

Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu

Sanja Mudrovčić*, mentorica doc. dr. dr. sc. Iva Rezić**

*Studentica dodiplomskog studija na Tekstilno tehnološkom fakultetu (e-mail: sanjainwonderland@gmail.com)

** Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb 10000.
e-mail: iva.rezic@ttf.hr

Sažetak:

Ovaj rad govori o metalima koji se nalaze na tekstilnim materijalima i o njihovom utjecaju na zdravlje ljudi i okoliš. Po tematici se može podijeliti u tri dijela. Prvi dio govori općenito o metalima i njihovom utjecaju na ljude i okoliš, te o najčešćim izvorima metalnih iona na tekstilnom materijalu. Nadalje, prikazane su maksimalno dopuštene koncentracije metalnih iona prema standardima koji su preporučeni za tekstilne materijale. Drugi dio obuhvaća detaljan opis svih metala s kojima se susrećemo u ekotoksikologiji i čije su vrijednosti ograničene prema različitim eko standardima, propisima i zakonima. Treći dio rada dotiče se novijih spoznaja vezanih uz područje ekotoksikologije, kao što su pojam specijacije metalnih iona te njihova uloga u nanotehnologiji.

Ključne riječi: toksičnost metalnih iona, tekstil, specijacija, nanotehnologija

1. UVOD

Nagli razvoj industrije, poljoprivrede, tehnike i znanosti, te težnja za što kvalitetnijim načinom života, doveo je do trajne opasnosti od onečišćenja okoliša. Izvori koji onečišćuju okolinu su različiti kao i njihove količine i mogućnosti uklanjanja. Stoga se u svijetu, a i u nas, sve više pažnje posvećuje zaštiti okoliša, štetnosti pojedinih tvari na zdravlje i život čovjeka i njihov utjecaj na cjelokupan eko sustav koji nas okružuje. Posebna pažnja prvenstveno je usmjerena prema industriji. Stoga je industrija suočena s nizom zakona koji ju prisiljavaju na promjenu stava prema zaštiti okoliša. Tim zakonima podliježe i tekstilna industrija. Proizvodnja tekstila iznimno je složena te uključuje mnoštvo najrazličitijih mehaničkih i fizikalno-kemijskih procesa, često vrlo zahtjevnih u pogledu energije, vode i kemikalija, kako u odnosu na okoliš, tako i na djelatnike u procesima proizvodnje. Brojni istraživački instituti diljem svijeta danas se bave primijenjenom tekstilnom ekologijom, rezultat čega su i brojna, ekološki pogodnija rješenja u proizvodnji tekstila. Tekstilna industrija smatra se jednim od najvećih potrošača vode ali i najvećih zagađivača okoliša zbog sastava i količine otpadnih voda. Otpadne vode tekstilne i kožarske industrije vrlo je teško okarakterizirati zbog različitih vrsta i porijekla sirovine i njihovih mješavina, kao i zbog različitih osnovnih tipova procesa obrade. Takve otpadne vode imaju širok raspon pH vrijednosti, povišene su temperature, obojene su i zamućene, velikog su organskog opterećenja i sadrže različite vrste zagađivala od kojih su najčešća bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli, teški metali i slično. Neka od tih sredstava mogu utjecati na zdravlje ljudi koji su s njima u izravnom kontaktu (perspiracija, trenje, gutanje, ekstrakcija u slini, itd.) ili s gotovim tekstilnim proizvodima koji su bili obrađivani tim sredstvima (bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli, metalni ioni i slično). Također, onečišćuju okoliš ispuštanjem otpadnih voda ili neprikladnim zbrinjavanjem uporabljene proizvoda. Važna skupina štetnih tvari su i metalni ioni. S obzirom na važnost zaštite okoliša i dokazanog štetnog djelovanja, ukazala se potreba za kontinuiranim praćenjem sadržaja metalnih iona, ne samo u procesnim i otpadnim vodama, već i u pomoćnim sredstvima te na tekstilnim materijalima i gotovim proizvodima (odjeća, odjeća za bebe, igračke od tekstila, dekorativni materijali, kućni tekstil, odjeća za sport i slobodno vrijeme, itd.). Upravo zbog relativno velike količine upotrijebljenih metalnih iona u tekstilnoj i kožarskoj industriji te zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš, neophodno je otpadne vode opterećene metalima adekvatno pročistiti.

Za potrošače tekstila, težište ekološkog zanimanja ipak je na pitanjima moguće štetnosti tekstilnog proizvoda na ljudsko zdravlje tj. na tzv. humanoj ekologiji. [1] Kad se govori o humanoj tekstilnoj ekologiji, prvenstveno treba imati na umu potencijalnu štetnost tekstilnog proizvoda na čovjeka u uvjetima uobičajene primjene. Jasno je da je u prvom planu težnja da gotovi proizvod nema nikakav štetan utjecaj na zdravlje, tj. da bude pouzdan s humano-ekološkog gledišta. [1]

2. METALI I NJIHOV UTJECAJ NA Ljudsko ZDRAVLJE I OKOLIŠ

Metali su predmet zanimanja mnogih istraživača raznih znanstvenih disciplina. Razlog tome je njihova prisutnost u cjelokupnom ekološkom sustavu, ali i nepoznanica u načinu njihova djelovanja na živi svijet. Metali su kemijski elementi različite relativne gustoće, koja nije izravno povezana s njihovim štetnim djelovanjem (toksičnošću). U periodnom sustavu elemenata, njih 65 ima svojstva metala (poput visoke toplinske vodljivosti, visoke gustoće i kovnosti). Metali prolaze biokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u pojedinim dijelovima ekološkog sustava. U atmosferi se zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u svježoj vodi mjesecima i godinama, u Zemljinoj kori stotinama godina, u oceanima na tisuće godina, a u morskim sedimentima i do 108 godina. Svaki od toksičnih metala i polumetala koji se pojavljuje u prirodi ima svoj specifični biokemijski ciklus, čime je određeno njegovo kruženje u prirodi od atmosfere i hidrosfere do geosfere i biosfere. Ovisno o vrsti i kemijskim svojstvima pojedinog elementa, postoje različitosti u njegovoj pokretljivosti u okolišu i toksičnom djelovanju na biljke, životinje i čovjeka. Premda i pojedine anorganske vrste imaju različite kemijske značajke, najveće se razlike postižu stvaranjem metal-ugljik veze, odnosno tvorbom organometalnih spojeva. [2] S obzirom na potrebe ljudskog organizma, metali se klasificiraju na esencijalne koji su neophodni za metaboličke procese u ljudskom organizmu, a samim time i za zdravlje čovjeka, te na neesencijalne tj. na one koji nisu potrebni za život. Premda su svi metali u određenoj količini toksični za ljudski organizam, oni metali koji su esencijalni za zdravlje čovjeka potrebni su za normalno fiziološko funkcioniranje organizma. Primjeri esencijalnih metala su kobalt koji je sastavni dio vitamina B12, bakar kao sastavnica nekih enzima, željezo kao dio hema, dok su magnezij, mangan i molibden kofaktori niza enzimatskih reakcija. Neesencijalni metali nemaju korisnu ulogu u biološkom pogledu i većina njih (živa, olovo, kadmij, berilij) je već u malim količinama toksična. [3]

2.1. Pojam "Teški metali"

Teški metali su metali čija je gustoća veća od 5g/cm^3 . Zagađenje uzrokovano teškim metalima danas je svjetski fenomen. Među brojnim teškim metalima, olovo, živa, kadmij, arsen, krom, cink i bakar zahtijevaju najveću pozornost, iako su zadnja tri metala esencijalni nutrijenti u životinjskoj i ljudskoj prehrani. Navedeni metali se naširoko koriste u industriji, naročito u obradi ili pozlaćivanju metala te u proizvodnji baterija i elektronike. Isto tako se koriste i u proizvodnji nakita, pigmenta za boje, glazura za keramiku, tinta, bojila, guma, plastike, pesticida te čak i u medicini. Ovi metali dopijevaju u okoliš gdje god se proizvode, koriste i na kraju odlaze. Teški metali su vrlo toksični zato što su u obliku iona ili u obliku spojeva topivi u vodi te se tako vrlo lako mogu apsorbirati u živim organizmima. Nakon apsorpcije, ti metali mogu se vezati na vitalne stanične komponente poput strukturnih proteina, enzima i nukleinskih kiselina, i ometati njihov rad. Kao što je prikazano u tablici 1, neki od ovih metala mogu u ljudima izazvati ozbiljne fiziološke i zdravstvene posljedice čak i kada su prisutni u izrazito malim količinama. [4]

Tablica 1: Grane industrije koje emitiraju teške metale:

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokemije	+	+	-	+	+	-	+	+
Proizvodnja klora	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

Teški metali mogu u obliku finih čestica prašine dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrjeđuju i talože kao teško topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Kada se adsorpcijski kapacitet sedimenata iscrpi, raste koncentracija metalnih iona u vodi. Kruženje teških metala u prirodi veoma ovisi o promjenama kojima ovi metali podliježu. Toksičnost teških metala osobito se pojačava kroz postupak keliranja i stvaranja sulfida s biološki aktivnim tvarima, naročito enzimima. Ovo je postupak koji se naziva biometilacija. Osobitu toksičnost pokazuju metaloorganski spojevi žive, olova, kroma i selena. Povišena koncentracija teških metala može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitih organa. Najčešći primjeri su različite vrste alergija, a u žena smetnje u funkciji žutog tijela jajnika (*corpus luteum*) koje priprema sluznicu maternice za implantaciju oplodnog jajašca. Pretpostavlja se da teški metali također utječu na metabolizam cinka, pri čemu izazivaju njegov manjak. Manjak cinka može izazvati smetnje u funkciji hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa, što se može negativno odraziti na plodnost. [5] Uočena opasnost od prekomjerne emisije teških metala ubrzala je donošenje Protokola o teškim metalima u okviru LRTAP¹ konvencije. Protokolu je pristupila i Hrvatska u lipnju 1999. godine na sastanku ministara zaštite okoliša u Aarhusu. Protokolom se propisuju temeljne obveze zemalja potpisnica u pogledu emisija olova, kadmija, žive i njihovih proizvoda. [3]

¹ Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka

2.2 Izvori metalnih iona na tekstilnom materijalu

Metalni ioni koje svakodnevno susrećemo mogu značajno ugroziti zdravlje čovjeka. Primjerice, metali u obliku finih čestica prašine dospijevaju u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu, pa je pojam "ekoloških" bolesti sve češće prisutan u našem svakodnevnom životu. Nadalje, pojava raznih oblika alergija pobuđuje sumnju da su metali i ostala zagađivala jedan od uzroka njihovih pojava. [6] Ioni metala neophodni su za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, ali u većim količinama dokazano je njihovo toksično djelovanje. Njihovo štetno djelovanje uglavnom se očituje lokalnom nadražuju, a najčešće se zapaža na koži, sluzokoži nosa, ustima, ždrijelu te na dišnim i probavnim organima. Dužim izlaganjem dolazi do oštećenja unutarnjih organa, oštećenja živčanog sustava i sl. [7] Osim pozitivnih karakteristika, u određenim koncentracijama karakterističnim za svaki metalni ion, ioni metala mogu imati vrlo negativne učinke na procese obrade i dorade te na kvalitetu gotovog tekstilnog proizvoda. Također imaju i štetno djelovanje na čovjeka, a opasni su i za okoliš kada se ispuštaju u vodotokove. Metalni ion kao što su željezo i bakar kataliziraju raspad vodikovog peroksida u procesima bijeljenja što dovodi do oštećenja vlakana ili pak tekstilnog materijala, a time i do velikih gubitaka u tekstilnoj industriji. U većim koncentracijama uzrokuju požucenje proizvoda od denima i nejednolična obojenja, gase fluorescenciju optičkih bijelila što za posljedicu ima smanjen stupanj bjeline tekstilnih materijala obrađenih optičkim bjelilima. [8] Zbog svog štetnog djelovanja, a i gubitka koji mogu nastati u njihovoj prisutnosti, dozvoljene granice koncentracije teških metala na tekstilnim materijalima i odjeći strogo su definirane. Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji su različiti. Metali koji se najčešće susreću na tekstilnom materijalu, a neizbježan su pratilac svakog tekstilnog oplemenjivanja, su: željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, olovo, kadmij, arsen, nikal i krom. Oni mogu doći na materijal na različite načine (pomoću tehničkih kemikalija, sirovina, bojila, vode, oštećenih uređaja, itd.). Ioni metala su uvijek prisutni u samoj biljci (pamuk, lan, juta, konoplja), a mogu dospjeti i na prirodno vlakno i tijekom uzgoja biljke ili pak uzgojem ovce (vuna). Tragovi olova i kadmija i ostalih teških metala također se nalaze u biljkama uslijed sposobnosti iona teških metala da se akumuliraju. S obzirom da je čovjek u neprekidnom kontaktu s tekstilom, doneseni su posebni propisi o dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći, koji određuju maksimalnu dopuštenu količinu pojedinih metala (ali i ostalih štetnih tvari) na tekstilnim materijalima (Öko Tex Standard 100). Općenito se štetne tvari koji su zaostale na tekstilnom materijalu nakon procesa oplemenjivanja unose u organizam kroz kožu, resorpcijom (apsorpcijom) tijekom upotrebe. Primarno se djelovanje očituje na samoj koži (kao iritansa ili alergena) iako je mnogo značajnije djelovanje na druge organe do kojih toksična tvar dospijeva prodiranjem u krvotok. Metalni ioni se redovito upotrebljavaju u mnogim procesima tekstilne industrije, posebice u postupcima bojadisanja s ciljem poboljšanja mokrih postojanosti (obrada Cu solima ili K-bikromat) te oplemenjivanja i njege tekstila, čime se znatno poboljšavaju svojstva vlakana ili gotovog tekstilnog proizvoda. U postupcima bojadisanja glavni izvori teških metala su metalo-kompleksna bojila kod kojih je ion metala (Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Fe) sastavni dio molekule bojila. Ioni metala često se koriste i kao oksidacijska sredstva za močilska ili sumporna bojila (K- i Na-bikromat) ili nakon bojadisanja direktnim bojilima. Koriste se i kao metalni katalizatori za umrežavanje smola u procesima proizvodnje umjetnih vlakana (Sb, Sn, Zn, Cu), te za kondenzaciju smola (Zn i Al). Nadalje se koriste u obliku organometalnih spojeva u svrhu vrlo efikasne higijenske obrade tekstila, zatim za otežavanje prirodne svile ili za poboljšanje nekih svojstava poput čvrstoće. U nekim procesima oplemenjivanja također se koriste za dobivanje vodoodbojnih svojstava, pri obradi protiv gorenja tekstila, pri obradi protiv mikroorganizama, za metaliziranje itd. [9] Tehničke kemikalije, koje se upotrebljavaju u tehnološkim procesima, često sobom unose male količine metala u postupke obrade. Izvori onečišćenja mogu biti i cijevi, uređaji i aparati ili neadekvatno pripremljena procesna voda. Primijećen je veći afinitet vunenog materijala prema metalnim ionima u odnosu na pamuk. To se može povezati s kemijskim sastavom i morfološkom strukturom vunenog vlakna. Vuneno vlakno ima izrazito visoku voluminoznost a time i veliku sposobnost sorpcije. Pretpostavlja se da se najveći dio iona metala ionski izmjenjuje na slobodnim karboksilnim i hidroksilnim skupinama, iako je moguće i koordinativno vezanje na slobodne amino skupine. Zbog tog efekta mogu i niske koncentracije metalnih iona izazvati oštećenja vlakna gdje dolazi do postepenog gomilanja iona metala, pa se dostižu količine koje izazivaju negativne efekte. [6]

Tablica 2: Štetni učinci metala s tekstilnih materijala na različite biološke sustave [10]

Metali	As	Cd	Pb	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
Nervni sustav	+	+	+	+		+	+		
Kardiovaskularni		+	+	+					
Probavni	+	+	+	+	+	+	+		+
Endokrini	+		+	+					
Imunosni			+	+	+			+	
Bubreg		+	+		+				
Jetra	+						+		
Pluća	+	+		+	+		+		
Krv	+		+			+			+
Koža	+		+	+	+			+	

2.3. Maksimalno dopuštene koncentracije metalnih iona

Izvori toksičnih metalnih iona su prije svega metalokompleksna bojila. Teški metali sastavni su dio kromofora, djela molekule bojila koji je odgovoran za obojenje. Moguće ih je odrediti tek nakon potpunog otapanja, ekstrakcijom, u eluatu. Teški metali mogu se ekstrahirati i umjetnom kiselom otopinom znoja, a njihov sadržaj u ekstraktu određuje se spektrometrijskim metodama. Tekstilni materijal mora ispunjavati opće i specijalne uvjete, a odobrenja daju isključivo ÖKO-TEX instituti.

Tablica 3: Granične vrijednosti teških metala propisane različitim eko standardima [10]

Teški metali mg/g	EKO - STANDARDI				
	Öko Tex	EPG	Eco-tex	TOX PROOF	M.S.T.
Sb	-	-	-	0,2	-
As	0,2-1,0	0,01	0,01	0,2	-
Cd	0,1	0,005	0,005	0,1	-
Cr	1,0-2,0	0,1	0,1	1,0	0,5
Cr	0,0	-	0,0	0,0	0,1
Co	1,0-4,0	0,2	0,2	1,0	-
Cu	25-50	3,0	3,0	20,0	0,5
Pb	0,2-1,0	0,04	0,04	0,8	-
Hg	0,02	0,001	0,001	0,02	-
Ni	1,0-4-0	0,2	0,2	1,0	0,5
n	-	5,0	3,0	20,0	2,0

2.3.1. Öko - Tex Standard 100

Öko-Tex je kratica za “Međunarodno udruženje za istraživanje i ispitivanje na području tekstilne ekologije”. Udruženje su 1992. godine osnovali Austrijski tekstilni istraživački institut i njemački Istraživački institut Hohenstein. Svrha udruživanja je bila je stvaranje jezgre međunarodne organizacije za razvoj i objedinjavanje kriterija ekološke pouzdanosti tekstilija i metoda ispitivanja, kako bi se dobila što objektivnija ekološka oznaka provjerljive vjerodostojnosti.

Za ocjenu humano-ekoloških svojstava tekstilnih materijala i proizvoda, Öko-Tex je utvrdio relevantne karakteristike i maksimalne dozvoljene količine štetnih tvari u okviru tehničke dokumentacije ekološke oznake, tzv. Öko -Tex Standard 100. Taj se standard primjenjuje za tekstilne i kožne proizvode svih stupnjeva prerade. Primjenom propisanih metoda ispituju se specificirane karakteristike na tekstilu, odnosno na tekstilnim proizvodima pa ukoliko su ispunjeni traženi zahtjevi, na tekstil se stavlja oznaka ”Pouzdana tekstilija – štetne tvari ispitane prema Öko -Tex Standardu 100”. [12].

Granične vrijednosti koncentracija teških metala razlikuju se prema klasi proizvoda. Naročito se pozornost posvećuje odjeći za djecu, pa su i vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za dječju odjeću vrlo niske (Tablica 4).

Tablica 4: Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) određenih metala za dječju i ostalu odjeću prema Öko-tex Standardu [6]

Metal	MDK za dječju odjeću (mg/kg)	MDK u izravnom kontaktu s kožom (mg/kg)	MDK u neizravnom kontaktu s kožom (mg/kg)	MDK za dekorativni materijal (mg/kg)
Cu	25,0	50,0	50,0	50,0
Cu	1,0	4,0	4,0	4,0
Ni	1,0	4,0	4,0	4,0
Cr	1,0	2,0	2,0	2,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	0,2	1,0	1,0	1,0

Iz prethodne je tablice vidljivo da su zahtjevi ekoloških standarda vrlo strogi. O strogosti tih standarda najbolje govori usporedba s maksimalno dozvoljenim koncentracijama tragova teških metala u vodi za piće (tablica 5.).

Tablica 5: Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih metala u vodi za piće [6]

Metal	MDK (mg/L)	Metal	MDK (mg/L)
Cu	2,000	Cd	0,005
Cr	0,050	Pb	0,010
Co	-	As	0,010
Ni	0,020		

2.4. Metali čije su granične vrijednosti propisane različitim eko standardima

2.4.1 Antimon

Antimon je srebrno sivi polumetal (metaloide), po fizikalno - kemijskim i toksičnim svojstvima sličan arsenu. U prirodi se nalazi u elementarnom stanju, ali mnogo češće dolazi u spojevima: sulfidima, oksidima i metalima – antimonidima. Najraširenija ruda s antimonom je stibnit ili antimonit (Sb_2S_3). Antimon dolazi u tri osnovne čvrste modifikacije: obični sivi ili "metalni", žuti ili "nemetalni" te eksplozivni antimon. Za praktičnu primjenu rabe se legure antimona s olovom za proizvodnju akumulatorskih ploča, olovnog lima, tvrdog olova, olovnih metaka, granata itd. Antimonovo bjelilo (Sb_2O_3) – upotrebljava se kao boja za izradu emajla, antimonovo crvenilo (Sb_2S_3) kao crveni pigment, a antimonov pentasulfid (Sb_2S_5), tzv. zlatni sumpor, za bojenje guma u crvenu boju. Već u prapovijesti su antimon koristili za spravljanje lijekova. Koristio se kao sredstvo za povraćanje ("*Calices vomitoru*"). No, u 15. stoljeću je zabranjen jer je dokazana njegova otrovnost. Antimonovi organski spojevi još se i danas koriste kao sredstvo za povraćanje i antiparazitsko sredstvo. Različito je toksično djelovanje trovalentnog od petero-valentnog antimona. U pravilu su otrovniji trovalentni spojevi. Treba spomenuti da antimon nema poznatu funkciju u tijelu čovjeka. Dakle, ksenobiotik je. Najotrovniji antimonov spoj koji je nazočan u radnoj sredini i okolišu je antimonovodik (SbH_3), bezbojni plin koji je po otrovnosti sličan arsenu (AsH_3). Jak hemolitički otrov je stibin. Antimon i njegovi spojevi u neznatnim se količinama nalaze u proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla koje koristimo u svakodnevnoj prehrani. Kako se antimon slabo resorbira iz probavila, nema posebne opasnosti. Antimonom su najugroženiji radnici u talionicama i izradi proizvoda koji sadrže antimon i njegove spojeve. [13]. Premda je nekadašnja široka primjena prestala zbog njegove otrovnosti, još se uvijek dodaje u PVC jer sprečava gorenje. Upravo je zbog toga u 1990-im godinama bio okrivljen za iznenadnu smrt dojenčadi. Po toj pretpostavci antimon se djelovanjem gljivica u madracima pretvarao u topivi stibin (SbH_3), a djeca su umirala zbog udisanja tih para. Okrivljene su gljivice, *Scopulariopsis brevicaulis*, a pokazalo se da su u laboratorijskim uvjetima sposobne pretvarati antimon u metilni stibin. Naknadno je ovo potvrđeno rezultatima ispitivanja tkiva žrtava iznenadne smrti, koja su sadržavala veću količinu antimona od očekivane. [14]

2.4.2 Arsen

Arsen je element dušikove skupine. U prirodi dolazi slobodan, ali se u spojevima najčešće pojavljuje u obliku sulfida (arsenopirit – $FeAsS$, auripigment – As_2S_3 i realgar – As_2S_2). [13] Arsenovi se spojevi obično klasificiraju prema njihovoj kemijskoj građi u trovalentne i peterovalentne, na anorganske i organske. Arsen s kisikom, klorom, i sumporom stvara vrlo toksične anorganske spojeve, a s ugljikom i vodikom organske spojeve koji su manje toksični od anorganskih. Uporaba arsena poznata je još iz Aristotelova doba, kada su se arsenovi spojevi upotrebljavali kao crvene i žute boje nazvane realgar i auripigment. Rimljani i Grci poznavali su terapijska svojstva, a "bijeli arsen" ili arsenov trioksid u srednjem vijeku upotrebljavao se kao najčešći otrov. Stoljećima se koristio za suzbijanje miševa. Prvi slučajevi otrovanja opisani su 1729. godine, poznati pod nazivom "talionička šuga", a u 19. stoljeću širenjem primjene arseničkih pigmenata, (poglavito zelene boje bakrenih arsenita), broj otrovanja je naglo porastao. Iako arsen nije esencijalni element, zbog svoje velike proširenosti u prirodi se neprestano unosi u vrlo malim količinama u tijelo pa se može čak smatrati "normalnim" sastojkom tijela. Oko 4/5 od količine arsena koja se apsorbira, pohranjuje se i naširoko distribuira u tkiva uključujući jetru, kosti, kožu, nokte i kosu, gdje se može naći i još nekoliko mjeseci nakon prestanka izlučivanja iz organizma. Toksikološka važnost arsenovih spojeva ovisi i određena je agregatnim stanjem. Među najvažnije krute arsenove spojeve ubraja se bijeli arsenov trioksid (As_2O_3), koji se pojavljuje u obliku transparentnih kristala ili bijeloga praška, a služi kao tvar za dobijanje gotovo svih drugih arsenovih spojeva. Ta tvar rabi se u industriji pesticida, herbicida, konzervans je za kožu, krzno i drvo, služi za čišćenje stakla od zelenkaste boje zelenog oksida, za sivo bojenje mjedi (mesing). Drugi važan kruti arsenov spoj je ortoarsenska kiselina ($H_2AsO_4 \times 2H_2O$) te natrijev arsenit (Na_2HAsO_3). Otrovanje može prouzročiti i prašina natrijeva arsenita. Tekući arsenovi spojevi izrađuju se gotovo samo u industriji bojnih otrova. Među plinovitim arseničkim spojevima najpoznatiji je arsenovodik ili arsin (AsH_3) zbog kojeg je nastao velik broj otrovanja u kemijskim laboratorijima, industriji dječjih igračaka, metalurgiji, pri ekstrakciji zlata te u proizvodnji arseničkih pesticida. Zbog svoje široke primjene, arsen i njegovi spojevi vrlo su velika toksikološka opasnost za ekosustav. Od anorganskih spojeva arsena upotrebljavaju se natrijev i kalijev arsenit. Oni su ektoantiparazitici za goveda i ovce (koriste se u obliku kupke), te bakreni arsenit i acetoarsenit (često korišteni kao vrlo popularni pigment za tapete - pariško zelenilo). To su ujedno i najopasniji spojevi za životinje. U zaštiti bilja, kao herbicidi, poglavito kao defolijanti i u zaštiti drva, primjenjuju se natrijev i kalijev arsenat, te olovni i kalcijev arsenat. Bakreni arsenit i acetoarsenit upotrebljavaju se kao insekticidi za tretiranje mrava, te kao rodenticide. Arsenička kiselina koja se primjenjivala

kao totalni herbicid, u vodi prelazi u arsenov trioksid i arsen – stoga može biti uzrokom otrovanja ljudi koji piju takvu vodu. Metilarsenska i dimetilarsenska kiselina upotrebljavaju se kao defolijanti na plantažama voća i pamuka. U industriji se arsenovi spojevi primjenjuju u proizvodnji stakla, boja, i to kao pigmenti ili fungicidi za tekstil i kožu. [2]

2.4.3 Kadmij

Kadmij je mekana, hlapljiva, srebrnasto-bijela kovina koja u prirodi dolazi kao primjesa olovu (galenit), cinku (sfalerit) i bakru, a rjeđe kao samostalna ruda grinokit i otavit. U kopnenim vodama prirodno dolazi u koncentracijama oko 1 mg/L, u morskoj vodi oko 0,3 mg/L. U zraku kadmija ima oko 0,002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Veće koncentracije od 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u zraku zabilježene su u okolišu tvornica koje rabe kadmij, cink i olovo. Tijekom prošlog stoljeća proizvodnja, potrošnja i emisija kadmija u biosferu dramatično su porasle. Porastom proizvodnje obojenih kovina (cink, bakar i olovo) i nekih slitina (kadmij-nikal, kadmij-zlato, kadmij-srebro) došlo je do povećanja kadmija ne samo u okolišu nego i u biosferi. Kadmij se rabi za različite potrebe. Služi za izradu elektroda u novoj generaciji suhih akumulatora i baterija (Ni-Cd). Kadmijev sulfid (CdS) se koristi kao pigment za žutu tiskarsku boju. Kadmijev jodid (CdI_2) i kadmijev bromid (CdBr_2) se upotrebljavaju u fotografiji slično solima srebra. Kristali kadmijeva sulfida, selenida i tehrida rabe se u elektronici zbog dobrih fotoelektričnih svojstava. Koristi se i u nuklearnim reaktorima kao apsorber neutrona ili kao prevlaka na grafitu. Zbog otrovnosti kadmija njegova je upotreba bitno reducirana. Značajni su izvori kadmija pri izgaranju ugljena, nafte, drveta, spaljivanju otpada, izgaranju benzina, trošenju automobilskih guma, primjeni mineralnih gnojiva itd. Značaj kadmija u ekotoksikologiji raste zbog njegovog visokog stupnja otrovnosti i nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima. Njegovo poluvrijeme eliminacije je dugo, i do 20 godina, a kao posljedica se javlja kumulacija u biološkim sustavima, vodi, tlu, bilju, životinjama i zraku. U okolišu je kadmij pretežno vezan uz tlo, vrlo je pokretan pa ulazi u bilje, a preko kopnenog bilja i gljiva i u kopnene hranidbene nizove i mreže. U bilju ga najviše ima u korijenu i lišću (salata, krumpir, rajčica, mrkva). Kadmij se iz tla akumulira i u lišću duhana cigareta. Zbog toga su pušači znatno izloženi kadmiju od nepušača. Gljive imaju najveći potencijal nakupljanja kadmija pa su izmjerene koncentracije i do 185 mg/kg suhe tvari. U vodenom ekosustavu kadmij uglavnom u topljivom obliku ulazi u vodeno bilje, ali i preko mekušaca koji ga mogu koncentrirati i do 30000 puta. Kadmij smanjuje valivost jaja, uzrokuje deformaciju na ličinkama te usporava rast riba i drugih vodenih organizama. [13]

2.4.4 Krom

Krom je jedan od manje zastupljenih elemenata u Zemljinoj kori (0,03 %), a dolazi kao željezo-krom-oksidna ruda kromit ($\text{FeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$) i olovna ruda – PbCr_2O_4 . Koristi se u proizvodnji legura i nehrđajućeg čelika, za antikorozivnu boju, za avioindustriju, u drvnoj industriji, za štavljenje kože, kod prerade krzna, kože i vune te za pripremanje boje i kromata.

U svojim spojevima krom postoji u više oksidacijskih stanja: od dvovalentnog do šesterovalentnog. Poznati su sljedeći ioni kroma karakterističnih obojenja [17]: o modar Cr^{2+} , o zelen Cr^{3+} , o zelen $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, o žut CrO_4^{2-} te o narančast $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. U otopinama, krom se pojavljuje u trovalentnom i šesterovalentnom obliku. Cr(VI) je toksičan zbog visokog stupnja oksidacije, te lako ulazi u biološke membrane. Zbog toga se ovaj oblik kroma smatra kancerogenim. Zbog toga što je krom(VI) toksičan, kancerogen i mutagen za žive organizme, oštećuje jetru, uzrokuje upalu pluća, iritaciju kože i nastanak čira, potrebno ga je odstraniti iz otpadnih voda prije nego dođe do njegova ispuštanja u vodeni sustav. S druge strane, trovalentni krom, Cr(III), je 300 puta manje toksičan od kroma(VI). On je ključan nutrijent za mnoge životinjske i biljne vrste, no i on može uzrokovati alergijske reakcije na kožu, te može biti kancerogen.

Veliki problem za ekologe predstavlja činjenica da Cr(III) vrlo lako prelazi u Cr(VI) pod djelovanjem raznih okolišnih čimbenika. Krom se nalazi u više oksidacijskih stanja u prirodnim vodama, ali su Cr(III) i Cr(VI) tehnički najvažnija. Cr(III) je mnogo stabilniji, te tvori stabilne komplekse i važan je nutrijent za ljude. U ljudskom metabolizmu otkriven je kao dio tzv. "glukoza-tolerans faktora", što je spoj koji je potreban za održavanje normalne koncentracije glukoze u krvi i rad inzulina. Krom kao dio ovog kompleksa djeluje sinergistički s inzulinom kako bi omogućio primanje glukoze i njen ulazak u stanicu. [6]

Krom (III)

Trovalentni oblik kroma nema toksično djelovanje na ljudski organizam. Najnovija ispitivanja su pokazala da trovalentni krom uzrokuje povećanje efikasnosti inzulina. Time trovalentni krom postaje vrlo važan nutrijent, jer inzulin kontrolira vrlo važne metaboličke procese tj. metabolizam glukoze. Ujedno regulira apsorpciju i iskorištenje masnih kiselina i amino kiselina. Predstavnik ovog stupnja oksidacije kroma je ljubičasti hidratizirani $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ od kojega se odvodi mnogo kromovih spojeva. Svi se ti spojevi odlikuju velikom stabilnošću.

Poznato je i mnogo kompleksnih spojeva, koji s kromom(III) tvore stabilne komplekse. Hidroksid ion s kromom (III) taloži zelenkasto sivi talog $\text{Cr}(\text{OH})_3$, koji je topljiv u kiselinama i u lužinama (amfoternost). Trovalentni ion kroma tvori i stabilne komplekse sa etilendiaminotetraoctenom kiselinom EDTA ($\text{pK}_1 = 24$). Oksidativna sredstva oksidiraju krom (III) u lužnatim otopinama.

Tablica 6: U tablici su prikazani neki teško topljivi spojevi kroma i njihove konstante produkata topljivosti. [6]

Teško topljivi spojevi kroma	pK_{pt}
$Cr(OH)_3$	30,2
$CrAsO_4$	20,1
$CrPO_4$	22,6

Krom (VI)

Za razliku od trovalentnog kroma, njegov šesterovalentni oblik vrlo je toksičan. Nažalost, upravo se taj oblik najčešće susreće u tekstilnoj industriji. Krom je sastavni dio nekih bojila (npr. metalokompleksna, reaktivna) i sudionik je u reakcijama s kromnim bojama. Zbog svoje toksičnosti i vrlo složenog kemijskog ponašanja, krom ima dokazano štetno djelovanje koje se očituje u pojavi kontaktnog dermatitisa, iritaciji sluznice oka, perforaciji nosnog septuma, bronhijalnoj astmi, karcinomu bronhija te oštećenjima jetre i bubrega. Stoga se krom nastoji sve manje upotrebljavati u procesima oplemenjivanja i bojadisanja odnosno, njegovi se spojevi nastoje se izbjegavati. Šesterovalentni krom je najčešće prisutan u spojevima kao što su kromat (CrO_4)²⁻ ili dikromat (Cr_2O_7)²⁻ ioni. Kromat ion je žute boje i tetraedarske strukture. U kiselom mediju žuta boja otopine kromata mijenja se u narančastu zbog stvaranja dikromat iona. [6]

2.4.5 Kobalt

Kobalt je srebrnobijeli metal koji je rijedak u Zemljinoj kori- maseni udio mu iznosi samo 0,001 %. Uglavnom se javlja u obliku arsenida i sulfida. Kobaltne rude su rijetke i češće nalazimo kobalt kao pratilac ruda bakra i nikla. Najčešći kobaltovi spojevi su kobaltov oksid – Co_2O_3 i kobaltov klorid – $CoCl_2$. Kobalt ima višestruku namjenu: za proizvodnju legura, kao dodatak čeliku, za dobivanje emajla, stakla, glazura i boja. Radioaktivni izotop kobalta (Co^{60}) u leguri s niklom koristi se kao tzv. kobaltna bomba za liječenje tumora dojke. U prirodi su glavni izvori onečišćenja kobaltom rudnici i različiti oblici prerade. U atmosferu se podiže prašina koja se zatim taloži u tlo i vode. Iz tla i vode se kobalt ugrađuje u biljke kroz korijenje. Putem hrane ulazi i u animalne sustave. U metabolizmu sisavaca kobalt ima važnu ulogu. On je esencijalni biogeni oligoelement. Važan je sastojak vitamina B_{12} i sudjeluje u sazrijevanju eritrocita. Čovjek unosi hranom u tijelo na dan do 1,8 mg kobalta, a potrebno mu je samo 0,0002 mg. Tegobe prouzročene manjkom kobalta stoga su rijetke. Trovanje kobaltom je donekle ograničeno na profesionalnu izloženost. Kod čovjeka se znakovi akutnog trovanja opažaju (ovisno o mjestu ulaska u tijelo) kod koncentracija od 500 mg. Kod inhalacijskog unosa kobalt oštećuje pluća, nastaju edem, fibroza i alveolitis. U pokusima sa životinjama kobaltne soli uzrokuju epileptične napadaje, ali to djelovanje još nije dokazano kod čovjeka. [13] U povijesti se kobalt koristio kao izvor modre boje za bojanje stakla i keramike. Upotrijebljeni materijal se nazivao smalta, a dobivao se pečenjem smaltita s različitim količinama pijeska, čime se stvarao kobaltni silikat. Ako se dodavao pijesak i kalij dobivao se kalijev kobaltni silikat. Dobiveni materijal se zatim usitnjavao do finog praha. Venecijanski staklari su ga rado koristili za izradu skupocjenog modrog stakla po kojem su bili poznati. Manje vrijedna smalta prodavala se kao plavilo za rublje, a u nekim dijelovima svijeta još se uvijek koristi za izbjeljivanje bijele odjeće. [14]

2.4.6 Bakar

Bakar je obojeni, crveni, sjajni metal koji ima široku primjenu u industriji i kućanstvu. Spade u teške metale, kao olovo i cink. Može biti jednovalentan i dvovalentan, koji je postojaniji. Provodi električnu struju i toplinu, rabi se u proizvodnji legura, u električnoj industriji, u proizvodnji plinovodnih i vodovodnih cijevi, u industriji boja, u zaštiti sjemena, zaštiti vinove loze, nalazi se u insekticidima, fungicidima, algicidima i dr. Esencijalni je metal u organizmu čovjeka (kao i u životinja i biljaka), napose u krvi i krvotvornim organizmima, potreban za stvaranje hemoglobina i za funkciju oksidativnih enzima. [3] U prirodi se nalazi kao elementaran ili u obliku minerala. Poznato je više od 240 minerala bakra, a najviše ga ima u sulfidnim, oksidnim i karbonatnim rudama. Bakar i njegovi spojevi imaju široku primjenu u elektrotehnici, kemijskoj, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji te u proizvodnji papira i stakla. Iako je dokazano da je bakar manje toksičan od većine teških metala te nije utvrđen kumulativni učinak kroz hranidbeni lanac, bakar se ubraja u skupinu od 16 kovina za koje je utvrđeno da su štetni za organizme. Zato je nužno pažljivo motriti i kontrolirati njegovo otpuštanje u okoliš. [13]

2.4.7 Olovo

Olovo je uz živu i kadmij teška kovina izrazito otrovnih svojstava. To je mekan metal plavičasto-sive boje. Na svježem prerezu potamni srebrnastobijeli trag zbog stvaranja sloja oksida. Iz rastaljenog olova ishlapljuju i daleko ispod vrelišta znatne količine otrovnih para. Glavna ruda za dobivanje olova je olovni sjajnik (galenit, PbS). Olovo se rabilo već 4000 godina prije Krista i jedan je od metala koji su najranije bili poznati. Njegova koncentracija, naročito u gradovima industrijski razvijenih zemalja, prelazi granice biološke podnošljivosti, a toksičnim djelovanjem izloženo je cjelokupno stanovništvo. Pri uobičajenom sadržaju olova u zraku (0,02 do 0,04 mg/m^3) čovjek na dan udahne ukupno oko 0,2 do 0,3 mg olova. U kopnenim vodama za piće nalazimo oko 0,01 mg/L olovnih spojeva, a u morskoj vodi oko 0,003 mg/L . Glavni izvor onečišćenja olovom su ispušni plinovi motornih vozila. Donedavno je u jednoj litri običnog benzina bilo od 0,5 do 1,1 g tetraetil olova koje se dodavalo u

gorivo kao antidetonacijsko sredstvo. Izgaranjem 10 litara takvog benzina oslobađalo se oko 2 do 3 grama elementarnog olova u okoliš, pa se olovo desetljećima taložilo u tlu. Uvođenjem bezolovnog benzina prošlog desetljeća emisija novih količina iz ispušnih plinova prometala bitno je smanjena. U gradovima se smanjila koncentracija olova u zraku i krvi gradskog stanovništva. Godine 1978. u litri krvi građana bilo je 0,0125 mg Pb, a do 2005. godine te su vrijednosti pet puta smanjene (na vrijednosti manje od 0,0025 mg Pb). Visok sadržaj olova dugo je bio i u različitim bojilima. Žuti pigment je sadržavao olovni molibdat, kromat i antimonat, bijeli pigment olovni bromat i sulfat, a crveni pigment olovni tetraoksid. Sadržaj olovnih spojeva bio je u pojedinim bojama i do 50% ukupne mase. Stoga su obojene stranice novina i časopisa imale znatno više olova (do 4000 mg/L) nego crno bijele stranice (od 8 -260 mg/L). Spaljivanje starog papira s olovnim bojama ono ponovno završava u okolišu i kruži biosferom. U razvijenim zemljama, uporaba takvih boja je zabranjena. Posebni izvori onečišćenja olovom su rudnici i topionice olova, zatim proizvodnja akumulatora i baterija, proizvodnja plastičnih masa, neki herbicidi starije generacije na bazi olovnog arsenata, termoelektrane, itd. U svakodnevnom životu možemo olovo naći kao primjesu u glazurama i bojama za izradu keramičkih posuda, kao primjesu amalgama, u vodovodnim instalacijama, kao sačmu i streljiva, zaštitu od X-zraka, a desetljećima se koristilo za izradu tiskarskih slova, pesticida itd. Zbog otrovnosti se olovo više ne koristi, pa ni za izradu tuba za paste za zube, posuđa, pribora za jelo, slavine za bačve s pivom i igračke. Brojni olovni oksidi i halogenidi koji se koriste u svakodnevnom životu, također su izrazito otrovni: olovni oksid koji se miješa s crvenim fosforom rabi se za plohe za paljenje šibica, olovni acetat kao detonator, a olovno kristalno staklo kao smjesa silikata, kalija i olova jer jako lomi svjetlost. Olovo koje je u vodotocima i jezerima, najvećim se dijelom taloži u mulju. Kako se muljem često gnoje oranice, u tlo se unosi olovo akumulirano iz vode u mulju. Uz prisutno olovo, u mulju često ima i ostalih teških metalakadmija i žive. [13]

2.4.8 Živa

Živa je srebrno-bijeli metal koji je tekući na sobnoj temperature, s visokim tlakom isparavanja od 0.002 mm Hg. U okolišu se nalazi u elementarnom obliku te u različitim anorganskim i organskim spojevima. Živa se u minimalnim količinama nalazi u prirodnim vodama. Podzemne vode sadrže do 0,07 µg/L, površinske vode do 17 mg/L, a morska voda do 2 mg/L žive. Jedan od izvora kontaminacije okoliša živom je proizvodnja žive iz živine rude cinober (HgS) i metacinober (meta Hgs) te iz livingstonita (HgSb₄S₈), pri čemu oko 3 posto žive ispari u obliku živinih spojeva ili razgradivih soli. Nošena zrakom poput pare ili raspršenja (aerosola), živa se taloži u tlu i površinskim vodotokovima. U vodi se može pretvoriti i u organske oblike kao što je metilživa (HgCH₃) postupkom metilizacije žive. Metilživa je glavni oblik žive u okolišu i glavni oblik koji se nakuplja u životinjskom i ljudskom organizmu. Ulazi u hranidbene nizove i kruži biosferom. S vodenih površina i tla isparava se u atmosferu i ponovo taloži u vodi i tlu. Veći dio se taloži u mulju. Takav mulj je toksičan kao sredstvo za gnojidbu tla i uzgoj voća i povrća. Okoliš živom onečišćuju industrije koje primjenjuju tehnološki postupak elektrolize. Najveći korisnik žive, a to čini oko 30% ukupne potrošnje u industriji, jest industrija za potrošnju natrijeva hidroksida (NaOH), odnosno za proizvodnju klor (Cl) elektrolizom morske vode. Potencijalni izvori onečišćenja živom su velike termoelektrane gdje živa nastaje izgaranjem velikih količina ugljena koji sadrži tragove žive. Prije su izvori onečišćenja bili pesticidi na osnovi organskih alkilnih spojeva žive. U novije vrijeme, te su skupine pesticida zbog svoje jake toksičnosti zabranjene za uporabu. U industriji papira rabi se fenilživa acetat kao fungicid, pri čemu od 5 do 20 % tog živina spoja završi u otpadnim vodama. Ostatak ostaje u papiru, ali se spaljivanjem papira otpušta u atmosferu. Živa se nadalje upotrebljava kao katalizator i u proizvodnji acetaldehida i vinilklorida. Elementarna živa pojavljuje se u sastavu dima kod spaljivanja fosilnih goriva i komunalnog otpada. I drugi živini spojevi su otrovni, primjerice živin klorid (HgCl₂), koji se koristi za konzerviranje drveta i anatomskih preparata, živin sulfid (HgS) (crvena boja cinober), živin oksid (HgO) koji je otrovni premaz za oplata brodova. Živin nitrat (HgNO₃) upotrebljava se u obradbi krzna, za obradu zečje, kuničje i dabrove dlake, te pri izradbi šešira. Zbog osobitih fizikalnih i kemijskih svojstava živa se desetljećima rabila za različite kontrolne i mjerne instrumente, rasvjetna tijela i električne naprave, u baterijama, u industriji boja, slikarstvu, stomatologiji, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, fotografiji, kožarskoj i gumarskoj industriji i drugo. Zbog svoje otrovnosti više se ne koristi za te namjene. U akvatičnoj sredini veći dio žive u anaerobnim, a napose u aerobnim uvjetima prelazi u metilni oblik metilživu (Hg-CH₃). To je visoko topljivi spoj u mastima, visoko postojan, a u posebnim uvjetima i hlapljiv. Osim toga je toksičniji od ostalih organskih spojeva žive. Ti spojevi skladište se u tkivima organizama i dalje prenose u biološkim hranidbenim nizovima. [13]. Elementarna živa i njeni anorganski i organski spojevi otrovni su za životinje i čovjeka. Do danas je opisano nekoliko tisuća otrovanja živom. Najveća i najpoznatija su ona u okolicu Barija, te u Zaljevu Minamata i Niigata u Japanu do kojih je došlo zbog ispuštanja žive iz tvornice s klor-alkilnim pogonom. Najmasovnije trovanje dogodilo se u Iraku 1972. godine, gdje se otrovalo 6350 osoba, od čega je 459 umrlo. Otrovanje je nastalo preko kruha pripremljenog od žitarica tretiranih metil-živom kao fungicidom. Otrovnost žive i njezinih spojeva poznata je tisućama godina. Otrovnost za čovjeka ovisi o količini, valentnosti i anionskom sastavu, topljivosti i raspodjeli u organizmu. Najveća opasnost za organizam čovjeka je isparavanje elementarne žive (u rudnicima) koje nastaje prirodnom oksidacijom živina sulfide ili pri destilacijskom prženju žive. Sama činjenica da je metalna živa pri sobnoj temperaturi tekućina koja isparava, čini je otrovnijom od bilo kojeg drugog toksičnog metala. Živa se u vrlo sitnim kapljicama miješa s prašinom i tako prodire u razne porozne materijale: crjepove, cigle, drvo, pri čemu prašina sprječava skupljanje žive u veće kapi. Tako se održava velika površina koja se isparava u dodiru sa zrakom. [2]

2.4.9 Nikal

Nikal je srebrno-sjajni metal. Lako se kuje, izvlači u žicu i polira. U Zemljinoj kori ima ga 0,016 % i to u nalazištima sulfidne rude, a zajedno sa željezom čini Zemljinu jezgru. Koristi se za površinsku zaštitu drugih metala galvanizacijom, u proizvodnji stakla, keramike, baterija, cementa, boja itd. Ovaj se metal nalazi u zraku, vodi i tlu. Spoj nikal karbonil – Ni(CO)₄ bezbojna je tekućina koja na zraku lako isparava, a u reakciji s oksidansima se lako raspada u soli nikla i ugljikov monoksid (CO), koji su veoma toksični. Ni-karbonil prolazi kroz pluća te uzrokuje teške respiratorne smetnje koje postepeno napreduju i dovode do smrti gušenjem. Svrstava se u vrlo otrovne industrijske plinove. [13]. Profesionalna alergija na nikal uglavnom je poznata kao ekcem galvanizera. Metal se obično pri kromiranju galvanizacijom najprije poniklava, a u postrojenjima gdje se to provodi opažena je pojava nikalne svrbeži. Neprofesionalna alergija na nikal bila je do nedavno u stalnom je porastu, te je dosegla prisutnost of 22% kod ženske te 16% kod muške populacije. Razlog tome je velik broj raznih predmeta od nikla koji se nalaze u općoj upotrebi, poput ukrasnih predmeta, narukvica, ogrlica, naušnica, ukosnica, broševa, metalnih dijelova rublja te metalnih dijelova remenja. Pri trajnom ili ponovnom kontaktu s takvim predmetom može se razviti kontaktni dermatitis ili “dermatitis od kopče”. Na mjestu kontakta s metalom nastaje kožni alergijski dermatitis. Upravo zbog tih razloga, prema najnovijim zakonskim propisima kojima moraju udovoljiti predmeti opće uporabe u prometu, propisan je obavezan nadzor takvih predmeta na otpuštanje nikla u model otopinu. Kao jedna od modelnih umjetnih otopina znoja može se koristiti otopina pripremljena od 4,2 g NaHCO₃, 0,5 g NaCl, 0,2 g K₂CO₃ i 30 mg NaNO₂ otopljenih u 1 L destilirane vode. Tako pripremljenoj otopini pH vrijednost mora iznositi 9. Postoje modelne otopine i nižih pH vrijednosti, sličnog kemijskog sastava. Predmeti opće uporabe koji sadržavaju nikal, a tijekom primjene su u neposrednom i dužem dodiru s kožom, ne smiju otpuštati nikal u količini većoj od 0,5 µg/ cm²/ tjedan prema Europskoj direktivi. [2] Zahvaljujući tom propisu, pojava kontaktnog alergijskog dermatitisa je od nedavno u padu.

2.4.10 Cink

Divalentni cink (Zn²⁺) jedan je od esencijalnih biogenih elemenata i ima važnu ulogu u optimalnim koncentracijama u živim organizmima. On je sastavni dio ili aktivator u više od stotinu enzima. U mišićju ga od ukupne količine ima 65 %, u kostima 20%, krvnoj plazmi 6 %, eritrocitima 3 % i na drugim mjestima u tijelu 3 %. Cink u prirodi dolazi kao ruda cinkov sjajnik ili sfalerit, tj. cinkov sulfid (ZnS), cinkov silikat (ZnSiO₄) i cinkov oksid (ZnO). Cink je vrlo čest u kombinaciji s drugim rudama. [13]. Cink služi kao protukorozivno sredstvo, za galvanizaciju željeza ili čelika, zaštitni materijal za pocinčavanje. S obojenim metalima stvara legure (tombak, alpak, lumen bronca, bijeli mjed). Također se upotrebljava u proizvodnji boja, primjerice cinkova bjelila (ZnO), litopona (ZnS i BaSO₄) i Rimanova zelenila (ZnO i CoO). Rabi se u industriji kozmetičkih proizvoda, poglavito dezodoransa; služi u proizvodnji sapuna, upotrebljava se u industriji papira, u zaštiti drveća te elektrogalvanizaciji. Poznati su cinkovi spojevi cinkov oksid (ZnO) – koji se upotrebljava kao pigment i pri vulkanizaciji gume, cinkov klorid (ZnCl₂) – koji služi kao sredstvo za zaštitu drveta, te cinkov hidroksid (Zn(OH)₂), cinkov sulfid (ZnS) i cinkov sulfat (ZnSO₄). Organski spojevi cinka upotrebljavaju se kao fungicidi, antibiotici i lubrikanti. Iako je primjena cinka u industriji višenamjenska, taj metal ne onečišćuje okoliš. Međutim, rude koje sadržavaju cink redovito su onečišćene kadmijem, manganom i olovom, stoga su onečišćenja okoliša i otrovanja u okolici talionica vrlo složena i kompleksna. Otrovnost cinkovih spojeva ovisi o kemijskoj prirodi spoja, što određuje stupanj topljivosti u vodi, odnosno stupanj resorpcije iz probavnog sustava, pa su soli netopljive u vodi, praktički i netoksične. Trovanje cinkom je rijetkost. Za to bi bila potrebna izloženost vrlo velikim količinama cinkovih spojeva. No akutno trovanje parama cinkova oksida opisano je kao ljevačka groznica (simptomni su vrlo slični simptomima gripe). Incident otrovanja cinkom zabilježen je i u ljudi nakon pijenja vode i osvježavajućih bezalkoholnih pića koja su sadržavala cink u količini od 1000 do 2500 mg/l. [2]

3. SPECIJACIJA

Pojam specijacija označava skupinu analitičkih metoda koje koristimo u identifikaciji i/ili mjerenju sadržaja jedne ili više individualnih kemijskih specija u uzorku. Stoga se jedino specijacijskom analizom rezultati moći pokazati da li u uzorku tekstilnog materijala ima više toksičnih metalnih iona (primjerice kroma(VI)) od manje štetnih (primjerice kroma(III)). Pri tome je kemijska specija pojavni oblik elementa kojeg određuje izotopni sastav, elektronsko ili oksidacijsko stanje i/ili kompleksna ili molekulska struktura. Primjerice, kao kemijske specije razlikujemo krom(III) od kroma(VI), arsen(III) od arsena(V), organski od anorganskog arsena i sl. [19]. Kemijska specijacija metala može utjecati na njegovu toksičnost putem:

- Adsorpcije (ako je metal čvrsto vezan za neapsorptivni material, ne može direktno prodrijeti u krvotok organizama)
- Distribucije (transport unutar organizma na tkiva na koja ima toksičan efekt, npr. prijelaz na crijevne sluznice ili krvno-moždane barijere)
- Biotransformacije (akumulacija, bio-modifikacija, detoksikacija u- i izlučivanje iz- tkiva) [16]

Kao primjer važnosti specijacijske analize može se ilustrirati na elementarnom arsenu koji se često uzima kao sinonim za otrov, a specijacijskom analizom razlikuju se arsenovi spojevi koji su prisutni u vodi i hrani (riži, ribama i ostalim morskim plodovima), te je pokazano da nisu štetni po zdravlje ljudi (Tablica 7).

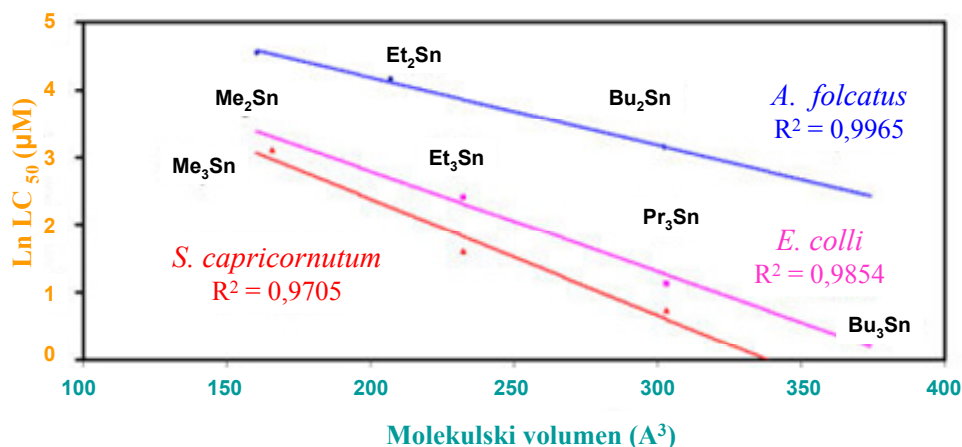
Tablica 7: Letalne doze arsenovih spojeva

Kemijske vrste	LD ₅₀ (mg/kg)
Arsenit (As(III))	14
Arsenat (As(V))	20
Arsin (AsH ₃)	3
Monometilarsonska kiselina (MMA)	700 - 1800
Dimetilarsonska kiselina(DMA)	700 - 2600
Arsenokolin	> 10000
Arsenobetain	> 10000

LD₅₀ je koncentracija koja dovodi do smrti 50% populacije štakora.

Budući da su fizikalne, kemijske i biološke osobine kemijske tvari ovisne prvenstveno o svojoj molekularnoj strukturi, a ne o jednom od svojih elementarnih sastojaka, tako kod svakog elementa varira i njegova toksičnost.

Kao primjer, na Slici 1 je grafički prikazana toksičnost organskih spojeva kositra na pojedine vrste mikroorganizama [16].



Slika 1: Toksičnost različitih specija kositra na primjeru tri različita mikroorganizma

Toksičnost elemenata u tragovima ovisi o njihovoj specijaciji i koncentraciju ne samo u kvantitativnom pogledu već i u kvalitativnom. Primjeri razlika u toksičnosti raznih specijacija metalnih iona su slijedeći:

- Cr (III) se smatra da je neophodan, a Cr (VI) da je kancerogen
- Anorganski spojevi As (III) su kancerogeni, dok je arsenobetain netoksičan
- Anorganski spojevi kositra su esencijalni za biljke i životinje a tributil kositra (TBT) je endokrini disruptor

4. TOKSIČNOST METALA U OBLIKU NANO-ČESTICA

Primjena nanočestica u tekstilnoj industriji danas je izrazito česta. Različite nanočestice se različitim postupcima dodaju u vlakna ili na površinu tekstilnog predmeta. Izabrane nanočestice se dodaju kao baktericidna sredstva, sredstva za samočišćenje, sredstva za zaštitu od UV zračenja, sredstva za zaštitu od prokišnjavanja itd. Metali i njihovi oksidi mogu se koristiti u obliku nanočestica koji obuhvaćaju veliki dio rapidno rastućeg nanotehnološkog tržišta. Nanočestice se proizvode iz brojnih metala, uključujući zlato, srebro, bakar, nikal, kobalt, cink, titan i dr.. Upravo se ovakve pojedine nanočestice naširoko upotrebljavaju za baktericidne svrhe, te za filtraciju zraka i tekućina. Nanočestice srebra su se do sada uspješno koristile u proizvodnji odjeće otporne na mrlje i mirise. Kako topljivi oblici ovih metala mogu biti štetni i za okoliš i na ljudsko zdravlje, može se pretpostaviti da bi i nanočestični oblici mogli pokazivati znatne toksikološke učinke. Iako postoje propisi koji ograničavaju korištenje otopljenih metala, još uvijek nije potpuno jasno da li su one prikladne i za nanočestice tih metala koje bi mogle uzrokovati kvantitativnu ili mehanički različitu toksičnost.

Nažalost, danas nam je dostupno izrazito malo podataka o štetnim učincima nanočestica na zdravlje ljudi. Poznato je da se nanočestice sasvim drugačije ponašaju nego čvrste tvari većih dimenzija (od mikrometra na više). Činjenica je da nanočestice

zbog svojih vrlo malih dimenzija slobodno mogu prodirati kroz tjelesne barijere i stanične membrane - jer su manje promjerom od brojnih normalnih sastojaka našeg organizma (npr. hemoglobina). Toksikolozi još uvijek nemaju standardizirane metode ispitivanja opasnih svojstava nanočestica, a nanotehnologija napreduje divovskim koracima plasirajući na tržište stalno nove i nove proizvode. Nemamo mnogo dokaza da nanočestice izazivaju štetne učinke, ali mnogi se boje budućnosti zbog moguće sveopće kontaminacije takvim materijalima. Imamo izrazito negativna iskustva uzrokovana našim neznanjem i nepoznavanjem svojstava često korištenih korisnih stvari. Spomenimo tek azbest koji se nekontrolirano koristio jer njegova kancerogenost nije bila poznata. Rak se javljao s odgodom od 20 ili 30 godina nakon prvog izlaganja takvim vlaknima, prije nego što su toksikolozi dokazali karcinogena svojstva azbestnih vlakana. Na počecima širokog korištenja azbesta prije nekih stotinjak godina nitko nije ni pomišljao da bi moglo biti štetnih učinaka tog tako inertnog materijala. To iskustvo plaši mnoge stručnjake, posebno sada, u trenutku dramatičnog porasta korištenja nanočestica svih mogućih vrsta na svakom mogućem mjestu, od kozmetike do građevinarstva ili medicine.

Primjer korištenja nanočestica u tekstilnoj industriji obrada je dresova sportaša različitim nanočesticama metala ili njihovih netopljivih oksida, no vrlo je kompleksno pitanje koliko su tako obrađeni odjevni predmeti opasni za zdravlje. Kako bi se ilustrirala kompleksnost toksikoloških učinaka metalnih nanočestica koje su prisutne na tekstilnim materijalima na ljudsko zdravlje, može se promotriti pitanje štetnosti sportskih dresova koji su njima tretirani. Sportski *brandovi* često se hvale visokotehnološkim sustavima prozračivanja koji prema njihovim tvrdnjama pomiču granice brzog sušenja i dobrog disanja kože, čime opravdavaju visoke cijene dresova. Ovih su se dana u nekim sredstvima javnog priopćavanja pojavili tekstovi u kojima se piše o opasnim dresovima nekih nogometnih momčadi na Euru. Prema nalazima BEUC-a (The European Consumer Organisation), organizacije koja predstavlja nacionalna društva za zaštitu potrošača u EU, postoje zabrinjavajuće i često ilegalne količine kemikalija u službenim reprezentativnim dresovima koje izrađuju poznate marke poput Nikea, Adidasa i Pume. Olovo je pronađeno u dresovima šest reprezentacija: Španjolske, Njemačke, Ukrajine, Rusije, Francuske i Italije. U dresovima Španjolske i Njemačke koncentracija olova premašila je dozvoljenu granicu postavljenu za proizvode za djecu. Portugalski i nizozemski dresovi uz to sadrže i nikal.

Međutim, mora se spomenuti da je apsorpcija olova preko kože ograničena (obično manja od 1 %), iako količina koju se potencijalno može apsorbirati ovim putem ovisi o fizikalnim karakteristikama olova (tj. radi li se o organskom ili anorganskom olovu), te o integritetu kože. Iako se organski olovni spojevi (poput recimo tetraetil olova) mogu apsorbirati putem kože, apsorpcija anorganskog olova obično je minimalna. Ipak, ukoliko se govori o nanočesticama olova, za očekivati je da će njegova apsorpcija biti znatno veća. Nikal se pak relativno dobro apsorbira putem kože, čak i u slučaju kada se ne radi o nanočesticama nikla, već o niklovom ionu. No, na sreću ljudska su tijela evoluirala mehanizme za metabolizam manjih količina ovog metala. Većina nikla iz krvotoka otklanja se u bubrezima i izlučuje iz tijela putem urina. Ipak, najčešći zdravstveni problemi vezani uz nikal su alergijske reakcije prilikom čestog rukovanja proizvodima koji ga sadrže. Oko 10 % populacije ima genetsku predispoziciju na kontaktni dermatitis zbog nikla. Prisutnost znoja bi čak mogla pogoršati reakciju, jer osim što uzrokuje koroziju metalnih predmeta, znoj omogućuje i lakšu apsorpciju metalnih iona preko kožne barijere. Kad se jednom apsorbira, nikal se može vezati s nekim od proteina u organizmu. Imunološki sustav ne prepoznaje takav nikal-proteinski kompleks što može dovesti do imunološke reakcije. Iako je kožni osip na mjestu dodira najčešća posljedica takvih reakcija, postoje zabilježeni slučajevi napadaja astme prilikom jačih akutnih izlaganja. [15]. Najčešće se na tekstilnim materijalima danas koriste nanočestice srebra. Iako mnogi proizvođači tvrde kako takvi proizvodi nisu štetni za ljudsko zdravlje, tek će se s vremenom pokazati koliko su oni danas u pravu.

5. ZAKLJUČAK

Metalni ioni prisutni u većim količinama na tekstilnim materijalima mogu često ugroziti zdravlje, pa i život čovjeka, a mogu dovesti i do nekontroliranih reakcija u cijelom nizu tehnoloških procesa. Oni se u tehnološki proces unose tehničkim kemikalijama, vodom, putem oštećenih uređaja, a i sami prirodni materijali (pamuk, lan, konoplja) mogu tijekom rasta akumulirati u svoje vlakno određene količine metalnih iona. Isto tako se u vuni mogu naći mikrokoličine pojedinih metalnih iona. Nažalost, već vrlo male količine metalnih iona mogu biti izrazito toksične i kancerogene.

Stoga se velika pozornost danas posvećuje problemu metalnih iona koji su prisutni na tekstilnim materijalima. Propisane su najviše dozvoljene granice koncentracija teških metala koji mogu biti prisutni u prehrambenim proizvodima, vodi za piće, hrani, odjeći i obući te u industrijskim pogonima i postrojenjima. Budući da je čovjek u neprekidnom kontaktu s odjećom, doneseni su posebni propisi i zakoni koji određuju maksimalnu dozvoljenu količinu pojedinih teških metala na tekstilnim materijalima koji se tokom uporabe mogu ekstrahirati s tekstilnog materijala te doći u direktan kontakt s ljudskom kožom.

Nažalost danas još uvijek ne postoje propisi i standardi koji bi ograničavali uporabu metalnih nanočestica, a nisu još uvijek niti razvijene analitičke metode koje bi mogle pouzdano i točno određivati prisutne kemijske specije pojedinih metala na tekstilu, iako o pojedinoj speciji ponajviše ovisi štetnost tekstilnog proizvoda.

6. LITERATURA

- [1] Čunko R.: *Eko-svojstva tekstila i suvremeni zahtjevi za kvalitetu*, *Tekstil* 45 (1996) 1, 1-17
- [2] Bošnjir, Jasna: *Metali i polimetali u okolišu*. Zagreb : Zdravstveno veleučilište, 2005.
- [3] Puntarić, D. ; Miškulin, M. ; Bošnjir, J. *Zdravstvena ekologija*. Zagreb : Medicinska naklada, 2012.
- [4] Landis, Wayne G.: *Introduction to environmental toxicology : impacts of chemicals upon ecological systems*. Boca Raton [etc.] : Lewis Publishers, cop. 1999.
- [5] *Teški metali*. Dostupno na: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx>, pristupljeno: 16.05.2013.
- [6] Hačko J., Andrić S., Znanstveni rad, Sveučilište u Zagrebu (2011)
- [7] Stefanović B., Soljačić I., Bokić Lj., *Teški metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost*, *Tekstil* 48 (1999) 615-623
- [8] Bošnjak, M., Kuzmek, B.: *Utjecaj iona teških metala na efekte optičkog bijeljenja pamučnih i poliesterskih tkanina*, *Tekstil* 39 (1990) 1, 17-21
- [9] (Grancarić A.M., Soljačić I. i Katović, D. *Osnove oplemenjivanja tekstila, knjiga II, Nacionalna i sveučilišna biblioteka, Zagreb (1994)*)
- [10] I.Rezić, *Optimization of ultrasonic extraction of 23 elements from cotton* *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 63-69
- [11] https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/concept/oeko_tex_standard_100/oeko_tex_standard_100.xhtml , pristupljeno: 16.07.2013.
- [12] Čunko R.: *Öko-Text Standard 100 - sustav certificiranja ekološke pouzdanosti tekstilija*, *Tekstil* 48(6) 299-306 (1999.)
- [13] Springer, O. P., Springer, D.: *Otrovani modrozeleni planet, priručnik iz ekologije*, Meridijani, Zagreb, 2008.
- [14] Emsley, J.: *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb, 2005.
- [15] http://www.otrovno.com/news_25.html , pristupljeno: 16.07.2013.
- [16] <http://www.speciation.net/Public/Document/2008/03/16/3525.html> pristupljeno: 16.07.2013.
- [17] <http://www.uncp.edu/home/mcclurem/ptable/chromium/cr.htm> pristupljeno: 22.07.2013.
- [18] Lj. Bokić, B. Vojnović, I. Rezić, *Štavljenje kože kromovim solima, prednost i opasnost za okoliš* *Koža i obuća* 19 (2011) 4-6
- [19] D.M. Templeton et al., *Pure Appl.Chem.*, 72 (2000), 1453-1470
- [20] I. Rezić, *Determination of engineered nanoparticles on textiles and in textile wastewaters*, *Trends in Analytical Chemistry*, 30 7 (2011) 1159 – 1167