dobiva se otapanjem bakar (II) oksida ili karbonata u kloridnoj kiselini. Lako se otapa u vodi.

Bakrov (II) klorid dihidrat ($\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, bakrov diklorid) - Upotrebljava se kao močilo u industriji nekih organskih boja i u tisku tekstila, u kemiji je dobar katalizator za organske sinteze, za rafinaciju bakra, zlata i srebra, za dobivanje žive mokrim postupkom, u fotografiji i još mnogo toga.

Bakar (II) bromid (CuBr_2) – čvrsta je tvar crne boje. Upotrebljava se za bromiranje u organskoj kemiji, kao katalizator u reakcijama polimerizacije, izomerizacije, esterifikacije i u fotografiji.

Bakar (II) oksid - je crn kristaličan prah netopljiv u vodi. Dobiva se zagrijavanjem bakra sa zrakom i zagrijavanjem nitrata ili hidroksida. Upotrebljava se za proizvodnju drugih spojeva bakra, služi kao pigment za bojanje staklenih površina i u izradi crnih, zelenih i modrih stakala, glazura i emajla te vodiča s negativnim koeficijentom električnog otpora.

Bakrov (II) hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) – modri talog koji nastaje dodatkom užine otopini koja sadrži Cu^{2+} . Upotrebljava se kao katalizator, pigment i pesticid.

Bakrov (II) sulfid (CuS) – je sol netopljiva u vodi, taloži se kao crni teško topljiv talog dodatkom topljivih sulfida, otopini koja sadrži Cu^{2+} iona.

Bakrov (II) sulfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, modra galica) – najvažnija i najpoznatija sol bakra (II), slika 2. Industrijski se dobiva otapanjem razrijeđenoj sulfatnoj kiselini uz prisutnost zraka. Može se dobiti i kristalizacijom iz elektrolita preostalog od rafinacije bakra te djelovanjem sumporne kiseline na bakrov oksiklorid. Najviše se upotrebljava pomiješana s gašenim vapnom kao fungicid protiv peronosporne na vinovoj lozi i biljnih štetočina na krumpiru, voćkama i rajčici. Koristi se i kao aktivator pri flotaciji ruda olova, cinka i kobalta, za uništavanje alga u rezervoarima, vodovodima i bazenima, kao elektrolit u galvanskim člancima i kupkama za pobakrivanje, za konzerviranje drveta, a u medicini protiv gljivičnih infekcija.

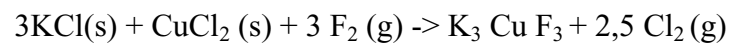


Slika 2. Modra galica [6]

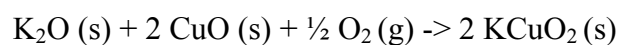
Spojevi bakra oksidacijskog broja +3

Ti su spojevi vrlo rijetki i za sada nemaju značajne vrijednosti.

Djelovanjem elementarnog fluora na smjesu kalij - klorida i bakar (III) – klorida nastaju svijetlozeleni kristali kalij - heksafluorokuprata (III):



Zagrijavanjem smjese kalij – oksida i bakra (II) – oksida u struji kisika nastaje sivomodri kalij-dioksokupator (III), KCuO_2 :

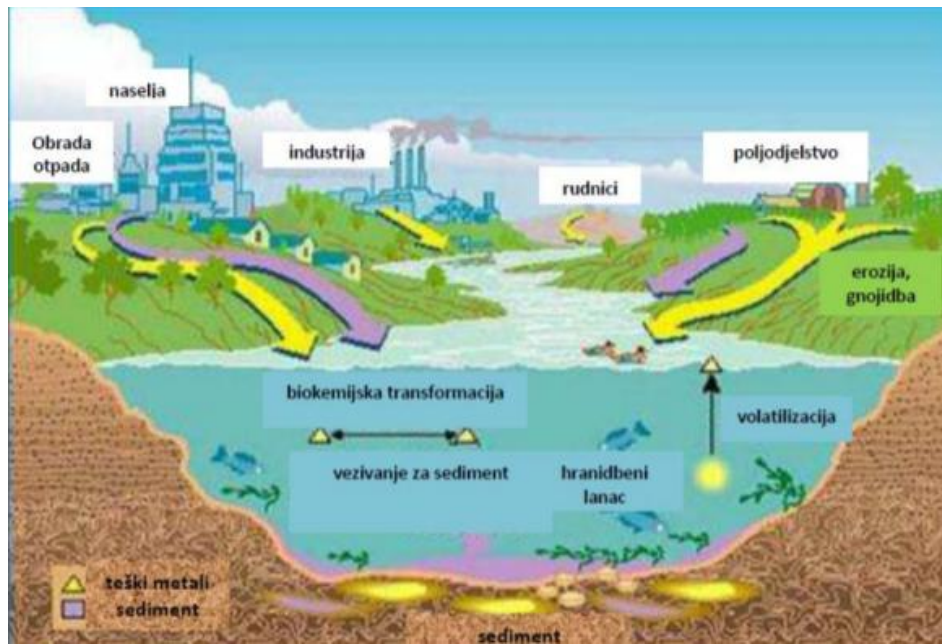


zakiseljavanjem vodene otopine dioksokuprata (III) oslobađa se kisik.

3. BAKAR KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

Onečišćenje okoliša je svako unošenje štetnih tvari i energije, koje narušavaju prirodni sklad živih i neživih sastavnica okoliša (vode, zraka i tla). Suvremeno čovječanstvo izloženo je trajnim opasnostima od onečišćenja okoliša [7]. Izvori tvari koji onečišćuju okoliš različiti su, ali stupanj njihove prisutnosti ovisi o stupnju razvoja tehnologije u industrijskoj proizvodnji, prometu, poljoprivredi i drugim područjima. Onečišćujuća tvar je bilo koja tvar ispuštena u atmosferu ljudskim djelovanjem ili prirodnim procesima koja djeluje nepovoljno na ljude ili okoliš. Postoji više različitih vrsta onečišćenja, pri čemu se koriste različiti kriteriji kao što su svojstva, kemijska priroda, izvori, mjesta djelovanja, učinci i drugo. Podrijetlo onečišćenja može biti prirodno ili antropogeno. Od velikog broja onečišćujućih tvari koje dopijevaju u okoliš, jednu od najvažnijih uloga imaju teški metali.

Bakar u okoliš dopijeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Nalazi se u tlu, vodi, zraku i hranidbenom lancu. Bakar i njegovi spojevi imaju raznovrsnu primjenu, a u tlu i vodama se nalazi u najvećim količinama. Zbog široke primjene pokazuje štetne učinke na žive organizme, ima značajno aspektivno djelovanje na mnoge patogene klice. Već vrlo razrijeđene otopine bakrenih soli usmrćuju stafilokoke i streptokoke te je toksičan za gljive i pojedine alge. Utjecaj bakra posebno je štetan za biljni i životinjski svijet te iako rijetko, dolazi do akutnog trovanja bakrom kod ljudi. Bakar je dokazano manje otrovan od većine teških metala, ali se ubraja u skupinu metala koji su štetni za organizme, zato je nužna njegova kontrola u okolišu. Slika 3 prikazuje izvore teških metala u okolišu.



Slika 3. Izvori metala u okolišu [8]

4. ONEČIŠĆENJE TLA

Tlo je tanki, rahli sloj smješten na površini Zemlje, između litosfere i atmosfere, sastavljen je od mineralnih čestica, organske tvari, vode, zraka i živih organizama. Tlo je osnova za proizvodnju hrane, organskih tvari, spremište za hranjiva za biljke i oborinsku vodu. Tla u kojima se nalaze tvari različitih kemijskih, bioloških i fizikalnih sastava i koja imaju neželjene posljedice po živi svijet na tim tlima ili u njima, na ekosustav u cjelini, a posljedično i na zdravlje ljudi i gospodarstvo, svrstava se u onečišćena tla. Onečišćenje tla se manifestira na plodnost (smanjen prinos), kakvoću biljke rase na onečišćenom tlu ili na filtracijsku sposobnost tla. Ako je tlo onečišćeno, iz njega je u vodu koja protječe kroz masu tla otpuštena određena količina onečišćenja, koja ograničava upotrebu vode djelomično ili u potpunosti.

Još od mlađeg kamenog doba počinju utjecaji na onečišćenje tla, prvi uzroci onečišćenja tla bili su spaljivanja i ispaše zbog razvijanja stočarstva i poljoprivrede. Početkom industrijske revolucije povećavaju se i izvori onečišćenje te se počinju u poljoprivredi koristiti razna gnojiva i fungicidi [9]. Teški metali su vrlo česti onečišćivači tla, ako se nalaze u tlu u koncentracijama većima od granično dozvoljenih propisanih koncentracija. Bakar i njegovi spojevi koriste se u različite svrhe. Važnost koncentracije bakra u tlu je sve veća, a najčešće u poljoprivredno tlo dopijeva upotrebom fungicida i raznim drugim antropogenim i prirodnim izvorima.

Teški metali dolaze u tlo prirodno, iz matične stijene iz koje je tlo nastalo, ali i kao posljedica čovjeka. Izvori koji onečišćuju tlo teškim metalima, među kojima je i bakar su: rudnici minerala bogatih teškim kovinama, metaloprerađivačka industrija, recikliranje baterija, elektrane, otpadne vode, obrada drva, intenzivna poljoprivreda, proizvodnja i izgaranje goriva i odlagališta otpada i odlagališta mulja. Teški metali antropogenog podrijetla dolazi u tlo na više načina, najčešće su to suhe i mokre depozicije na tlu. Suhe depozicije predstavljaju čađu i prašinu, emitiranu iz urbanih područja. Mokre depozicije padaju na tlo najčešće u obliku „kiselih kiša“. Dio onečišćenja teškim metalima dolazi u tlo putem poplavnih voda. Nakon povlačenja poplave teški metali ostaju u poplavljenoj zoni, najčešće na topografski nižim položajima. Dio teških metala koji padnu na tlo bit će vjetrom ponovno udaljeni, a jedan dio će sa oborinskim vodama biti otopljen ili suspendiran u toj vodi i tako ulazi u masu tla. Ovisno o kemijskom obliku zadržavaju se u tlu pasivno ili ako su u ionskom obliku

vežu se na koloidni kompleks tla. Jedan dio se odmah veže u kemijski manje aktivne oblike i manje ili više trajno inaktivira.

4.1. BAKAR U POLJOPRIVREDOM TLU

Bakar se u tlu nalazi u većim količinama zbog primjene njegovih spojeva u poljoprivredi. Najvažniji izvori bakra su bakrena zaštita sredstva koja se uobičajeno koriste za suzbijanje nametnika u voćarstvu i vinogradarstvu gdje se u tlu nakuplja, a erozijom translocira i izvan mjesta uporabe. Fungicid je otrov za suzbijanje gljivičnih bolesti u zaštiti bilja, koristi se uglavnom kao bakarni hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), bakarni sulfat (CuSO_4), bakarni karbonat ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$), bakarni oksisulfat i bakarni oksiklorid ili kao bordoška juha u smjesi. U tablici 1 navedeni su fungicida koji se koriste u vinogradarstvu za suzbijanje peronospore, koji se temelje na toksičnom djelovanju bakrenih spojeva.

Tablica 1. Fungicidi u vinogradarstvu [7]

Pripravak	Koncentracija %
Bordoška juha	
(CuSO_4 + gašeno vapno)	0,7 - 1,0
Bakreno vapno WP 25	1 - 2
Cuprablau - N	0,3 - 0,5
Bakrocid 50	0,5 - 1,0
Cuprablau - Z (s cinkom)	0,25 - 0,3
Bakreno vapno super (s cinkom)	0,3 - 0,35
Cuprasan (sa zinebom)	0,5 - 0,7
Cibak WP (sa zinebom)	0,4 - 0,6

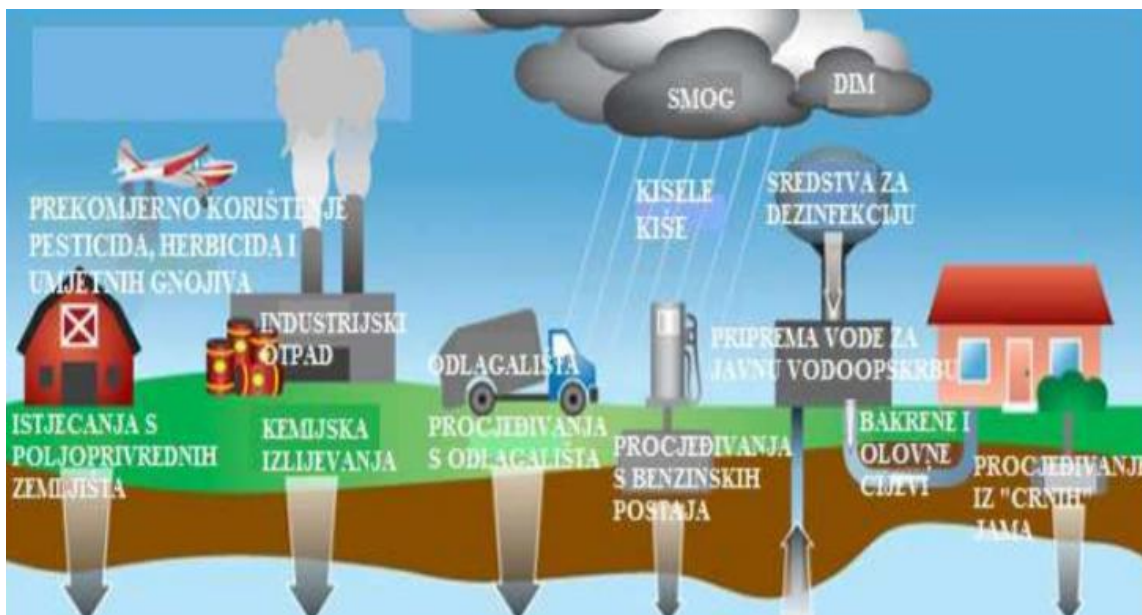
Svinjska gnojiva i industrijski mulj otpadnih voda mogu sadržavati visoke koncentracije bakra, njihova česta primjena može rezultirati pojavom toksičnih koncentracija u tlu. Koncentracija bakra u svinjskom gnoju s normalnim sadržajem vlage iznosi 21 mg/kg, a za otpadni mulj industrije iznosi 353 mg/kg.

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednih zemljišta od onečišćenja utvrđena je maksimalna dopuštena količina bakra u poljoprivrednim zemljištima. Maksimalna dopuštena količina bakra za pjeskovita tla iznosi 0 - 60 mg/kg, za praškasto – ilovasto tlo iznosi 60 – 90 mg/kg, a za glinovito tlo iznosi 90 – 120 mg/kg [19].

Pojedine vrste biljaka ne mogu opstati u tlu onečišćenom bakrom (npr. suličasti trputac – *Plantago lanceolata* i puzava djetelina - *Trifolium repens*). Također, postoje biljke koje su tolerantne na povećanu prisutnost bakra u tlu, npr. obična rosulja. Simptomi manjka bakra su odumiranje vršnih izdanaka, kloroza i nekroza lišća, uvenuće, uvijanje lišća i odumiranje mlađeg lišća. Otrovnost bakra očituje se smanjenim rastom izdanaka i korijena, klorozom starijeg lišća i crvenkastomrkom rubnom nekrozom [8].

5. ONEČIŠĆENJE VODE

Voda je najvažniji kemijski spoj na Zemlji. Zauzima više od dvije trećine Zemljine površine i jedan je osnovnih uvjeta za život u postojećem obliku. Onečišćenje vode je svako kvalitativno i kvantitativno odstupanje od normalnog i prirodnog kemijskog, fizičkog i biološkog sastava i kakvoće, koje ima neželjene posljedice po zdravlje čovjeka i ostalih živih bića, po ekosustav općenito, a posljedično i na gospodarstvo [7].



Slika 4. Izvori onečišćenja podzemnih voda [10]

Razvojem industrije kao što su industrije za proizvodnju baterija, pigmenata i boja, gnojiva, stakla, keramička i papirna industrija i druge, teški metali sve više dospijevaju u vodu, slika 4. Otpadne vode opterećene su metalima, kemikalijama, gumom, plastičnim materijalima i drugim. Najčešćim teški metali u otpadnoj vodama su bakar (Cu), olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), nikal (Ni), srebro (Ag), arsen (As) i cink (Zn). Glavni izvori bakra u otpadnim vodama su prirodni i antropogeni. Prirodni izvori uključuju vulkanske aktivnosti, urbano otjecanje vode i čestice aerosola, eroziju tla, a ljudski faktori uključuju postupke obrade metala, proizvodnje bakrenih spojeva, talionica, nuklearne elektrane i slično. Osim toga, tekstilna industrija u procesima bojanja koristi spojeve koji uključuju bakar. Nakon rada tih industrija, putem otpadnih

voda bakar se ispušta u površinske i podzemne vode. Zbog visoke topivosti bakra u vodenom okolišu, može se apsorbirati u žive organizme i ako je unesen u nedopuštenim koncentracijama, može uzrokovati ozbiljnije zdravstvene poremećaje. Konzumiranje vode onečišćene bakrom može dovesti do oštećenja jetre i bubrega, razvoja anemije, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnina.

Kako bi se poboljšala kvaliteta otpadnih voda onečišćenih teškim metalima, upotrebljavaju se različiti postupci kao što su kemijsko taloženje, koagulacija, flotacija, ionska izmjena, adsorpcija, membranska filtracija i drugo. Odabir najprikladnije metode ovisi o parametrima kao što su pH otopine, vrsta metala koji se uklanja i njegova početna koncentracija.

Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registara pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe u Republici Hrvatskoj je određena u vodi za piće granična vrijednost ukupnog bakra koja iznosi 2,0 µg/L [21]. Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama određena je granična vrijednosti bakra koja iznosi 0,5 mg/L [22].

6. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

Dio atmosfere u kojem se nalaze tvari koje su strane prirodnom kemijskom sastavu zraka nazivamo onečišćenim zrakom. Zrak je posebno onečišćen ako sadrži tvari u koncentracijama koje izazivaju štetne posljedice po zdravlje čovjeka, životinja i biljaka te nanose štetu okolišu i gospodarskim djelatnostima [7]. Onečišćenje zraka može biti globalno i lokalno, a izvori mogu biti prirodnog i antropogenog podrijetla.

Prosječno taloženje teških metala je otprilike 10 kilometara od izvora emisija. Brzina i udaljenost taloženja teških metala od izvora ovisi o topografiji, vegetaciji, vremenskim prilikama i veličini čestica.

Koncentracija bakra u zraku iznosi od 0,000 01 mg/m³, a u blizini talionica može biti od 0,01 do 0,02 mg/m³. Iako je rijetkost, prevelike koncentracije bakra u zraku mogu uzrokovati ozbiljnije zdravstvene posljedice po čovjeka, zato su uredbama određene dopuštene koncentracije bakra. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora je odredila granične vrijednosti emisija za praškaste anorganske tvari tj. bakar i njegove spojeve koji pripadaju III. razredu štetnosti, te iznosi 25 g/h [20].

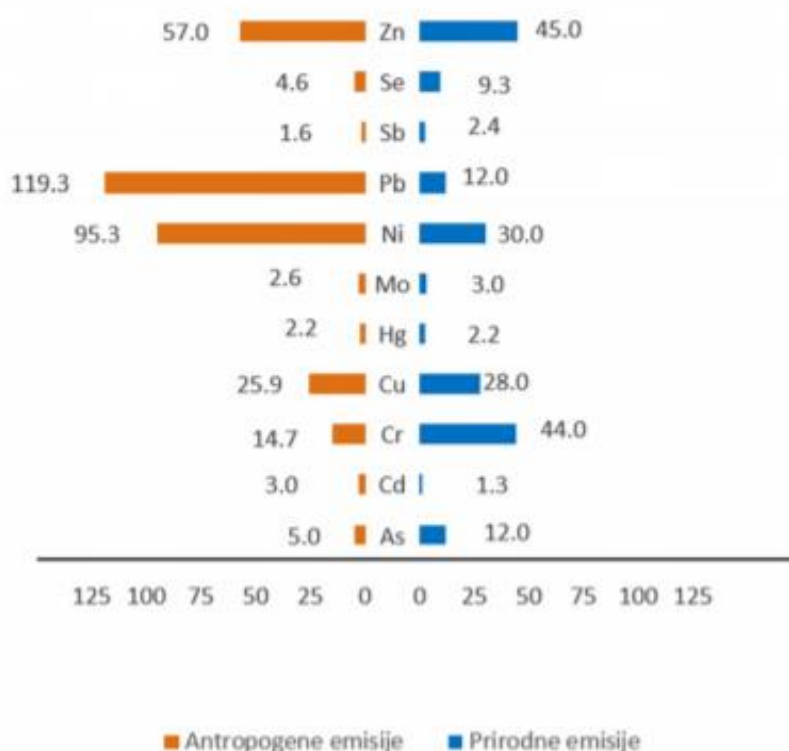
6.1. IZVORI BAKRA U ATMOSFERI

Prirodne emisije onečišćivala su najčešće iz vulkana ili spontanih šumskih požara, dok su antropogene emisije uzrokovane raznim ljudskim aktivnostima. Tablica 2 prikazuje najčešće prirodne izvore metala u atmosferi.

Tablica 2. Globalne emisije metala iz prirodnih izvora [11]

Metal, 10 ³ t/god.	As	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Hg
Atmosferska prašina	2,6	0,2	8,0	27	221	11	3,9	16	19	0,05
Vulkani	3,8	0,8	9,4	15	42	14	3,3	6,9	9,6	1,0
Šumski požari	0,19	0,1	3,8	0,09	23	2,3	1,9	1,8	7,6	0,02
Biogeni izvori	3,86	0,2	3,3	1,11	29,8	0,7	1,7	1,21	8,1	1,4
Morski aerosoli	1,7	0,1	3,6	0,07	0,86	1,3	1,4	3,1	0,4	0,02

Emisije bakra iz antropogenih i prirodnih izvora gotovo su u jednakim količinama, no ipak je nešto veći udio iz prirodnih izvora, kao što prikazuje slika 5.



Slika 5. Usporedba procijenjene antropogene emisije metala u atmosferu s emisijom iz prirodnih izvora (10³ tona) [12]

7. UTJECAJ BAKRA NA LJUDSKO ZDRAVLJE

Bakar se kao terapijsko sredstvo koristi već od 400 pr.Kr. Hipokrat je upotrebljavao bakar za liječenje plućnih bolesti. Godine 1900. otkrivena je jedna vrsta anemija koja ne reagira na liječenje dodatkom željeza, ali 1912. povezana je s poremećenim metabolizmom bakra. Krajem 19. stoljeća otkriveno je da je bakar sastavni dio krvi, a potom je ustanovljena i njegova toksičnost. Bakar je za čovjeka esencijalni biogeni element kojega treba unositi u tijelo, važan je u kombinaciji sa proteinima zbog produkcije enzima koji služe kao katalizatori u mnogim tjelesnim funkcijama.

Opće je poznato da su neki metali (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) potrebni za održavanje života i bitni su sastojci proteina bez kojih su nemoguće fiziološke funkcije, a koriste se i u medicini. Međutim, njihov suvišak ili manjak može u organizmu imati ozbiljne posljedice po žive organizme [13].

Ljudski organizam može sadržavati od 50 do 120 mg bakra, 50 % nalazi se u mišićima i kostima, a 10 % u jetri. U krvi ga ima 0,98 mg/L, a u cerebrospiralnoj tekućini 0,016 mg/L. Koncentracija bakra veća je u jetri, plućima i slezeni novorođenčadi nego kod odraslih. Koncentracija bakra u mozgu raste s godinama. Bakar potiče pravilan rast tijela (razvoj ploda), učinkovito iskorištavanje željeza, poboljšava zdravlje vezivnog tkiva, kose i oči, te je važan je za prevenciju prijevremenih znakova starenja i veću razinu energije. Regulira rad štitnjače, srčani ritam, ublažava simptome artritisa, potiče brže zacjeljivanje rana, povećava proizvodnju crvenih krvnih stanica i smanjuje razinu kolesterola u krvi. Uravnoteženom prehranom dnevno se unosi 1.5 - 3 mg bakra. Primjeri hrane bogatom bakrom su: soja, raž, grah, šljive, banana, kikiriki, kakao, sezam, bademi, grašak, kvasac, sjemenke suncokreta, goveđa jetra, piletina. Količina bakra ne bi trebala prelaziti dnevnu granicu unosa od 10 mg za odrasle žene i 12 mg za odrasle muškarce. Bakar u biljnoj hrani dolazi u obliku slobodnog iona i apsorbira se u želudac, u hrani životinjskog porijekla dolazi vezan na proteine i apsorbira se u formi kelata pomoću enzima gušterače, apsorbira se u količini od 40 - 60 %. Apsorpcija se smanjuje povećanim unosom kadmija i cinka. Veći dio bakra se transportira u formi ceruloplazmina, no može biti vezan i na albumin i amino kiseline. Nakon apsorpcije raspoređuje se u tkiva, ponajviše u jetri i bubrezima te srcu, mozgu i koštanoj srži. U organizme dolazi ili u funkcionalnoj formi ili u formi rezerve. Bakar se iz organizma

izlučuje preko žuči, a samo dio od 0,5 – 3 % putem urina. Gubitak tokom znojenja (koža, kosa) je gotovo zanemariv, iznosi oko 0,34 mg/dan.

Nedostatak ili prevelike količine bakra u organizmu su rijedak slučaj. Kod bolesnika podvrgnutim operativnim zahvatima na crijevima ili kod ljudi koji su na parenteralnoj prehrani (unos svih potrebnih energetske i nutritivnih sastojaka u obliku otopina obogaćenih posebnim sastojcima) može se javiti anemija izazvana manjkom bakra. Simptomi nedostatka bakra su: anemija, smanjena keratinizacija i pigmentacija kose, zaostatak u rastu i metalni poremećaji. Menkesova bolest pojavljuje se kod muške djece s mutiranim X-genom (1 na 50 000). To je bolest nedostatka bakra u jetri i serumu te nedostatak esencijalnih bakrenih proteina, citokrom c-oksidge, lizil oksidge i ceruloplazmina, tipična je pojava ozbiljne retardacije [3].

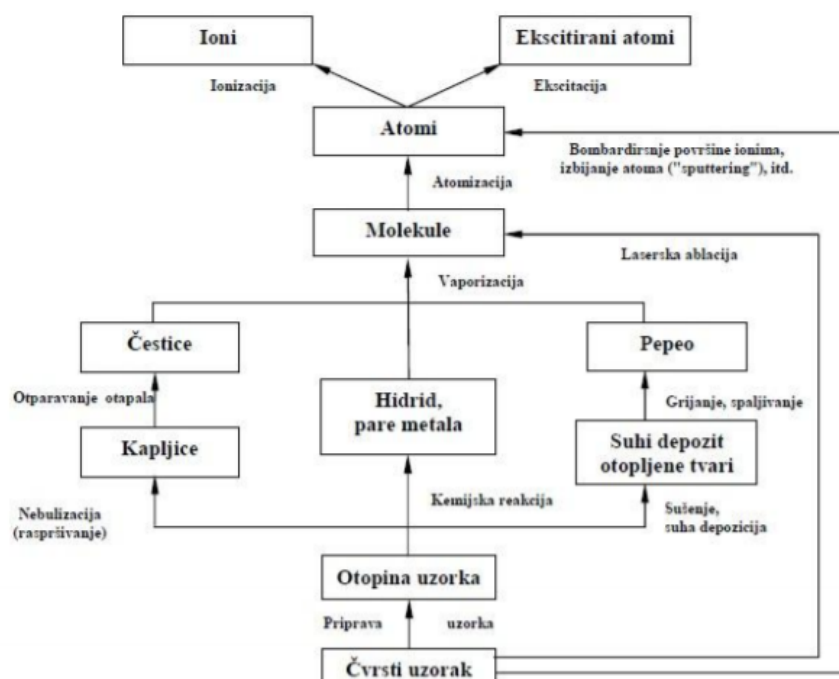
Trovanje bakrom je obično rezultat namjernog trovanja ili otpuštanja bakarnih iona iz posuda za kuhanje ili aparat za dijalizu. Tada dolazi do oštećenja jetre, pojave žutice, konvulzije, hemolize, hipotenzije, kome ili smrti. Neki od simptomi trovanja su: vrtoglavica, povraćanje te bolovi u mišićima i trbuhu. Ioni bakra izazivaju dijareju i povraćanje, čime je znatno smanjena mogućnost trovanja. Wilsonova bolest genetsko je oštećenje koje karakterizira nakupljanje bakra u jetri, mozgu, očima i drugim tkivima te dovodi do teških oštećenja [3]. Inhalacija bakrene prašine i para rezultira iritacijom respiratornog trakta, ulceracijom i perforacijom nazalnog seruma, metalnim ili slatkim okusom i mogućom diskoloracijom kose i kože, simptomi slični groznici.

8. METODE ANALIZE

Bakar kao esencijalni biogeni element uključen je u veliki broj bioloških procesa, kao na primjer imunost i eritropoeza. Svaka promjena koncentracije bakra u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene poteškoće, zbog toga su vrlo važna mjerenja koncentracija bakra, posebice kod ljudi oboljelih od Wilsonove bolesti. Jedna od najčešćih metoda za određivanje koncentracije bakra u uzorcima je atomska apsorpcijska spektrometrija.

8.1. PRIMJENA METODE ANALIZE U UZORCIMA

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je metoda kemijske analize za određivanje koncentracija elemenata u uzorku. Primjenjuje se u različitim područjima kemije, primjerice, u analizi metala u biološkim tekućinama poput krvi i urina, u praćenju onečišćenja okoliša, utvrđivanjem prisutnosti različitih elemenata u zraku, u vodi za piće i drugom. Apsorpcijska atomska spektrometrija najšire je primjenjivana metoda za kvantitativno određivanje metala u tragovima u širokom rasponu tvari. Glavno obilježje ove metode jest atomizacija, tj. postupak u kojem se uzorak isparava i razgrađuje uz nastajanje atomske pare, slika 6. Taj korak u atomskoj spektroskopiji može se ostvariti na više načina: elektrotermičkom atomizacijom, atomizacijom u plamenu, atomizacijom u induktivno spregnutoj plazmi i atomizacijom u plazmi istosmjerne struje.



Slika 6. Shematski prikaz uobičajenih puteva atomizacije uzorka u atomskoj spektroskopiji [14]

Plamena atomizacija temelji se na izgaranju vodene otopine uzorka koja se na početku raspršuje u oblik fine vodene maglice koja se miješa s plinovitim gorivom i oksidansom te uvodi u plamen gdje nastaje atomska para koja pobuđena svjetlom točno određene valne duljine uzrokuje prijelaz atoma metala u pobuđeno stanje [14]. Granica detekcije bakra kod metode plamene atomizacije je 0,45 mg/kg [15].

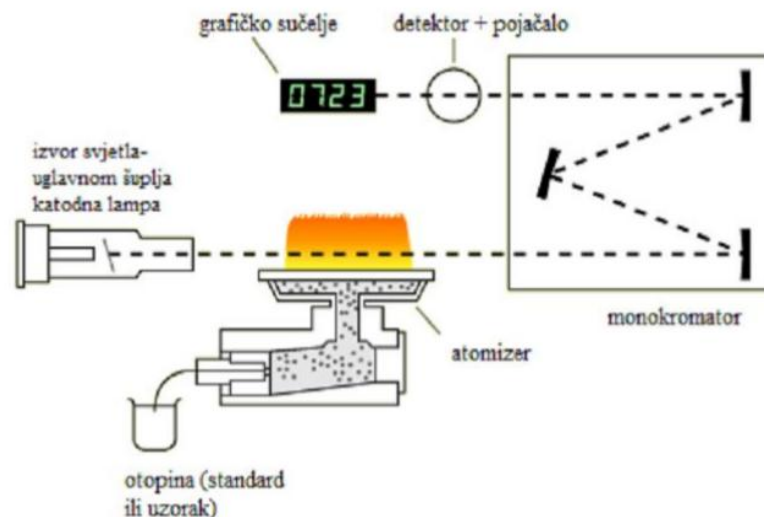
Glavni dijelovi AAS instrumenta su žarulja sa šupljom katodom, generator atomske pare i spektrofotometar.

Žarulja sa šupljom katodom sastoji se od cilindrične katode i volframove anode (prevučene metalom koji se analizira) koje su zataljene u staklenu cijev punjenu inertnim plinom, najčešće argonom, pri tlaku od 100 – 600 kPa. Upotrebom potencijala od 300 V na elektrodama dolazi do ionizacije argona čiji elektroni putuju prema anodi, a kationi prema katodi gdje, uz dovoljno visok potencijal, izbijaju metale s površine u atomski oblak te prelaze u pobuđeno stanje. Vraćanjem u osnovno stanje emitiraju zračenje uske vrpce točno određene valne duljine potrebne za pobuđivanje atoma metala u plamenu te prelaze natrag na površinu katode ili se istalože na stijenke žarulje. Za

svaki analizirani metal potrebno je odrediti specifičnu žarulja sa šupljom katodom prevučenom metalom koji se analizira.

Plameni atomizator laminarnog protoka najčešće je korišten tip plamenika koji je zamijenio plamenik turbulentog protoka. Uzorak se raspršuje protokom oksidansa u aerosol koji se miješa s gorivom i potom nakon prolaska kroz niz zapreka ulazi u plamenik s prorezom čiji plamen je najčešće dugačak 5 – 10 cm. Prednost ovog plamenika je tih plamen uz puno veću duljinu puta što povećava osjetljivost i reproducibilnost mjerenja. Najčešće korišteno gorivo je smjesa acetilena i zraka s temperaturom plamena od 2200 do 2400 °C , prikladna je za mnoge atomske apsorpcijske analize.

Spektrofotometar se sastoji najčešće od fotodetektora i monokromatora za ultraljubičasto i vidljivo područje. Monokromator koji je između detektora i plamena uklanja većinu interferencija. Detektor prima izmjenični signal žarulje i neprekidan, istosmjerni signal plamena te ih prevodi u odgovarajući tip električne struje. Pritom nedomulirane signale nastale plamenom uklanja, a do pojačala i sredstva za očitavanje propušta izmjenični signal izvora, prikaz slika 7.



Slika 7. Princip rada atomske apsorpcijske spektrometrije [16]

Princip metode, koncentracija bakra određuje se mjerenjem apsorbancije uzroka raspršenog u smjesi zraka i oksidansa te izgorenog u plamenu pri čemu dolazi do atomizacije. Nastali atomi izlažu se zračenju valne duljine te se prati promjena intenziteta zračenja.

Prednost analize AAS instrumentom je relativno niska cijena, jednostavnost, učinkovitost, veća osjetljivost od atomske emisijske spektrofotometrije i veća specifičnost u određivanju koncentracije više od 70 metalnih elemenata.

9. FITOREMEDIJACIJA

Kao posljedica industrijskih, poljoprivrednih i drugih djelatnosti širom svijeta, sve je više onečišćenih površina te zagađenih vodotoka. Nagomilavanje onečišćivala u tlu kao što je bakar, smanjuje proizvodni kapacitet ekosustava te tlo počinje predstavljati zdravstveni rizik. Saniranje kontaminiranog tla metodama kao što su iskopavanje i uklanjanje zagađenog tla je često preskupo te primjenjivo samo za manje površine.

Fitoremedijacija je proces koji se temelji na sposobnosti zelenih biljaka da izluče i koncentriraju određene elemente u ekosistemu, najbolji rezultati se postižu kod uklanjanja teških metala. Fitoremedijacijska biljna vrsta mora biti neinvazivna vrsta koju životinje ne jedu. Biljka se izabire prema njenoj sposobnosti izdvajanja toksina iz okoliša, brzini rasta, prilagođenosti na lokalne klimatske prilike, veliku proizvodnju zelene mase, dubini do koje korijen prodire, kompatibilnosti sa vrstom tla koje će se sanirati, jednostavnosti sadnje i održavanja te sposobnosti da upije velike količine vode [17].

Biljne vrste koje su tolerantne na visoke koncentracije toksičnih tvari nazivaju se hiperakumulatorima. Hiperakumulatori imaju sposobnost brzog translociranja elemenata kroz korijen u nadzemni dio biljke, najčešće su male nadzemne biljne mase i sporog rasta, selektirane na akumulaciju određenog metala bez ikakvih promjena uzrokovanih povećanom koncentracijom teških metala te se mogu iskorištavati samo u svojim prirodnim staništima.

Preporučene biljne vrste za fitoremedijaciju bakra su indijska gorušica i suncokret. Indijska gorušica (slika 8) izvorno potječe iz podnožja Himalaje, komercijalno se sadi

u Ujedinjenom Kraljevstvu, Kanadi i SAD-u. Gorušica je naziv za skupinu biljnih vrsta roda *Brassica* i *Sinapis* čije se malo gorušičino sjemenje koristi kao začin.



Slika 8. Indijska gorušica [18]

Prednosti metode fitoremedijacije su značajno niži financijski troškovi, biljke se mogu jednostavno nadgledati i pratiti promjene koncentracija otrovnih tvari, postoji mogućnost "recikliranja" vrijednih metala iz pepela korištenih biljaka, potencijalno je najmanje štetna metoda jer koristi žive organizme (prirodu), a ne kemikalije pa ima najmanji utjecaj na okoliš te biljni materijal koji je upio toksine se može obraditi: sušenjem i paljenjem.

Brzina kojom biljke dekontaminiraju tlo ponekad nije zadovoljavajuća te se pokušavaju pronaći genetski modificirani organizmi koji bi radili brže na uklanjanju onečišćivala iz tla. Uspješnost fitoremedijacije ovisi o dubini na kojoj se korijenje razvija. Što je kontaminant dublje u tlu, duže će trebati korijenu da dopre do njega. Kod fitoremedijacije, ponekad problem predstavlja i neprilagođenost biljne vrste na klimatske uvjete područja u kojem je potrebno saditi. Preživljavanje biljaka ovisi o stupnju onečišćenosti tretiranog tla.

10. ZAKONSKA REGULATIVA

Zakonodavstvom o zaštiti okoliša u Republici Hrvatskoj prihvaća se načelo održivoga razvoja i promiče se svijest o nužnosti prirodnoga i kulturnoga naslijeđa. Hrvatska je 2011. godine kao kandidat za ulazak u Europsku uniju, prihvatila zakonodavstvo koje u području zaštite okoliša obuhvaća oko 570 propisa koje treba sustavno pratiti. Svi propisi službeno su stupili na snagu ulaskom Republike Hrvatske u Europsku uniju, 1. srpnja 2013. godine. Bakar kao jedan od onečišćivala okoliša, svrstan je u brojne pravilnike u svrhu očuvanja zaštite okoliša, ponajviše tla, vode i zraka.

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

Ovim se Pravilnikom utvrđuju tvari koje se smatraju onečišćivačima poljoprivrednog zemljišta, njihove najviše dopuštene količine u tlu, mjere za sprječavanje onečišćenja zemljišta i kontrola onečišćenja zemljišta, s ciljem da se zemljište zaštiti od onečišćenja i degradacije i održi u stanju koje ga čini povoljnim staništem za proizvodnju zdravstveno ispravne hrane, radi zaštite zdravlja ljudi, životinjskog i biljnog svijeta, nesmetanog korištenja, zaštite prirode i okoliša [19].

Onečišćujuće tvari su teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) i potencijalno toksični esencijalni elementi (Zn i Cu), organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja i industrijskih procesa), radionuklidi i patogeni organizmi. Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala i potencijalno onečišćujućih elemenata od maksimalno dopuštenih količina (MDK), izraženo u mg kg⁻¹:

Tablica 3. Maksimalna dopuštena količina teških metala u poljoprivredom zemljištu

mg kg ⁻¹	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0 - 0,5	0 - 40	0 - 60	0,0 - 0,5	0 - 30	0 - 50	0 - 60
Praškasto - ilovasto tlo	0,5 - 0,1	40 - 80	60 - 90	0,5 - 1,0	30 - 50	50 - 100	60 - 150
Glinovito tlo	1,0 - 2,0	80 - 120	90 - 120	1,0 - 1,5	50 - 75	100 - 150	150 - 200

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 87/2017)

Ovom se Uredbom propisuju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, praćenje i vrednovanje emisija, upis podataka o nepokretnim izvorima u kojima se koriste organska otapala ili proizvodi koji sadrže hlapive organske spojeve u registar koji se zove registar hlapivih organskih spojeva (REGVOC), način smanjivanja emisija onečišćujućih tvari u zrak, način i rok dostave izvješća o emisijama Hrvatskoj agenciji za okoliš i prirodu, način obavješćivanja javnosti, način dostave podataka nadležnim tijelima Europske unije te razina dopuštenog prekoračenja graničnih vrijednosti za postojeće izvore, za određeno razdoblje [20].

Granične vrijednosti emisija za praškaste anorganske tvari tj. bakar i njegove spojeve koji pripadaju III razredu štetnosti iznosi 25 g/h. Istom uredbom definiraju se i granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnom plinu postrojenja za spaljivanje i suspaljivanje otpada, uključujući i emisije teških metala i njihovih spojeva u obliku pare i plina, propisane u odnosu prema srednjim vrijednostima u razdobljima ne manjim od 30 minuta i ne većim od osam sati za bakar su 0,5 mg/m³. Granične vrijednosti emisija kod tehnološkog procesa proizvodnje mineralne vune (kamene vune i staklene vune) i keramičkih vlakana su za zbroj masenih koncentracija Cd, As, Co, Ni, Se, Cr (VI), Sb, Pb, Cr (III), V, Cu, Mn i Sn 5 mg/m³.

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

U vodi za piće granična vrijednost ukupnog bakra iznosi 2,0 µg/L. Mjerna nesigurnost je negativni parametar koji opisuje rasipanje vrijednosti veličine koje se na temelju upotrijebljenih podataka pridružuju mjerenoj veličini. Minimalna značajka ispitivanja „mjerna nesigurnost“ za bakar iznosi 20 %. Točnost je mjera sustavne pogreške, tj. razlika između srednje vrijednosti velikog broja opetovanih mjerenja i stvarne vrijednosti, za bakar iznosi 10 % kao i preciznost te granica detekcije. Preciznost je mjera slučajne pogreške i obično se izražava kao standardno odstupanje (unutar serije te između serija) raspona rezultata od srednje vrijednosti. Granica detekcije je ili: trostruka vrijednost standardne devijacije unutar serije prirodnog uzorka koji sadržava nisku

koncentraciju parametra, ili peterostruka vrijednost standardne devijacije slijepe probe (unutar serije) [21].

Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 94/2008)

Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama odnosi se na prikupljanje, odvodnju, pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda iz sustava javne odvodnje (komunalnih otpadnih voda) te pročišćavanje i ispuštanje tehnoloških otpadnih voda iz pojedinih industrija. Cilj Pravilnika je zaštita okoliša i štetnog utjecaja od ispuštanja navedenih otpadnih voda.

Granična vrijednosti bakra koja se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje otpadnih voda iznosi 0,5 mg/L [22].

Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima (NN 91/2018):

Pravilnikom se utvrđuju granične vrijednosti izloženosti (GVI) opasnim tvarima pri radu koje mogu biti prisutne u radnom okolišu ili su rezultat bilo kakve radne aktivnosti ili procesa koji uključuje korištenje kemikalije. Granična vrijednost izloženosti na radu (GVI) je granica od prosjeka vremenski izmjerenih koncentracija (prosječna koncentracija) tvari (plinova, para, aerosola, prašine) u zraku na mjestu rada u zoni disanja radnika u odnosu na određen ciljani period. Smatra se da utvrđena granična vrijednost izloženosti pri temperaturi od 20 °C i tlaku zraka od 1013 mbara prema sadašnjim saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osmosatnom radu, (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje), a izražena je u ml/m³ (ppm), odnosno u mg/m³ ili u broju vlakana /cm³ [23]. Bakar kao dim ima graničnu vrijednost izloženosti 0,2 mg/m³, a za bakar kao prašinu iznosi 1 mg/m³. Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti (KGVI) je ona koncentracija tvari kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji opasne tvari može trajati najviše 15 minuta i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom radnog vremena. Između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje 60 minuta. Vrijednosti kratkotrajne izloženosti se izražavaju u ml/m³ (ppm) ili mg/m³. Kratkotrajna granična vrijednost izloženosti za bakar iznosi 2 mg/m³.

11. ZAKLJUČAK

Bakar se danas zbog svoje široke primjene, smatra jednim od najvažnijih metala. Zbog svojih izuzetnih mehaničkih svojstava, električne vodljivosti i toplinske provodnosti, bakar ima veliku primjenu u metalurgiji. Bakar je nužan i za život, kao esencijalni biogeni element pridonosi radu mnogih fizioloških funkcija u ljudskom organizmu. Najveća opterećenost bakrom u tlu, vodi i vegetaciji je u blizini talionica i proizvodnje bakrenih proizvoda, također je povećana koncentracija u poljoprivrednim zemljištima zbog upotrebe fungicida.

Zbog široke primjenjivosti teških metala, sve više se pridaje značaj njihovog utjecaja na okoliš, iako su u malim koncentracija, ako je prijeđena njihova dozvoljena granična vrijednost, njihov utjecaj može imati jako štetne posljedice. Dokazano je da je bakar manje otrovan od većine teških metala, ali se ipak ubraja u skupinu onečišćivača okoliša. Potrebno je utjecati na smanjenje emitiranja bakra u okoliš, a za sada se regulira zakonodavstvom koji određuje dopuštene koncentracije bakra u svim sastavnicama okoliša. Iako su rijetki slučajevi da bakar u okolišu uzrokuje onečišćenje, u ovom radu smo zaključili da je potrebno motriti i kontrolirati njegovo otpuštanje u okoliš.

12. POPIS LITERATURE

- [1] Bašić, F., Mesić, H., Vihovanec, M. Teške kovine u poljoprivrednom tlu. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva; 1998.
- [2] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija II dio. Zagreb: Školska knjiga; 1991.
- [3] Medić-Šarić, M., Buhač, I., Bradamante, V. Vitamini i minerali. Zagreb: Hoffman – La Roche; 2000.
- [4] Halkopirit. Dostupno na: <https://www.stellar.rs/product/halkopirit-11/> Datum pristupa: 26.07.2019.
- [5] Periodni sustav elemenata, Bakar, Cu. Dostupno na: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html>
Datum pristupa: 26.3.2019.
- [6] Hidrati. Dostupno na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Hidrati>
Datum pristupa: 26.3.2019.
- [7] Springer, O. P., Springer, D., Otrovani modrozeleni planet, Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša. Zagreb: Meridijani; 2008.
- [8] Sofilić, T. Ekotoksikologija. Sisak: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet. 2014.
- [9] Springer, O. P., Ekološki leksikon, Zagreb: Barbate, 2001.
- [10] EkoSpark, Dostupno na:
http://ekospark.com/info/08_voda/uticaj_coveka_na_biosferu/i/thinkbefo
Datum pristupa: 27.03.2019.
- [11] Nriagu, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature. 1989. Str. 47 – 49.

[12] Pacyna J.M. i E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Reviews. 2001. Str. 269 – 298.

[13] Kaštelan-Macan, M., Petrović, M. Analitika okoliša, Zagreb: HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2013.

[14] Suša, I., Uvođenje metode za određivanje bakra u serumu primjenom atomske apsorpcijske spektrofotometrije. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilištu u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu. 2017.

[15] Huremović, J., Badema, B., Muhić-Šarac, T., Selović, A., i Memić, M. Sadržaj teških metala u začinskom bilju s tržišta u Sarajevu. Bosna i Hercegovina:

Prirodno-matematički fakultet; 2013.

[16] Milas, I. Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilištu u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu. 2016.

[17] Fitoremedijacija, Dostupno na: <https://www.agroklub.com/eko-proizvodnja/fitoremedijacija-bilje-spasava-covjecanstvo/14210/>

Datum pristupa: 10.8.2019.

[18] Gorušica, Dostupno na: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Goru%C5%A1ica>

Datum pristupa: 10.8. 2019.

[19] PRAVILNIK O ZAŠTITI POLJOPRIVREDNOG ZEMLJIŠTA OD ONEČIŠĆENJA. Narodne novine. 2009. Broj 71/19. [22.05.2013.]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html

Datum pristupa: 30.4.2019.

[20] UREDBA O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA EMISIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAK IZ NEPOKRETNIH IZVORA. Narodne novine. 2017. Broj: 130/11. [24.08.2017.]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_08_87_2073.html

Datum pristupa: 30.4.2019.

[21] PRAVILNIK O PARAMETRIMA SUKLADNOSTI, METODAMA ANALIZE, MONITORINGU I PLANOVIMA SIGURNOSTI VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU TE NAČINU VOĐENJA REGISTRA PRAVNIH OSOBA KOJE OBAVLJAJU DJELATNOST JAVNE VODOOPSKRBE. Narodne novine. 2015. Broj: 125/17. [07.10.2015]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html

Datum pristupa: 30.4.2019.

[22] PRAVILNIK O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA OPASNIH I DRUGIH TVARI U OTPADNIM VODAMA. Narodne novine. 2013. Broj 40/99. [28.06.2013.]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_08_94_2963.html,

Datum pristupa: 30.4.2019.

[23] PRAVILNIK O GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA IZLOŽENOSTI OPASNIM TVARIMA PRI RADU I O BIOLOŠKIM GRANIČNIM VRIJEDNOSTIMA. Narodne novine. 2017. Broj: 71/14. [01.02.2017.]

Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_01_13_300.html

Datum pristupa: 30.4.2019.

13. POPIS SLIKA

Slika 1. Halkopirit

Slika 2. Modra galica

Slika 3. Izvori metala u okolišu

Slika 4. Izvori onečišćenja podzemnih voda

Slika 5. Usporedba procijenjene antropogene emisije metala u atmosferu s emisijom iz prirodnih izvora

Slika 6. Shematski prikaz uobičajenih puteva atomizacije uzorka u atomskoj spektroskopiji

Slika 7. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra

Slika 8. Indijska gorušica

14. POPIS TABLICA

Tablica 1. Fungicidi u vinogradarstvu

Tablica 2. Globalne emisije metala iz prirodnih izvora

Tablica 3. Maksimalna dopuštena količina teških metala u poljoprivredom zemljištu