

# Rukola (*Eruca vesicaria* (L) Cav.) kao potencijalni hiperakumulator bakra

---

**Pušić, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:267480>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RUKOLA (*ERUCA VESICARIA* (L.) CAV.) KAO**  
**POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA PUŠIĆ**

**Matični broj: 193**

**Split, veljača 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**MATERIJALI**

**RUKOLA (*ERUCA VESICARIA* (L.) CAV.) KAO  
POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANA PUŠIĆ**  
**Matični broj: 193**

**Split, veljača 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
MATERIALS**

**ROCKET (*ERUCA VESICARIA* (L.) CAV.) AS  
A POTENTIAL COPPER HYPERACCUMULATOR**

**DIPLOMA THESIS**

**ANA PUŠIĆ**

**Parent number: 193**

**Split, February 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek  
**Pomoć pri izradi:**

### RUKOLA (*ERUCA VESICARIA* (L.) CAV.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

Ana Pušić, 193

**Sažetak:** U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj zalijevanja rukole (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) otopinom teškog metala (bakra), kao i utjecaj raznih dodataka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u rukoli. Vizualnom karakterizacijom rukole uočeno je kako rukola, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti. Naprotiv, rukola zalijevana vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  je imala tamnije listove tokom čitavog perioda zalijevanja te je nakon četrdeset dana imala najmanje suhih listova. Najviša koncentracija bakra u organima rukole izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ), dok je najniža koncentracija izmjerena u uzorku rukole koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu s dodatkom humusa na koji je prethodno vezan bakar ( $70,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ). S obzirom da je rukola u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Daljnjim istraživanjima rukola bi se trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala u rukoli, odnosno ispitati utjecaj bakra na njen rast i razvoj.

**Ključne riječi:** hiperakumulacija, *Eruca vesicaria* (L.) Cav., rukola, bakar

**Rad sadrži:** 49 stranica, 28 slika, 4 tablice, 37 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

**Datum obrane:** 12. veljače 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials**

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3.

**Mentor:** Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor

**Technical assistance:**

### **ROCKET (*ERUCA VESICARIA* (L.) CAV.) AS A POTENTIAL COPPER HYPERACCUMULATOR**

Ana Pušić, 193

**Abstract:** In this diploma thesis, the influence of rocket (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) watering with heavy metal (copper) solution, as well as the influence of various humus additives to the ability of copper hyperaccumulation in the rocket was examined. It was noticed that the rocket, independently of in which humus the plant was growing or with what it was watered, did not show any visible signs of phytotoxicity. On the contrary, the rocket watered with the aqueous solution of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  had darker leaves during the whole period of treatment and had the smallest amount of dry leaves after forty days of cultivation. The highest concentration of copper in the rocket was measured in the samples of the plant that was watered with a solution of heavy metal  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $624.32 \mu\text{g g}^{-1}$ ), while the lowest concentration was measured in the sample of the rocket which was watered with water and grown in humus with the addition of humus on which the copper was previously sorbed ( $70.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Given that the rocket in a forty-day period of watering with an aqueous copper solution has taken up a high concentration of copper in its organs ( $624.32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) with no visible signs of phytotoxicity it can be concluded that it is a hypertolerant plant for copper as a heavy metal. In further investigations the rocket should be treated longer with aqueous copper solution to prove the hyperaccumulation of copper as a heavy metal in the rocket, as well as to investigate its influence on the growing and development of the rocket.

**Keywords:** hyperaccumulation, *Eruca vesicaria* (L.) Cav., rocket, copper

**Thesis contains:** 49 pages, 28 pictures, 4 tables, 37 literary references

**Original in:** Croatian

**Defence Committee:**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, associate prof.    | chair person |
| 2. Franko Burčul, PhD, assistant prof.      | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor   |

**Defence date:** February 12<sup>th</sup>, 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole  
Mužeka u razdoblju od travnja 2018 do siječnja 2019. godine.*

**Rad je financiran od Hrvatske zaklade za znanost projektom BioSMe  
(IP-2016-06-1316).**

## **Zahvala**

*Hvala dragom Bogu na Njegovoj milosti i dobročinstvima.*

*Veliku zahvalnost dugujem mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, koji mi je pomogao pri provedbi eksperimentalnog dijela i pisanju rada te što je u svakom trenutku bio spreman pomoći i imao strpljenja za mene.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Dariu Omanoviću, znanstvenom savjetniku, na stručnoj pomoći i savjetima. Želim se zahvaliti i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu koji su svojim radom doprinijeli u stjecanju moga znanja.*

*I na kraju, hvala mojim prijateljima, rodbini te mom najvećem osloncu - mojoj obitelji. Roditeljima koji su me neprestano podržavali na ovom putu te braći i sestri koji su uvijek bili uz mene .*



## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodenu otopinu teškog metala  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Izvršiti sorpciju bakra iz vodene otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na različitim sorbensima (leteći pepeo, ljuske jaja, zeolit NaX i humus).
- Pripremiti humus sa sorbensima na kojima je vezan bakar.
- Posaditi rukolu (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) u različito pripremljenim humusima i pratiti rast i razvoj.
- Zalijevati rukolu posađenu u čistom humusu bez dodataka vodenom otopinom teškog metala u vremenskom periodu od četrdeset dana.
- Zalijevati rukolu posađenu u humusima s dodacima vodovodnom vodom u vremenskom periodu od četrdeset dana.
- Nakon četrdeset dana tretiranja sabrati rukolu te ostaviti na sobnoj temperaturi da se osuši.
- Provesti analizu teških metala u osušenim uzorcima rukole te odrediti koncentraciju teških metala.

## SAŽETAK

U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj zalijevanja rukole (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) otopinom teškog metala (bakra), kao i utjecaj raznih dodatka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u rukoli. Vizualnom karakterizacijom rukole je uočeno kako rukola, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti. Naprotiv, rukola zalijevana vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  je imala tamnije listove tokom čitavog perioda zalijevanja te je nakon četrdeset dana imala najmanje suhih listova. Najviša koncentracija bakra u organima rukole izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ), dok je najniža koncentracija izmjerena u uzorku rukole koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu s dodatkom humusa na koji je prethodno vezan bakar ( $70,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ). S obzirom da je rukola u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Daljnjim istraživanjima rukola bi se trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala u rukoli, odnosno ispitati utjecaj bakra na njen rast i razvoj.

**Ključne riječi:** hiperakumulacija, *Eruca vesicaria* (L.) Cav., rukola, bakar

## SUMMARY

In this diploma thesis, the influence of rocket (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) watering with heavy metal (copper) solution, as well as the influence of various humus additives to the ability of copper hyperaccumulation in the rocket was examined. It was noticed that the rocket, independently of in which humus the plant was growing or with what it was watered, did not show any visible signs of phytotoxicity. On the contrary, the rocket watered with the aqueous solution of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  had darker leaves during the whole period of treatment and had the smallest amount of dry leaves after forty days of cultivation. The highest concentration of copper in the rocket was measured in the samples of the plant that was watered with a solution of heavy metal  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $624.32 \mu\text{g g}^{-1}$ ), while the lowest concentration was measured in the sample of the rocket which was watered with water and grown in humus with the addition of humus on which the copper was previously sorbed ( $70.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Given that the rocket in a forty-day period of watering with an aqueous copper solution has taken up a high concentration of copper in its organs ( $624.32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) with no visible signs of phytotoxicity it can be concluded that it is a hypertolerant plant for copper as a heavy metal. In further investigations the rocket should be treated longer with aqueous copper solution to prove the hyperaccumulation of copper as a heavy metal in the rocket, as well as to investigate its influence on the growing and development of the rocket.

**Keywords:** hyperaccumulation, *Eruca vesicaria* (L.) Cav., rocket, copper

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1. TEŠKI METALI</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. BAKAR.....	5
1.1.1.1. Spojevi bakra.....	6
1.1.1.2. Legure bakra.....	6
1.1.1.3. Toksičnost bakra.....	7
<b>1.2. LETEĆI PEPEO</b> .....	<b>9</b>
1.2.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE LETEĆEG PEPELA.....	9
1.2.1.1. Morfologija čestica.....	9
1.2.1.2. Kemijske i mineraloške karakteristike letećeg pepela.....	10
1.2.1.3. Gustoća i specifična površina.....	11
<b>1.3. LJUSKA JAJETA</b> .....	<b>12</b>
<b>1.4. ZEOLITI</b> .....	<b>13</b>
1.4.1. ZEOLIT NaX.....	14
<b>1.5. HUMUS</b> .....	<b>15</b>
<b>1.6. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA</b> .....	<b>17</b>
1.6.1. MEHANIZMI HIPERAKUMULACIJE TEŠKIH METALA.....	17
<b>1.7. SORPCIJA</b> .....	<b>19</b>
1.7.1. ADSORPCIJA.....	19
1.7.2. IONSKA IZMJENA.....	20
<b>1.8. RUKOLA (<i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav.)</b> .....	<b>22</b>
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1. MATERIJALI I KEMIJSKE TVARI</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA</b> .....	<b>30</b>
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA RUKOLE</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2. HIPERAKUMULACIJA BAKRA KAO TEŠKOG METALA</b> .....	<b>41</b>
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>44</b>
<b>5. LITERATURA</b> .....	<b>47</b>

**UVOD**

S industrijskom revolucijom, život je postao prilično jednostavan, ali svaka komfornost dolazi s troškovima tamnije strane koja je u ovom slučaju porast količine globalno onečišćujućih tvari.

Utjecajem različitih industrija teški metali dospijevaju u vodene tokove i odlagališta bez tretmana ili ispitivanja. Izvor teških metala i povećanje koncentracije su posljedica prirodnih aktivnosti poput vulkanskih erupcija, erozije tla i vremenskih utjecaja, kao i antropogene aktivnosti kao što su rudarstvo, spaljivanje fosilnih goriva, taljenje, transport i industrijski otpad te korištenje gnojiva i drugih poljoprivrednih djelatnosti.<sup>1</sup>

Teški metali su onečišćujuće tvari koje su iznimno opasne te mogu uzrokovati i smrtne slučajeve. Otopljeni u vodi, mogu dospjeti u poljoprivrednu ili drugu zemlju koja se koristi. Jednom kada dospiju u tlo, mogu se natapati na vodeni dio ili ostati u tlu. Tu ulaze u hranidbeni lanac, utječu na sva živa bića i čitav ekosustav. Povišena koncentracija teških metala u biljkama obično nije poželjna, a ni prirodno povoljna za rast i razvoj biljaka, međutim, neke biljke posjeduju sposobnost akumuliranja teških metala unutar svojih organa bez pokazivanja znakova fitotoksičnosti, što se naziva hiperakumulacija.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti može li se rukola uzgojiti u tlu u koje se dodaju različiti sorbensi na kojima je vezan bakar kao izvor teškog metala. Također se pokušalo odrediti koliko bakra kao teškog metala može usvojiti rukola prilikom uzgoja – od sadnje do sabiranja, a da pri tome ne pokaže fitotoksično djelovanje.

**1. OPĆI DIO**

## 1.1. TEŠKI METALI

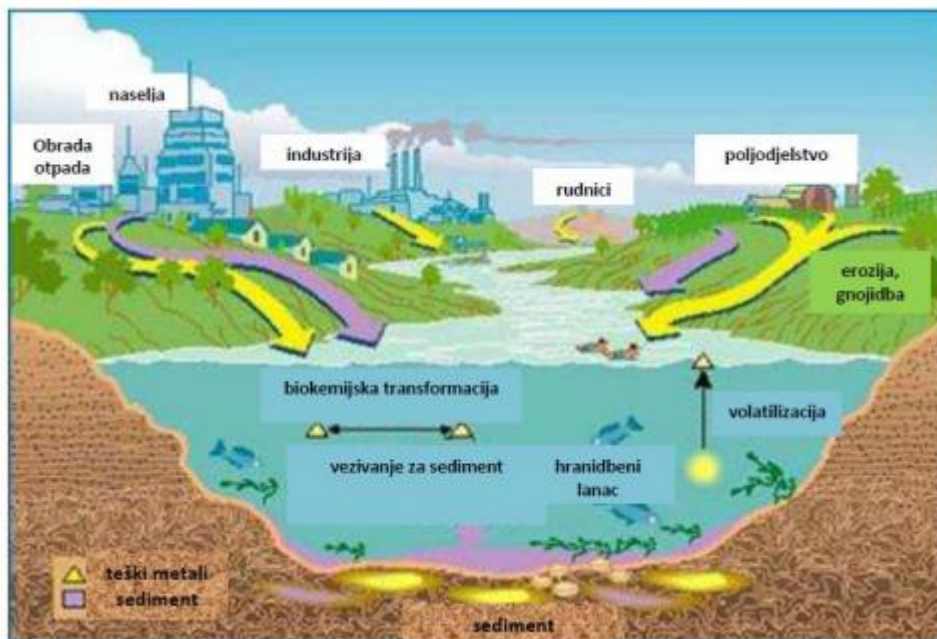
Onečišćujuće tvari, među koje se ubrajaju i teški metali, a koje su antropogenom djelatnošću dospjele u okoliš, nalaze se u velikim količinama. Značaj teških metala je da se akumuliraju u biološkim sustavima, a karakterizira ih nemogućnost detoksikacije prirodnim izvorima, visoka toksičnost te ulazak u biogeokemijske cikluse u okolišu. Svakim danom njihov opseg je sve veći što povećava rizik od štetnog djelovanja na žive organizme.<sup>1</sup>

Metali kao što su: *krom (Cr)*, *talij (Tl)*, *arsen (As)*, *bakar (Cu)*, *kadmij (Cd)*, *živa (Hg)* i *olovo (Pb)* se smatraju kemijskim elementima koji spadaju u teške metale čija je gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>2</sup>

U biološkim procesima, teški metali su podijeljeni u dvije skupine: na esencijalne teške metale i neesencijalne teške metale. Esencijalni teški metali su metali potrebni organizmu u vrlo malim količinama, kao što su željezo (Fe), mangan (Mn), bakar (Cu), cink (Zn), nikal (Ni), kobalt (Co) i molibden (Mo). Suprotno tome, neesencijalni teški metali nisu potrebni organizmu za normalan rast i razvoj, a u njih se ubrajaju kadmij (Cd), olovo (Pb), arsen (As), živa (Hg) i krom (Cr).<sup>1</sup>

Budući da teški metali nisu biorazgradivi, njihova koncentracija može potencijalno biti toksična za sva živa bića na zemlji. Teški metali uneseni u okoliš (slika 1.1.) putuju vodom i zrakom ili se prenose u dublje slojeve tla i podzemne vode i to tako dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u netopljivi oblik i završe u sedimentu, kao posljednjoj postaji na kojoj mnogi metali ostaju dugo vremena. Ipak, sedimenti ujedno predstavljaju moguću opasnost ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije metala i njihovog ponovnog kruženja vodama, živim organizmima, tlom i zrakom. Izloženost ljudi i drugih organizama teškim metalima utječe na mortalitet i morbiditet iako je njihov učinak vrlo teško kvantificirati s potrebnim stupnjem sigurnosti. Ljudi, biljke i životinje podjednako su pod utjecajem povećane razine teških metala. Djeluju štetno na ljudski organizam, općenito se ne mogu ni razgraditi, niti uništiti. Udisanjem zraka s visokom koncentracijom teških metala, putem hranidbenog lanca te korištenjem "zagađene" vode za piće može doći do trovanja navedenim metalima.<sup>3</sup>





*Slika 1.1. Izvori metala u okolišu.<sup>4</sup>*

Sposobnost bioakumulacije označava povećavanje koncentracije teških metala u organizmu tijekom vremena jer se talože brže nego što prolaze kroz metabolizam što predstavlja posebnu opasnost za ljudsko tijelo. Koncentracija ne treba biti vrlo visoka u organizmu da bi došlo do neželjenih učinaka jer i niske koncentracije teških metala mogu oštetiti organizam.<sup>3</sup>

#### 1.1.1. BAKAR

Bakar (slika 1.2.) je jedan od najstarijih metala. U prirodi se može naći u čistom stanju, ali se za tehničku primjenu proizvodi iz njegovih legura. Čovjek ga koristi od davnina za izradu ukrasnih predmeta ili najjednostavnijih oruđa. Kemijski je element koji nosi oznaku Cu te se nalazi pod atomskim brojem 29, a njegova atomska masa iznosi  $63,546 \text{ g mol}^{-1}$ . Bakar spada u prijelazne metale te se nalazi u jedanaestoj skupini u periodnom sustavu elemenata. Gustoća bakra iznosi  $8,94 \text{ g cm}^{-3}$ . Najvažnije osobine bakra, koje omogućuju njegovu široku primjenu, su dobra električna i toplinska vodljivost, visoka plastičnost i mogućnost dobivanja legura s dobrim mehaničkim osobinama. Točka tališta je na  $1083^\circ\text{C}$ , a ključanja na  $2360^\circ\text{C}$ .<sup>5</sup>



*Slika 1.2. Bakar<sup>6</sup>*

Bakar je crvenkaste boje, a u tekućem stanju je svijetlozelene boje. Nakon srebra, najbolji je vodič toplinske i električne energije. Električnu vodljivost znatno smanjuje manji dio primjesa kao što su fosfor i silicij. Odlikuju ga odlična mehanička svojstva što između ostalog podrazumijeva primjenu u granama elektrotehnike, brodogradnje, građevinarstva, metalurgije i strojarstva. Žilav je i vrlo rastezljiv. Danas se elementarni bakar rijetko susreće. Najčešće se javlja u obliku ruda. Nalazi se u sulfidnim rudama, karbonatnim rudama te oksidnim koje sadržavaju 3-10% bakra. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude te se najveća količina bakra dobiva iz ruda koje sadrže 0,5-2% bakra.<sup>5</sup>

#### *1.1.1.1. Spojevi bakra*

Bakar tvori spojeve s oksidacijskim brojem +1 i +2, dok su spojevi s trovalentnim bakrom rijetki i nemaju veliku važnost. Vodene otopine bakrovih(II) spojeva su stabilnije od otopina bakrovih(I) spojeva, a u suvišku pojedinih aniona (molekula) mogu se kompleksno vezati u sol.<sup>7</sup>

#### *1.1.1.2. Legure bakra*

Legure bakra (slika 1.3.) su važni tehnički materijali odličnih mehaničkih svojstava. Dobro se lijevaju i obrađuju metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Uz to bakrene legure su vrlo dobri vodiči električne struje i topline, a izuzetno su otporne prema koroziji i habanju.<sup>5</sup>



*Slika 1.3. Legure bakra-bronca<sup>8</sup>*

Prema sastavu, bakrene se legure mogu podijeliti na:

- 🌿 bakar s manjim dodatcima primjesa
- 🌿 tehničke legure bakra
- 🌿 mjedi
- 🌿 bronce.

Proizvode od bakra (uključujući i legure) sve više istiskuju razne vrste čelika i drugih jeftinijih materijala.

#### *1.1.1.3. Toksičnost bakra*

Bakar ima značajnu biološku funkciju jer je esencijalni metal za sve žive vrste u sastavu enzima. Sastavni je element ljudskog organizma, ali veće koncentracije djeluju toksično. Za ljude su topljivi bakreni spojevi slabo otrovni, ali su zato ioni bakra vrlo snažni otrovi za niže organizme, posebno za bakterije, gljivice, alge, kukce i druge biljne štetočine, iz čega proizlazi velika upotreba spojeva bakra kao fungicida. Kako ljudima tako i biljkama smeta povećana koncentracija bakra. Povišena koncentracija bakra u tlu djeluje loše na rast biljke, smanjuje klijanje sjemena i antagonistički djeluje na druge mikroelemente. Bakar u tlu se smanjuje povećavanjem pH vrijednosti (npr. kalcijacijom), a raste sa zakiseljavanjem tla. Pokretljivost bakra u biljkama je osrednja. Transport bakra u velikom stupnju ovisi o samoj količini koja dođe do biljke. Ako ga nema dovoljno, premještanje iz korijena u nadzemne organe, kao i iz starijih listova u

mlade, neznatno je. Koncentracija bakra u biljkama kreće se od 3 do 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  u suhom dijelu, ali ako je udio manji od 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  smatra se da bakra nema dovoljno. Sadržaj preko 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  ukazuje na veliku koncentraciju ovog elementa. Osjetljivost biljnih vrsta na njegov nedostatak je različita. Tipični simptomi nedostatka bakra su uvijanje listova, odumiranje mladih listova, nekroza, kloroza, smanjenje porasta i slično.<sup>9</sup>

## 1.2. LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo (slika 1.4.) se prvi put spominje 1937. godine kao ostatak nakon spaljivanja mljevenog ugljena. Svaki pepeo ne može biti istoznačnica s letećim pepelom. Klasificira se kao mineralni dodatak za beton jer se sastoji od anorganskih tvari nastalih kao sporedni proizvod potpunim sagorijevanjem ugljena. Leteći pepeo ima specifične karakteristike po kojima se bitno razlikuje od ostalih industrijskih mineralnih dodataka. Varijacije tih karakteristika letećih pepela su velike jer su uvjetovane vrstom i kakvoćom upotrijebljenog ugljena i tehnološkim uvjetima spaljivanja. Leteći pepeo nije samo dodatak za beton, već može biti sastojak nekih formulacija dodataka za beton. Zbog sličnosti u terminologiji kako ne bi došlo do konfuzije postoje normne specifikacije i norme koje navode definicije materijala.<sup>10</sup>

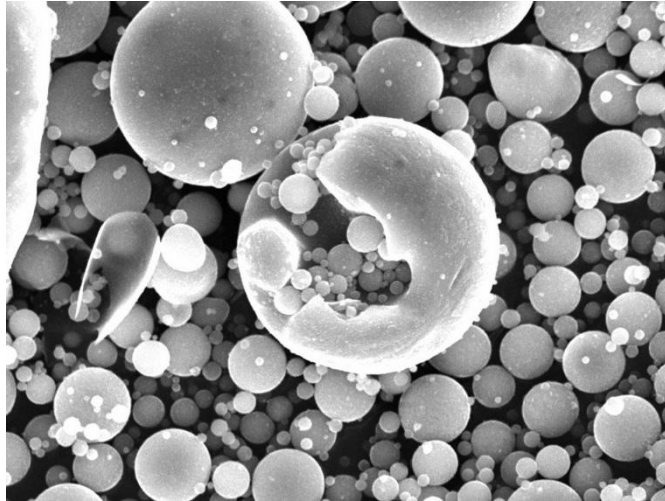


*Slika 1.4. Odlagalište letećeg pepela<sup>11</sup>*

### 1.2.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE LETEĆEG PEPELA

#### 1.2.1.1. Morfologija čestica

Leteći pepeo (slika 1.5.) je vrlo heterogen materijal koji sadrži čestice različitih veličina uglavnom kuglastog oblika. Šuplje kuglaste čestice ispunjene zrakom nazivaju se cenosfere (grč. *kenós*, prazan). Plerosfere (grč. *pleós*, pun) su šuplje kuglice, velikog promjera, ispunjene česticama cenosfera manjih dimenzija.<sup>12</sup>



*Slika 1.5. SEM snimka čestica letećeg pepela*<sup>13</sup>

#### *1.2.1.2. Kemijske i mineraloške karakteristike letećeg pepela*

Kemijska svojstva koja utječu na leteći pepeo su svojstva upotrijebljenog ugljena (tablica 1.1.), korištenje tehnike za rukovanje i skladištenje. Postoje četiri tipa ugljena koji se razlikuju po kemijskoj strukturi, sadržaju pepela, geološkom porijeklu i toplinskoj vrijednosti, a to su antracit, bitumen, sub-bitumen i lignit. Uobičajeno se u specifikacijama za leteće pepele ističu dvije karakteristike, a to su veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog  $\text{SiO}_2$ , odnosno sadržaj kalcijeva oksida. Prema tim karakteristikama, propisuje se može li neki leteći pepeo ili ne može biti upotrijebljen za danu namjenu. Uvriježena je i podjela na leteće pepele s niskim sadržajem CaO obično manjim od 5 mas. % i leteće pepele s visokim sadržajem CaO između 15 i 40 mas. % koji potječu od ugljena slabije kakvoće. Klasa F letećeg pepela mora sadržavati udio oksida silicija, aluminijska i željeza minimalno 70 mas. % dok klasa C zahtjeva minimalno 50 mas. %.<sup>10</sup>

Mineraloška svojstva ovise o geološkim faktorima vezanim uz ležišta ugljena, uvjetima izgaranja, vrsti ugljena i slično. Relativna nereaktivnost letećih pepela s niskim sadržajem CaO smatra se da je uvjetovana djelomičnim "ostakljivanjem" stakla i prisutnošću kristalnih alumosilikata. Glavne kristalne komponente u takvim letećim pepelima su  $\alpha$ -kvarc, mulit, silimanit, hematit i magnetit. Kristalne komponente u letećem pepelu su slabo reaktivne kod sobnih temperatura. Leteći pepeo s visokim sadržajem CaO, a koji može sadržavati i znatnu količinu MgO, sulfata i alkalija, po strukturnom je sastavu složeniji od letećeg pepela s niskim sadržajem CaO.<sup>10</sup>

*Tablica 1.1. Kemijski sastav letećeg pepela<sup>10</sup>*

<b>Kemijski sastav</b>	<b>Leteći pepeo antracitnog ili bituminoznog ugljena</b>	<b>Leteći pepeo od lignita ili lošijih ugljena</b>
	mas. %	mas. %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48	38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28	22
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9	4
<b>CaO</b>	4	24
<b>MgO</b>	2	5
<b>SO<sub>3</sub></b>	1	3
<b>Gubitak žarenjem</b>	5	1

- mas. % – maseni udio

#### *1.2.1.3. Gustoća i specifična površina*

Leteći pepeo klase F, tj. leteći pepeo podrijetlom od antracitnog ili bituminoznog ugljena ima specifičnu površinu  $312,9 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ , a gustoća mu iznosi  $1,839 \text{ kg dm}^{-3}$  dok se gustoća letećih pepela klase C kreće u rasponu ( $2,6 - 2,7 \text{ kg dm}^{-3}$ ).<sup>10</sup>



### 1.3. LJUSKA JAJETA

Osnovnu građu jajeta čine: žumanjak, bjelanjak i ljuska. Žumanjak je rjeđi i ima veći sadržaj vode, dok je onaj uz ljusku gušći te se nalazi u sredini jajeta i obavijen je tankom i elastičnom ovojnicom. Bjelanjak okružuje žumanjak, dok ljuska jajeta štiti osjetljive dijelove jajeta od vanjskih utjecaja, a pri tom omogućuje izmjenu plinova i prijenos topline. Vapnena ljuska je tanka, čvrsta i porozna (slika 1.6.). Debljine je oko 0,35 mm i ima mnogobrojne pore. Boja ljuske varira od bijele do smeđe, ovisno o udjelu pigmenta koji se ugrađuje u ljusku.<sup>14</sup>



*Slika 1.6. Ljuska jajeta<sup>15</sup>*

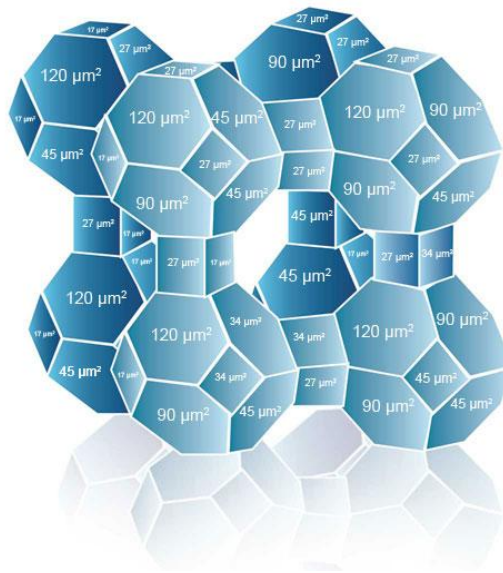
Ljuska jajeta sadrži oko 94% kalcija u obliku  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .<sup>16</sup> Osim kalcija, ljuska sadrži i do 27 elemenata u tragovima, uključujući: željezo, mangan, bakar, molibden, silicij, sumpor, fosfor, fluor. Posebnu pozornost treba posvetiti molibdenu i siliciju, jer su rijetko prisutni u prirodnim proizvodima.<sup>14</sup>

S obzirom da se jaja gotovo svakodnevno koriste u ishrani, ljuske jajeta su uvijek lako dostupne. Danas se u vrtlarstvu ljuske jajeta koriste kao prirodno, organsko gnojivo. S obzirom da je ljuski jajeta potrebno malo više vremena za razgradnju, potrebno ih je za ovu upotrebu smrviti i/ili samljeti u prah kako bi biljke pomoću korijena lakše mogle usvojiti zdravu dozu kalcija. Uz dušik, fosfor i kalij, kalcij je također bitan za izgradnju stanične stijenke biljke.<sup>17</sup>



## 1.4. ZEOLITI

Prirodni zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. To su alumosilikatni minerali jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Primarne strukturne jedinice,  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedri, mogu se posložiti u pravilne strukture u neograničenom broju kombinacija, povezivanjem preko zajedničkih kisikovih atoma u veće strukturne jedinice, čijim prostornim povezivanjem nastaju poliedri, a njihovom kombinacijom nastaju prostorno-mrežne strukture zeolita. Na slici 1.7. shematski je prikazana prostorna struktura zeolita.<sup>18</sup>



*Slika 1.7. Primjer prostorne strukture zeolita Linde tip A<sup>19</sup>*

Za razliku od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih tvari, u strukturi zeolita strukturne šupljine su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Zeoliti su karakterizirani određenim oblikom, veličinom pora, raspodjelom šupljina i kanala obzirom na druge porozne materijale. Njihovi međusobni odnosi su stalni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Nastali negativni naboj kompenzira se prisutnošću izmjenjivih kationa  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  koji omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača.

Opća formula zeolita je:



gdje je:

M – kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala

n – nabojni broj kationa M

x – broj tetraedarski koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji

y – broj tetraedarski koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji

x, y – ovise o tipu zeolita uz uvjet da je  $x \geq 2$

w – količina molekula vode u šupljinama strukture.

Afinitet izmjene je sposobnost zeolita da izmjenjuje ione, a ovisi o njegovoj kristalnoj strukturi, smještaju i jakosti veze hidratiziranih izmjenjivih kationa, odnosno njihovoj pokretljivosti. Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit iz otopine veže različitim načinom, različite ione, a ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (valencija, veličina, naboj, koncentracija), omjeru Si/Al i temperaturi. Kristalna struktura zeolita, veličina i udio pora razlog su da zeolitni minerali imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene. U novije vrijeme se sve više provodi modifikacija zeolita u cilju poboljšanja njihovih adsorpcijskih i ionsko-izmijenjivačkih svojstava. Kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala su pokretljivi te se mogu zamijeniti drugim kationima. Osim toga, u unutrašnjosti kanala mogu se nalaziti i molekule vode. Kationska izmjena i reverzibilna dehidratacija zeolita mogući su bez razgradnje rešetke.<sup>19</sup>

#### 1.4.1. ZEOLIT NaX

Zeolit X je sintetski oblik alumosilikatnog minerala faujasita izgrađenog iz  $\beta$ -rešetke (eng. *sodalite cage*, sodalitni kavez) koji se pronalazi u prirodi. Nastaje povezivanjem  $\beta$ -rešetke preko dvostrukog šesteročlanog prstena koja se sastoji od 24  $TO_4$  tetraedra. Jedinična ćelija zeolita X sastoji se od osam okruglih šupljina, osam  $\beta$ -rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi te sadrži 192  $TO_4$  tetraedra.<sup>20</sup>



## 1.5. HUMUS

Humus (slika 1.8.) je specifična smeđe do crna organska tvar koja nastaje procesom razgradnje organske tvari do jednostavnih spojeva djelovanjem mikroorganizama te njihovom sintezom, polimerizacijom i kondenzacijom. Predstavlja gornji sloj zemlje koji je sastavljen od razgrađenih organskih tvari. U pogledu kemijskih svojstava, humus sadrži sva potrebna biljna hranjiva te utječe povoljno i na biološka svojstva tla time što je izvor ugljika potrebnog za život i razmnožavanje mikroorganizama. Mikroorganizmi razlažu organske tvari na mineralne sastojke koji biljkama služe za ishranu. Prilikom raspada humusa stvara se CO<sub>2</sub> koji je biljci potreban za asimilaciju.<sup>21</sup> Jedan od važnijih faktora koji utječe na formaciju humusa jest kemijska reakcija tla. Ako se formiranje humusa odvija u tlu optimalne reakcije (neutralne, slabo kisele ili slabo alkalije) proces razgradnje je relativno brz, a gujavice sudjeluju u miješanju humusa s tlom što rezultira nastajanjem zrelog humusa.<sup>22</sup>






*Slika 1.8. Humus*<sup>23</sup>

Humusne tvari u tlu mogu se podijeliti na:<sup>24</sup>






-  nespecifične (nehuminske)
-  specifične (huminske).

Nespecifične humusne tvari lakše se razgrađuju i služe kao izvor energije i hrane za mikroorganizme i biljke. U njih se ubrajaju monosaharidi, aminokiseline, različite

organske kiseline i slično. Nazivaju se hranidbenim humusom jer se lako razgrađuju pod utjecajem mikroorganizama.<sup>24</sup> Specifične humusne tvari su visoko molekularni spojevi tamne boje nastale humifikacijom, tj. kondenzacijom i polimerizacijom i imaju svojstva kiselina. Dije se na:<sup>24</sup>

-  humin
-  huminske kiseline (himatomelanska, siva i smeđa)
-  fulvokiseline (krenska, apokrenska).

Tla se mogu podijeliti s obzirom na sadržaj humusa na:<sup>25</sup>

-  vrlo slabo humozna (do 1% humusa)
-  slabo humozna (1-3% humusa)
-  dosta humozna (3-5% humusa)
-  jako humozna (5-10% humusa)
-  vrlo jako humozna (više od 10% humusa).

## 1.6. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA


Sve biljke imaju mogućnost akumuliranja, iz tla i vode, metala koji su esencijalni za njihov rast i razvoj, a to su: željezo (Fe), mangan (Mn), cink (Zn), bakar (Cu), magnezij (Mg), molibden (Mo), nikal (Ni). Neke biljke također imaju mogućnost akumulacije teških metala i metaloida, koji nemaju poznatu biološku funkciju, a to su: kadmij (Cd), krom (Cr), olovo (Pb), kobalt (Co), srebro (Ag), selenij (Se) i živa (Hg). Međutim, pretjerana akumulacija ovih metala u biljkama može biti toksična.<sup>1</sup>

Hiperakumulacija podrazumijeva sposobnost biljnih vrsta da rastu na zagađenom tlu i akumuliraju iznenađujuće velike količine teških metala u svoje organe bez pojave fitotoksičnosti. Do sada su poznati hiperakumulatori nikla, kobalta, bakra, mangana, olova i cinka te selen. Osnovna ideja hiperakumulacije je da se biljke mogu koristiti za remedijaciju kontaminiranog okoliša. Svojstvo pohranjivanja teških metala u današnje vrijeme posebno je značajno prilikom konstrukcije umjetnih močvara u kojima se učinkovito uklanjaju neki teški metali te organski spojevi iz otpadnih voda. Nažalost, konstruiranje močvara samo premješta teške metale iz jednog područja u drugo ne uklanjajući ih iz okoliša. Tek prije desetak godina prepoznata je važnost kopnenih biljaka kao hiperakumulatora teških metala.<sup>26</sup>

Kod procesa hiperakumulacije teški metali se ne zadržavaju u korijenu, već se translociraju u izdanak i akumuliraju u nadzemnim organima, posebno listovima u koncentracijama 100-1000 puta većim od onih koje se nalaze u nehiperakumulirajućim vrstama ne pokazujući nikakve simptome fitotoksičnosti.<sup>1</sup>

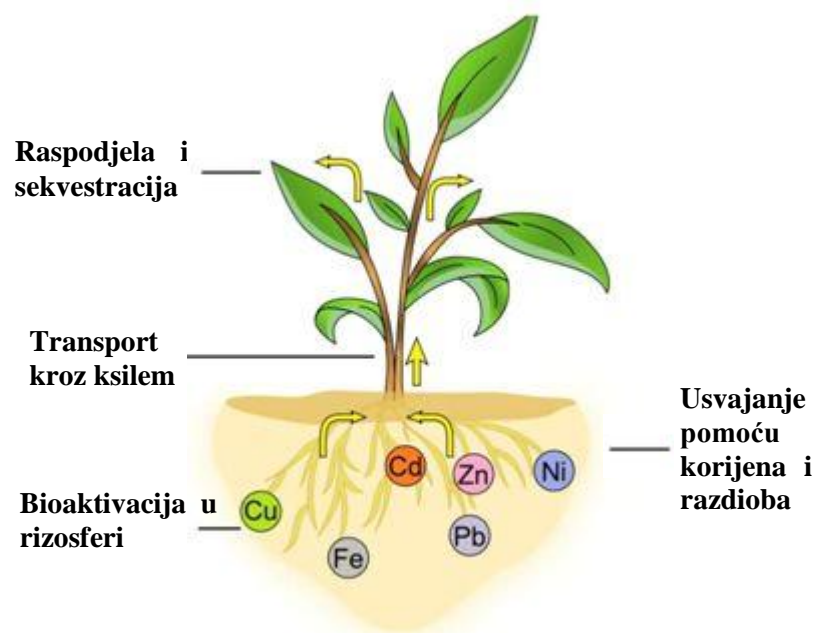
### 1.6.1. MEHANIZMI HIPERAKUMULACIJE TEŠKIH METALA

Postoje tri glavna procesa pomoću kojih biljke akumuliraju teške metale, a prikazani su na slici 1.9.:<sup>1</sup>

 uzimanje teških metala iz tla kroz korijen biljke – proces ovisi o mnogim karakteristikama tla kao što su sadržaj vode, sadržaj organske tvari, pH vrijednost te raspoloživost metala u tlu. Teški metali u tlu mogu biti prisutni kao slobodni ioni, kao kompleksi vezani za organske ili anorganske molekule ili kao spojevi silikata i oksida. Metali koji se nalaze u topljivoj formi iona i kompleksa mogu se prirodno akumulirati u biljci, dok se ostali oblici akumuliraju kroz procese izmjene tvari iz tla. pH vrijednost tla

održava se oslobađanjem protona, koji su kontrolirani proton-pumpama smještenim u vanjskim membranama biljke.

- 🌿 translokacija teških metala iz korijena u izdanak kroz ksilem – ovaj proces obuhvaća translokaciju teških metala iz korijena u izdanak. Prijenos se događa gibanjem metala kroz žile ksilema koje prenose i vodu te otopljene soli. Teški metali ulaze unutar žila kroz proces koji se naziva "punjenje ksilema". Ovaj izraz se primjenjuje za sve materijale koji ulaze u ksilemska tkiva i prenose se od korijena do izdanka i obratno.
- 🌿 sekvestracija (odvajanje) teških metala u listovima, posebice u vakuolama – proces predstavlja detoksifikaciju i sekvestraciju teških metala u listovima. Kad se prenesu u listove, teški metali su smješteni unutarstanično ili izvanstanično. Različiti metali su skladišteni u različitim dijelovima lista ovisno o hiperakumulatorima. Glavni organel uključen u skladištenje metala je vakuola. Taj organel kontrolira razinu esencijalnih i neesencijalnih teških metala u stanicama.



*Slika 1.9. Glavni procesi koji uključuju hiperakumulaciju teških metala u biljci<sup>1</sup>*

## 1.7. SORPCIJA

Sorpcija označava selektivno upijanje tvari (para, kapljevina, plinova) od neke druge tvari, odnosno prijanjanje jedne tvari uz drugu. Može biti ograničena samo na fizički kontakt tvari ili povezana s kemijskom reakcijom. Sorpcija obuhvaća tri procesa:<sup>27</sup>

- 🌿 adsorpciju
- 🌿 apsorpciju
- 🌿 ionsku izmjenu.

### 1.7.1. ADSORPCIJA

Adsorpcija (lat. *adsorptio*, pripijanje) je proces u kojemu se čestice plina ili kapljevine (atomi, molekule i ioni) privlače na površinu krutog tijela. Granulirani ili porozni materijali imaju veću sposobnost adsorpcije zbog povećane površine. Može biti vrlo selektivna i primjenjuje se za razdvajanje ili pročišćavanje plinova i kapljevina. Primjenjuje se za čišćenje otopina (dezodorizacija, dekolorizacija), sušenje i čišćenje plinova, razdvajanje smjesa plinova ili para, kromatografiju itd. Koristi se za uklanjanje ili izdvajanje tvari prisutnih u malim količinama, a koje se na drugi način ne mogu izdvojiti ili je njihovo izdvajanje drugim metodama preskupo. Čvrste tvari koje se koriste kao adsorbensi su aktivni ugljen, metalni oksidi, silikagel, aktivirani aluminijski oksid i aktivirani boksit, magnezijev oksid.<sup>28</sup>

Osnovni tipovi adsorpcije su:<sup>29</sup>

- 🌿 fizisorpcija (fizikalna)
- 🌿 kemisorpcija (kemijska)
- 🌿 ionska (elektrostatska) adsorpcija.

Fizikalnom adsorpcijom se molekule adsorbata drže na površini tijela Van der Waalovim silama koje uvijek vladaju među molekulama bilo koje vrste. Kemijskom adsorpcijom molekule adsorbata reagiraju s molekulama adsorbensa dajući kemijski spoj.

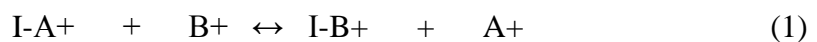
Pri fizikalnoj adsorpciji se razvija mala količina topline u usporedbi s kemijskom adsorpcijom. Fizikalna adsorpcija je brza, a kemijska adsorpcija je spora zbog znatno manje energije aktivacije. Fizisorpcija je reverzibilan proces, dok je kemisorpcija ireverzibilan proces. Fizisorpcijom se fizički adsorbirane molekule fluida mogu

snižavanjem tlaka ili koncentracije pri razmjerno niskoj temperaturi ukloniti s površine adsorbata procesom desorpcije, dok se za desorpciju kemijski adsorbiranih molekula mora dovesti znatna energija aktivacije te su potrebne visoke temperature da bi se desorpcija ubrzala.<sup>29</sup>

Ravnotežna adsorpcija nastaje u trenutku kada se izjednače brzina desorpcije i brzina adsorpcije na granici faza adsorbens – adsorbat. Kada dođe do kontakta otopine i čvrste faze, otopljene čestice iz otopine su na početku procesa usmjerene prema površini čvrste faze, pri čemu se neke odmah adsorbiraju, a neke difundiraju natrag u otopinu. Nakon izvjesnog vremena koncentracija adsorbata na površini adsorbensa raste, ali istovremeno s adsorpcijom, odvija se i proces desorpcije koji podrazumijeva vraćanje adsorbata s adsorbensa u otopinu. U trenutku kada se izjednače brzina adsorpcije i desorpcije postiže se termodinamička ravnoteža. Budući da je u sustavu adsorbens – adsorbat količina adsorbiranih čestica funkcija tlaka, koncentracije i temperature, pri stalnoj temperaturi, proces se opisuje adsorpcijskim izotermama.<sup>28</sup>

### 1.7.2. IONSKA IZMJENA

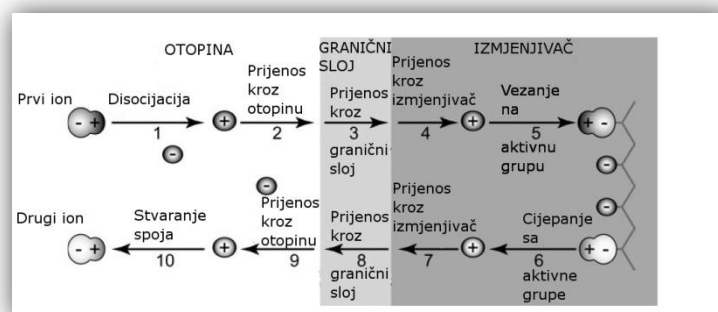
Ionska izmjena (slika 1.10.) je povratljiv proces zamjene iona između krute (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze (otopine) u kojoj je izmjenjivač netopljiv.<sup>30</sup>



krutina      otopina      krutina      otopina

gdje su: I - izmjenjivač

A i B - izmjenjivi ioni.



Slika 1.10. Shematski prikaz procesa ionske izmjene<sup>31</sup>



Ionski izmjenjivači su tvari netopljive u vodi, koje mogu biti prirodne ili sintetske, a imaju sposobnost izmjene vlastitih iona s ionima iz otopine. Mogu vezati ione iz otopine, a otpuštati ekvivalentnu količinu vlastitih iona. Prirodni ionski izmjenjivači su zeoliti, dok su sintetski ionski izmjenjivači najčešće organske smole dobivene procesima polimerizacije ili polikondenzacije.<sup>30</sup>

Osnovna struktura se sastoji od trodimenzionalnog kostura na kojem su čvrstom kemijskom vezom vezane aktivne grupe koje disociraju. Ion vezan za aktivnu grupu ionskom vezom zove se protuion. Protuioni su pokretljivi unutar rešetke, tako da se mogu lako otpustiti ili zamijeniti drugim protuionom istog predznaka iz otopine pri čemu se osnovna struktura ne mijenja.<sup>32</sup>

Prema načinu djelovanja ionskih izmjenjivača razlikuju se kationski i anionski izmjenjivači. Anionski izmjenjuju svoj anion s anionom iz otopine elektrolita koji nastaje nakon kationske izmjene (slabo i jako bazni ionski izmjenjivači), dok kationski izmjenjivači izmjenjuju kation sa svojih aktivnih grupa s kationom iz otopine (neutralni Na-izmjenjivač, slabo i jako kiseli izmjenjivač). Kada se ionski izmjenjivač zasiti, može se regenerirati.<sup>30</sup>

## 1.8. RUKOLA (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.)

Rukola (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.) (slika 1.11.) je jedna od vrsta dvogodišnjih zeljastih biljaka iz porodice kupusnjača (Brassicaceae) koja se uzgajala još u vrijeme Rimskog carstva.<sup>33</sup> U tablici 1.2. prikazana je taksonomija biljke.

*Tablica 1.2. Taksonomija rukole*<sup>34</sup>

Taksonomija	Naziv
<b>Red</b>	Brassicales
<b>Porodica</b>	Brassicaceae
<b>Rod</b>	<i>Eruca</i>
<b>Vrsta</b>	<i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav.



*Slika 1.11. Rukola*<sup>35</sup>

Uzgaja se zbog lišća oštrog pikantnog okusa bogatog vitaminima te ima stimulativno djelovanje na ljudski organizam, naročito za želudac i crijeva. Rukola ima uspravnu stabljiku koja je obrasla hrapavim dlakama te je u gornjem dijelu razgranata, visine do 100 cm dok su listovi s peteljkama varijabilni. Cvjetovi su bijeli ili svijetložućkasti, prožeti tamnoljubičastim žilicama, a nalaze se na peteljkama i skupljeni su u cvatove. Rukola ima šest prašnika od kojih su dva kraća, a ostali su duži. Dva posljednja se uzdužno cijepaju pa je broj prašnika šest, od čega su dva prednja kraća, a četiri posljednja su duža. Međutim, u nekim slučajevima može biti i više od šest prašnika u cvijetu. Oprašivanje se odvija pomoću insekata. Nektar se stvara u bazi prašnika i skladišti u čašici.

Plod je neobična kapsula koja se otvara preko dva ventila što su modificirani plodni listovi, ostavljajući sjemenke pričvršćene za okvir sastavljen od posteljice i tkiva od raskrsnice između ventila. Na vrhu drške često se javlja kljun koji može imati jednu ili više sjemenki.<sup>33</sup> Skromnih je zahtjeva za toplinom te je otporna na mraz. Sjeme klije pri niskim temperaturama i do  $-4^{\circ}\text{C}$ . Sije se u više navrata od veljače do rujna, a uspijeva gotovo na svakom tlu i najbolje rezultate daje na laganim pjeskovitim i srednje teškim tlima pH neutralne ili alkalijske reakcije.<sup>36</sup>

Za uzgoj rukole potrebna je kvalitetno pripremljena površina tla gdje je za nicanje sjetve potrebno oko nekoliko dana. Rukola se može uzgajati na hidroponski način u zaštićenom prostoru, staklenicima ili plasteniku. U ovakvim prostorima biljka brže proklija i potencijalno je zaštićena od štetnih kukaca i biljnih bolesti za razliku od otvorenog prostora. Listovi mogu biti kontinuirano izbušeni malim rupicama što je posljedica kukca zvanog buhač. Buhač je sitni kukac veličine 2-3 milimetra koji nagriza lišće. Za njegove učinke se ne treba brinuti jer se smatra da šteta nije značajna samo se narušava estetika rukole.<sup>36</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U radu su korišteni sljedeći materijali i kemikalije:

- Sjeme rukole (*Eruca vesicaria* (L.) Cav.), proizvođača Gyártja, Hergestellt von: REG. NO. 210325, slika 2.1.



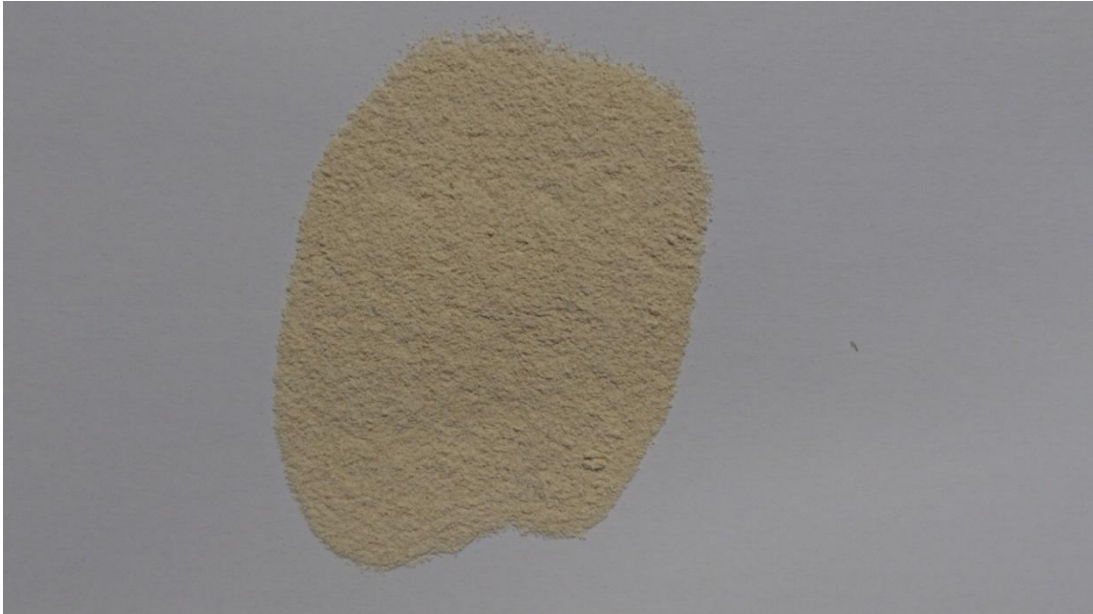
Slika 2.1. Sjeme rukole

- Leteći pepeo, slika 2.2.



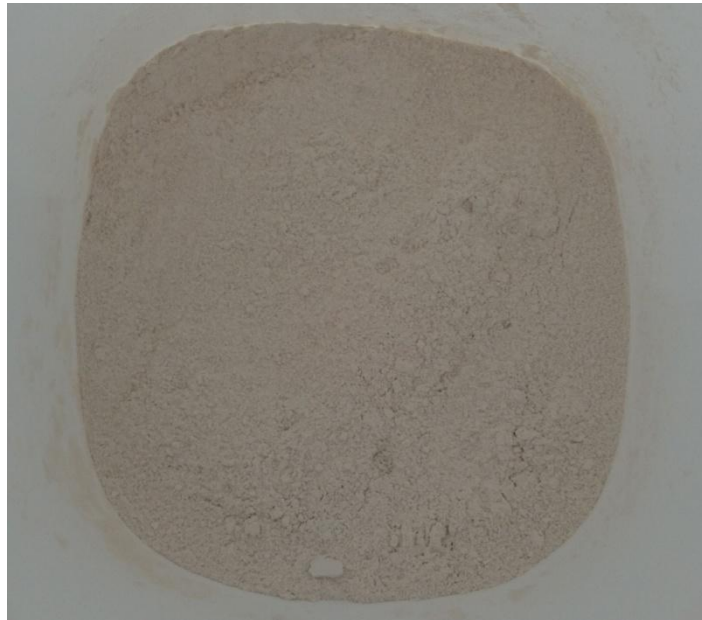
Slika 2.2. Leteći pepeo

- Ljuske jaja, slika 2.3.



*Slika 2.3. Usitnjene ljuske jaja*

- Zeolit NaX, proizvođač Sigma Aldrich, slika 2.4.



*Slika 2.4. Zeolit NaX*

- Humus COMPO SANA, proizvođač Compo GmbH, Njemačka, slika 2.5.



*Slika 2.5. Humus*

- Vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata (slika 2.6.) 8 mM



*Slika 2.6. Vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata*

Vodena otopina bakrovog(II) sulfata pentahidrata je pripravljena otapanjem 5,9924 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u  $3 \text{ dm}^3$  destilirane vode kako bi se dobila koncentracija od 8 mM. Točna koncentracija pripravljene otopine je provjerena spektrofotometrijski pomoću UV/VIS spektrofotometra, a iznosila je  $7,945 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

- vodovodna voda
- HCl, 20 % otopina.



## 2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- Peć Demitem Easy (slika 2.7.)



*Slika 2.7. Peć*

- $\mu$ Autolab III potencijostat (Metrohm-Autolab) kontroliran GPES 4.9 softverom (slika 2.8.)



*Slika 2.8.  $\mu$ Autolab III potencijostat (Metrohm-Autolab)*



- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.9.)



*Slika 2.9. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201*

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

U reaktorima su pripremljene suspenzije miješanjem 0,5 dm<sup>3</sup> otopine teškog metala s dodatkom 10 g sorbensa. Kao izvor otopine teškog metala pripremljena je vodena otopina CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O početne koncentracije 7,945 mmol dm<sup>-3</sup>, dok su se kao sorbensi upotrijebili sljedeći materijali: leteći pepeo, usitnjene ljuske jaja, zeolit NaX te humus u kojem će se kasnije saditi biljka. Suspenzije su ostavljene deset dana na sobnoj temperaturi kako bi se izvršio proces sorpcije bakra na sorbens. Reaktori su se protresli nekoliko puta dnevno kako bi se pospješio proces sorpcije. Nakon isteka odabranog vremenskog perioda sorpcije (deset dana), uzeti su uzorci otopine koji su se centrifugirali i filtrirali kako bi se odredila koncentracija bakra u otopini nakon izvršene sorpcije, odnosno kako bi se odredila količina bakra koja se vezala na sorbens.

Količina sorbiranih bakrovih iona na sorbensima ( $q_e$ ) izračuna se kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm<sup>-3</sup>

$V$  – volumen otopine, 0,5 dm<sup>3</sup>

$m$  – masa sorbensa, 10 g.

Nakon završenog procesa sorpcije, uzorak sorbensa se profiltrirao i zamiješao s humusom za sadnju u teglici te se u njemu posijala rukola. Sorbens je predstavljao jedan od mogućih izvora bakra koji će rukola potencijalno usvojiti iz humusa prilikom svog rasta i razvoja.

Teglice u kojima je posijana rukola u humusu s dodatkom sorbensa je isključivo zalijevana vodovodnom vodom; ukupno četiri teglice. U petoj teglici je posijana rukola u humusu bez dodataka te je ta teglica zalijevana isključivo vodenom otopinom bakra koncentracije 7,945 mmol dm<sup>-3</sup>. U šestoj teglici je posijana rukola u humusu bez dodataka te je zalijevana samo vodovodnom vodom i služila je kao referentni uzorak.

Nakon četrdeset dana iz svake se tegle rukola sabrala te ostavila sušiti na sobnoj temperaturi (oko 25°C) u periodu od dva dana. Nakon što se dobila odgovarajuća

suhoća uzoraka, što je utvrđeno promjenom boje i opipom uzorka biljke, rukola se usitnila i pripremila za daljnja ispitivanja.

Nakon završene pripreme od svakog uzorka se uzeo po 1 g rukole i premjestio u lončiče za žarenje te prenio u peć za žarenje. Uzorci su se spalili preko noći na temperaturi od 500°C (slika 2.10.).



*Slika 2.10. Uzorci pripremljeni za žarenje u peći na 500°C*

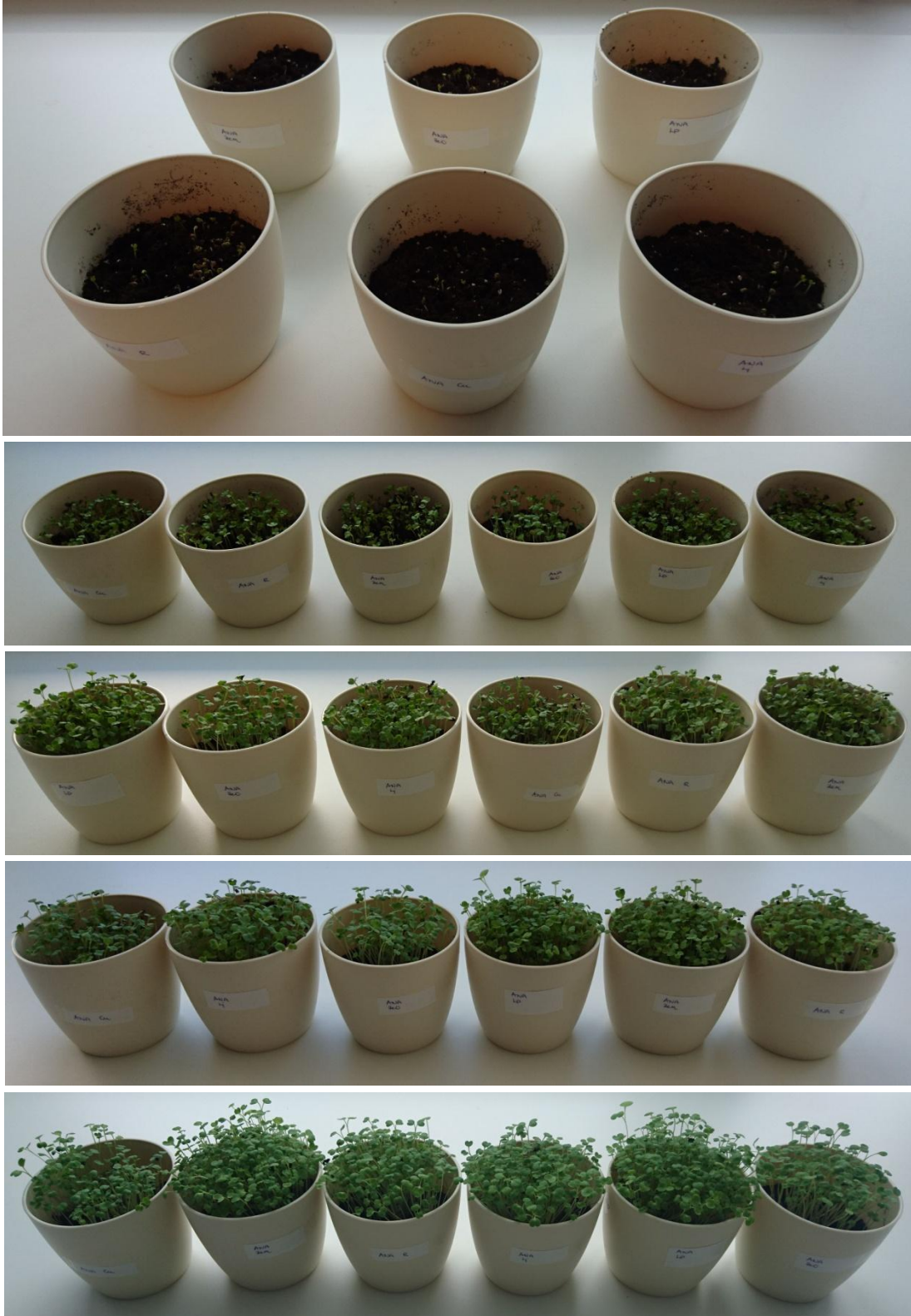
Nakon što su izvađeni iz peći, uzorci su ohlađeni te ih je potrebno otopiti u 5 mL 20 % HCl. Dobivena otopina je profiltrirana, a dobiveni filtrat nadopunjen do oznake ultračistom vodom (odmjerna tikvica od 50 mL) te dobro promiješan. Ovako pripremljene otopine uzoraka su spremne za analizu koncentracija teških metala u njima.

Koncentracije metala u tragovima (cink, bakar, kadmij i olovo) određene su diferencijalnom impulsnom anodnom "stripping" voltametrijom (DPASV). Mjerenja su provedena na  $\mu$ Autolab III potencijostatu (Metrohm-Autolab) kontroliranom GPES 4.9 softverom u sustavu s tri elektrode u otopini analita - ćeliji (663 VA Stand, Metrohm). Ag|AgCl(zas.)NaCl elektroda se koristila kao referentna elektroda, platinska žica kao pomoćna elektroda te nepomična kapajuća živina elektroda (SMDE) kao radna elektroda. Analize metala u tragovima su izvedene pomoću potpuno automatiziranog sustava sastavljenog od instrumenta, izmjenjivača uzorka iz kućne radinosti te pet Cavro XE 1000 pumpi za šprice. Analiza je izvršena na Institutu Ruđer Bošković.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA RUKOLE

Na slikama 3.1.-3.7. prikazan je rast i razvoj rukole uzgajane u teglicama u periodu od četrdeset dana.



*Slika 3.1. Rast i razvoj rukole u prvih deset dana od sadnje*

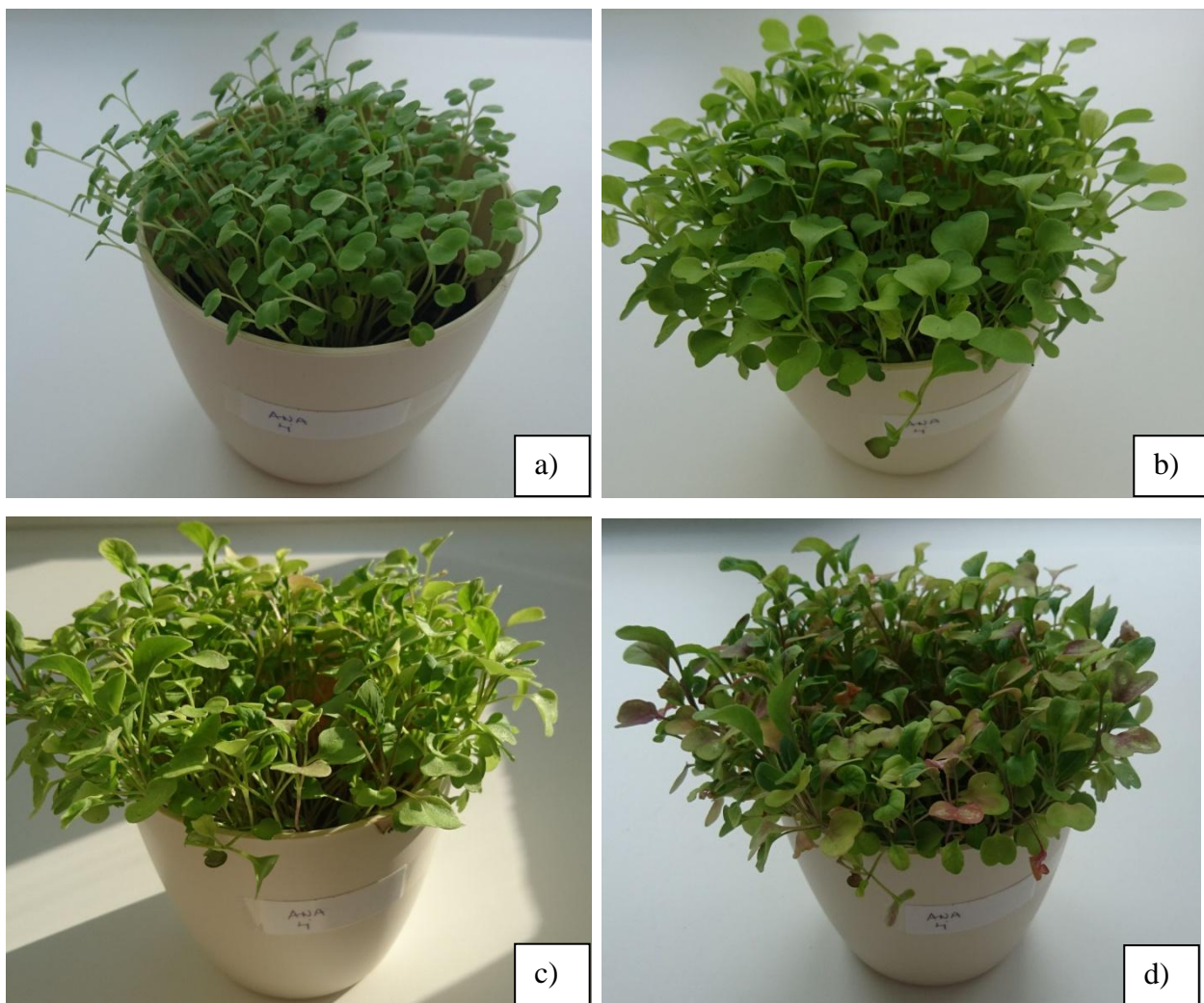




**Slika 3.2.** Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu bez dodataka, a koja je zalijevana s  $H_2O$



**Slika 3.3.** Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom letećeg pepela na koji je vezan bakar, a koja je zalijevana s  $H_2O$



*Slika 3.4. Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom ljuskica jaja na koje je vezan bakar, a koja je zalijevana s H<sub>2</sub>O*





*Slika 3.5. Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom zeolita NaX na koji je vezan bakar, a koja je zalijevana s H<sub>2</sub>O*



*Slika 3.6. Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom humusa na koji je vezan bakar, a koja je zalijevana s H<sub>2</sub>O*



**Slika 3.7.** Izgled rukole: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu bez dodataka, a koja je zalijevana samo s vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Na slikama 3.1.-3.7. prikazan je rast i razvoj rukole uzgajane u teglicama u periodu od četrdeset dana. Kod svih uzoraka je uočen normalan rast i razvoj rukole u prvih dvadeset dana uzgoja, neovisno u kojem humusu je rukola uzgajana ili s kojom otopinom je zalijevana.

Nakon dvadesetog dana kod gotovo svih uzoraka je uočeno da se biljka počinje pomalo sušiti i venuti bez obzira na način tretiranja (3.2.-3.6.) što je posebno došlo do izražaja četrdeseti dan tretiranja.

Uzorak koji je pokazao odstupanja od navedenih uočenih pojava je uzorak rukole koji je uzgajan u humusu bez dodataka, a koji je zalijevan s vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , slika 3.7. Naime, rukola je dvadeseti dan pokazala znakove iznenadnog trovanja, počela se sušiti i venuti, 3.7. b). Međutim, daljnjim tretiranjem vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , rukola se naglo oporavila i nastavila dalje rasti. Pretpostavka je da je do propadanja rukole došlo zbog naglog zatopljenja u periodu tretiranja (prevelike vrućine s obzirom da je biljka tretirana u lipnju) te je rukoli bila potrebna dodatna količina vodene otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  za njen normalan rast i razvoj.

Ono što se također uočava kod ovog uzorka je boja rukole koja je znatno tamnije nijanse od ostalih uzoraka rukole, kao i da je upravo ova rukola imala najmanje osušenih listova na kraju tretiranja. Pretpostavka je da je bakar, kojim je rukola zalijevana, biljka uspješno usvojila te da je upravo taj bakar odgovoran za tamniju nijansu zelene boje jer jedna od funkcija bakra je i stabilizacija molekula klorofila.



### 3.2. HIPERAKUMULACIJA BAKRA KAO TEŠKOG METALA

Biljke za ishranu koriste hranjive tvari koje čine elemente ishrane, a dijele se na korisne elemente (Co, Na, V, Ti, La, Ce, Si, Al, Se) i toksične elemente (Cr, Co, U, Hg, Pb, As) te na markoelemente (C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe) i mikroelemente (B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni).

Makroelementi su najčešće zastupljeni u količini većoj 0,1%, dok su mikroelementi prisutni tek u tragovima (0,1% - 0,0001% na suhu tvar biljke). Prisutni mikroelementi mogu imati štetne posljedice za rast i razvoj biljke ukoliko dođe do njihovog povišenog sadržaja u biljci.<sup>37</sup>

Upravo je zbog navedenih razloga, u okviru ovog diplomskog rada, istražen utjecaj bakra na rast i razvoj rukole te njena sposobnost akumulacije bakra u svojim organima. U tablici 3.1. su prikazani rezultati sorpcije bakrovih iona na različitim sorbensima koji su dodani humusu prije sadnje rukole, a služili su kao izvor bakra kao teškog metala.

*Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni nakon 10 dana sorpcije*

<i>Sorbens/koncentracija</i>	<i>leteći pepeo</i>	<i>ljskice</i>	<i>zeolit NaX</i>	<i>humus</i>
	<i>klase F</i>	<i>jaja</i>		<i>COMPO SANA</i>
$c_0$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	7,945			
$c_e$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	4,836	0,265	0,130	3,828
$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,155	0,384	0,391	0,206
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,85	24,40	24,85	13,09
<i>učinkovitost sorpcije (%)</i>	39,13	96,67	98,36	51,82

Na temelju prikazanih rezultata iz tablice 3.1. može se vidjeti da je najveća učinkovitost sorpcije bakra iz vodene otopine CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O postignuta kad su se kao sorbens koristili zeolit NaX te ljskice jaja (98,36%, odnosno 96,67%) što je i bilo očekivano s obzirom na proučene znanstvene radove. Sorpcijom bakra na humusu i letećem pepelu klase F postignuta je nešto niža učinkovitost sorpcije.

U tablici 3.2. su prikazani eksperimentalni podatci dobiveni nakon analize otopina rukole diferencijalnom impulsnom anodnom "stripping" voltametrijom (DPASV).

**Tablica 3.2.** Koncentracije teških metala detektirane u rukoli

Biljka	Humus	Način zalijevanja	Dodani volumen CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O mL	Koncentracija teškog metala (μg g <sup>-1</sup> )			
				Cu	Zn	Cd	Pb
Rukola ( <i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav.)	bez dodataka	H <sub>2</sub> O	/	20,02	288,57	0,43	5,69
	dodatak letećeg pepela klase F zasićenog s bakrom	H <sub>2</sub> O	/	122,40	140,57	0,13	0,69
	dodatak ljuskica jaja zasićenih s bakrom	H <sub>2</sub> O	/	189,23	90,53	0,11	1,14
	dodatak zeolita NaX zasićenog s bakrom	H <sub>2</sub> O	/	221,70	97,11	0,08	0,67
	dodatak humusa zasićenog s bakrom	H <sub>2</sub> O	/	70,86	148,98	0,23	184,21
	bez dodataka	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	590	624,32	52,61	0,74	6,34

Analizom otopina rukole diferencijalnom impulsnom anodnom "stripping" voltametrijom uočeno je da je od svih uzoraka rukole koje su uzgajane u humusu s dodatkom, a zalijevane vodovodnom vodom, najviše bakra usvojila ona rukola koja je uzgajana u humusu sa zeolitom NaX kao dodatkom (221,70 μg g<sup>-1</sup>), a potom rukola koja je uzgajana u humusu s dodatkom ljuskica jaja (189,23 μg g<sup>-1</sup>). Dobiveni rezultati

ne iznenađuju s obzirom da su se ovi materijali pokazali kao najučinkovitiji sorbensi u vezanju bakra iz vodene otopine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Iako je leteći pepeo na sebe adsorbirao manje bakra od zeolita NaX, ljuskica jaja te humusa, rukola koja je uzgajana u humusu s dodatkom istog, također je pokazala povećanu koncentraciju usvojenog bakra, štoviše, rukola je usvojila više bakra nego rukola koja je uzgajana u humusu s dodatkom humusa na koji je prethodno vezan bakar iz vodene otopine ( $122,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Najmanje bakra je usvojila rukola koja je uzgajana u humusu s dodatkom humusa, samo  $70,86 \mu\text{g g}^{-1}$ . Isto tako, ako se promotre koncentracije ostalih metala koji su analizirani, cink, kadmij te olovo, njihove izmjerene koncentracije su bile znatno više u odnosu na izmjerene koncentracije istih metala, ali u drugim uzorcima rukole (cink =  $148,98 \mu\text{g g}^{-1}$ , kadmij =  $0,23 \mu\text{g g}^{-1}$  te olovo =  $184,21 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Pretpostavka je da su povišene koncentracije metala posljedica dodatne količine humusa koji je dodan, a prema specifikacijama proizvođača ovi metali su prisutni u njegovom sastavu.

Analizirajući otopinu rukole koja je uzgajana u humusu bez dodataka, a koja je zalijevana s vodenom otopinom  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , uočeno je kako je rukola usvojila jako puno bakra ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) bez pokazivanja vidljivih znakova fitotoksičnosti. Naprotiv, listovi ove rukole bili su čak i tamnije nijanse zelene boje od ostalih uzoraka. Osim toga, nakon četrdeset dana tretiranja ova rukola je imala najmanje osušenih listova.






Koncentracije ostalih metala su se nalazile u dozvoljenim granicama.


Prema literaturnim podacima hiperakumulatori su biljke koje akumuliraju  $> 10\,000 \mu\text{g g}^{-1}$  (1 %) mangana i cinka,  $> 1000 \mu\text{g g}^{-1}$  (0,1 %) arsena, kobalta, bakra, nikla, olova, antimona, selena i talija te  $> 100 \mu\text{g g}^{-1}$  (0,01 %) kadmija u zračnim organima bez pojave fitotoksičnosti.<sup>26</sup> S obzirom da je rukola u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Dobiveni rezultati otvaraju mogućnosti daljnjim istraživanjima kako bi se ustanovilo koliko dugo bi se biljka trebala tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala na rukoli.

## **4. ZAKLJUČAK**



Zadatak diplomskog rada bio je ispitati utjecaj zalijevanja rukole otopinom bakra kao teškog metala, kao i ispitati utjecaj raznih dodatka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u rukoli, od sadnje do sabiranja biljke. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti:

-  Vizualnom karakterizacijom rukole uočilo se kako niti jedna rukola, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti.
-  S obzirom na izmjerene povišene koncentracije bakra u rukoli u odnosu na referentni uzorak rukole, može se zaključiti kako rukola uspješno usvaja bakar iz humusa s dodatcima, odnosno iz otopine s kojom je zalijevana.
-  Ovisnost sorbensa u humusu mijenja sadržaj usvojenog bakra u biljci. Najviše bakra je usvojila rukola iz humusa s dodatkom zeolita NaX zasićenog s bakrom ( $221,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ), dok je najmanje bakra usvojila rukola uzgajana u humusu s dodatkom humusa na koji je prethodno vezan bakar ( $70,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ).
-  Promatrajući ostale koncentracije detektiranih metala od interesa, najviše koncentracije su izmjerene u rukoli koja je uzgajana u humusu s dodatkom humusa na koji je vezan bakar (cink =  $148,98 \mu\text{g g}^{-1}$ , kadmij =  $0,23 \mu\text{g g}^{-1}$  te olovo =  $184,21 \mu\text{g g}^{-1}$ ).
-  Najviša koncentracija bakra u organima rukole izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Listovi ove rukole bili su tamnije nijanse zelene boje od ostalih uzoraka. Nakon četrdeset dana tretiranja ova rukola je imala najmanje osušenih listova.

 S obzirom da je rukola u periodu od četrdeset dana tretiranja usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima, posebno ona rukola koja je zalijevana vodenom otopinom bakra ( $624,32 \mu\text{g g}^{-1}$ ) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal.

## **5. LITERATURA**

1. *P. Ahmad*, Plant Metal Interaction: Emerging Remediation Techniques, Elsevier, Amsterdam, 2016.
2. URL:<http://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm> (18.10.2018.)
3. URL:<http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx> (18.10.2018.)
4. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
5. URL:[http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/\\_elementi/cu/index.html#OPCENTO](http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/_elementi/cu/index.html#OPCENTO) (23.10.2018.)
6. URL:<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f0/NatCopper.jpg> (4.12.2018.)
7. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344> (30.10.2018.)
8. URL: <http://metalcentar.ba/obojeni-metali/bronca/> (30.10.2018.)
9. URL:<http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm> (4.12.2018.)
10. *A. Đureković*, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, Zagreb, 1996., str. 251-264.
11. URL:<https://www.ice.org.uk/news-and-insight/the-civil-engineer/may-2018/fly-ash-supplied-dwindle> (11.12.2018.)
12. *J. Zelić, Z. Osmanović*, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2014., str. 190-207.
13. *R. Siddique*, Waste Materials and By – Products in Concrete, Springer, 2008., str. 177-183.
14. URL:<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/jaje> (x.x.2018.)
15. URL:<https://banjaluka.net/uz-pomoc-ljuske-od-jajeta-otarasite-se-stetocina-u-basti/> (22.11.2018.)
16. URL:<https://vrtlarica.com/kako-koristiti-ljuske-jaja-u-vrtu/> (3.12.2018.)
17. *I. Trpčić, B. Njari, N. Zdolec, Ž. Cvrtila Fleck, T. Fumić, L. Kozačinski*, Mikrobiološka kakvoća i ocjena svježine konzumnih jaja, Meso: prvi hrvatski časopis o mesu **12** (5) (2010) 286-293.
18. *J. Weitkamp*, Zeolites and catalysis, Solid State Ionics **131** (2000) 175-188.
19. URL: <https://www.life-beauty.eu/pma-zeolite-P121.html> (21.1.2019.)
20. *S. Svilović*, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009, str. 16-17.

21. URL:<https://hr.wikipedia.org/wiki/Humus> (21.11.2018.)
22. Soil Atlas of Europe, European Soils Bureau Network Luxemburg, 2005.
23. URL:<http://taxgroup.com.ua/shho-ye-pochatkom-dlya-zastosuvannya-novoyi-groshovoyi-otsinki-zemli/> (22.11.2018.)
24. A. Špoljar, Tloznanstvo i popravak tla, I. dio, Visoko gospodarsko učilište, Križevci, 2007.
25. D. Mutavdžić Pavlović, M. Kaštelan-Macan, Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu (Interna skripta), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
26. N. Rasico, F. Navari-Izzo, Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?, *Plant Sci.* **180** (2011) 169-181.
27. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57222> (27.11.2018.)
28. M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy. Comb. Sci.* **36** (2010) 327-363
29. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 1-7.
30. J. Zelić, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013, str. 46-49.
31. A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
32. E. L. Paul, V. A. Atimeo-Obeng, S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, Wiley, U.S.A., 2003.
33. URL:<https://bs.wikipedia.org/wiki/Brassicaceae> (15.11.2018.)
34. URL:<https://www.plantea.com.hr/rikula/> (23.11.2018.)
35. URL:[https://www.google.hr/search?q=rukola&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjKhbaq25ffAhUEqQKHYZBDcQQ\\_AUIDigB&biw=1920&bih=927#imgrc=qV9I6qcpAL1HIM](https://www.google.hr/search?q=rukola&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjKhbaq25ffAhUEqQKHYZBDcQQ_AUIDigB&biw=1920&bih=927#imgrc=qV9I6qcpAL1HIM): (29.11.2018.)
36. URL:<http://hidroplante.blogspot.com/2013/05/rucula-eruca-sativa> (29.11.2018.)
37. V. Vukadinović, Z. Lončarić, *Ishrana bilja*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 1998.