Štitasta ognjica (Iberis umbellata L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra

Deronja, Kata Manda

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:167:298640

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ŠTITASTA OGNJICA (*IBERIS UMBELLATA* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

DIPLOMSKI RAD

KATA MANDA DERONJA
Matični broj: 188

Split, listopad 2018.

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

ŠTITASTA OGNJICA (*IBERIS UMBELLATA L.*) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

DIPLOMSKI RAD

KATA MANDA DERONJA
Matični broj: 188

Split, listopad 2018.

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

GARDEN CANDYTUFT (*IBERIS UMBELLATA* L.) AS A POTENTIAL COPPER HYPERACCUMULATOR

DIPLOMA THESIS

KATA MANDA DERONJA
Parent number: 188

Split, October 2018.

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:

ŠTITASTA OGNJICA (*IBERIS UMBELLATA* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

Kata Manda Deronja, 188

Sažetak: U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj zalijevanja štitaste ognjice (*Iberis umbellata* L.) otopinom teškog metala (bakra), kao i utjecaj raznih dodatka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u štitastoj ognjici. Vizualnom karakterizacijom štitaste ognjice uočilo se kako niti jedna štitasta ognjica, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti. Najviša koncentracija bakra u organima štitaste ognjice izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731,61 μg g^{-1}), dok je najniža koncentracija izmjerena u uzorku štitaste ognjice koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu bez dodataka (7,07 μg g^{-1}). U ovisnosti vrste sorbensa u humusu mijenja se i sadržaj bakra u biljci pa je tako najviša koncentracija bakra u organima biljke detektirana u štitastoj ognjici uzgajanoj u humusu s dodatkom ljuskica jaja (69,78 μg g^{-1}), a najniža u humusu s dodatkom zeolita NaX (37,14 μg g^{-1}). S obzirom da je štitasta ognjica u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima (731,61 μg g^{-1}) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Daljnjim istraživanjima štitasta ognjica bi se trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala u štitastoj ognjici.

Ključne riječi: hiperakumulacija, *Iberis umbellata* L., štitasta ognjica, bakar

Rad sadrži: 45 stranica, 27 slika, 4 tablice, 30 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: 11. listopada 2018.

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:

GARDEN CANDYTUFT (*IBERIS UMBELLATA* L.) AS A POTENTIAL COPPER HYPERACCUMULATOR

Kata Manda Deronja, 188

Abstract: In this diploma thesis, the influence of watering of the garden candytuft (*Iberis umbellata* L.) with solution of heavy metal (copper), as well as the influence of various humus additions to the ability of copper hyperaccumulation in garden candytuft was examined. By visual characterization of the garden candytuft, it was noticed that the garden candytuft, independently in which humus the plant was growing or with what it was watered, did not show any visible signs of phytotoxicity. The highest concentration of copper in the garden candytuft was measured in the samples of the plant that was watered with a solution of heavy metal $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731.61 μg g^{-1}), while the lowest concentration was measured in the sample of the garden candytuft which was watered with water and grown in humus without additives (7.07 μg g^{-1}). Depending on the type of sorbent added in humus, the copper content in the plant also varied. The highest concentration of copper in the plant organs was detected in the garden candytuft grown in humus with the addition of egg shells (69.78 μg g^{-1}), and the lowest in humus with the addition of zeolite NaX (37.14 μg g^{-1}). Given that the garden candytuft in a forty-day period of watering with an aqueous copper solution has taken up a high concentration of copper in its organs (731.61 μg 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 garden candytuft should be treated longer with aqueous copper solution to prove the hyperaccumulation of copper as a heavy metal in the garden candytuft.

Keywords: hyperaccumulation, *Iberis umbellata* L., garden candytuft, copper

Thesis contains: 45 pages, 27 pictures, 4 tables, 30 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: October 11th, 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 do rujna 2018. godine.

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

Zahvala

Zahvaljujem se dr. sc. Dariu Omanoviću, znanstvenom savjetniku, na stručnoj pomoći i savjetima.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, na vodstvu i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada. Želim se također zahvaliti mojoj obitelji i prijateljima koji su mi pružali podršku za vrijeme studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodenu otopinu teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- Izvršiti sorpciju bakra iz vodene otopine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na različitim sorbensima (zeolit NaX, leteći pepeo, ljuskice jaja i humus).
- Pripremiti humus sa sorbensima na kojima je vezan bakar.
- Posaditi štitastu ognjicu (*Iberis umbellata* L.) u različito pripremljenim humusima i pratiti njen rast i razvoj.
- Zalijevati štitastu ognjicu posađenu u čistom humusu bez dodataka vodenom otopinom teškog metala u vremenskom periodu od četrdeset dana.
- Zalijevati štitastu ognjicu posađenu u humusima s dodatcima vodovodnom vodom u vremenskom periodu od četrdeset dana.
- Nakon četrdeset dana tretiranja sabrati štitastu ognjicu te ostaviti na sobnoj temperaturi da se osuši.
- Provesti analizu teških metala u osušenim uzorcima štitaste ognjice te odrediti koncentraciju teških metala.

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj zalijevanja štitaste ognjice (*Iberis umbellata* L.) otopinom teškog metala (bakra), kao i utjecaj raznih dodatka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u štitastoj ognjici. Vizualnom karakterizacijom štitaste ognjice uočilo se kako niti jedna štitasta ognjica, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti. Najviša koncentracija bakra u organima štitaste ognjice izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731,61 μg g^{-1}), dok je najniža koncentracija izmjerena u uzorku štitaste ognjice koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu bez dodataka (7,07 μg g^{-1}). U ovisnosti vrste sorbensa u humusu mijenja se i sadržaj bakra u biljci pa je tako najviša koncentracija bakra u organima biljke detektirana u štitastoj ognjici uzgajanoj u humusu s dodatkom ljuskica jaja (69,78 μg g^{-1}), a najniža u humusu s dodatkom zeolita NaX (37,14 μg g^{-1}). S obzirom da je štitasta ognjica u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima (731,61 μg g^{-1}) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Daljnjim istraživanjima štitasta ognjica bi se trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala u štitastoj ognjici.

Ključne riječi: hiperakumulacija, *Iberis umbellata* L., štitasta ognjica, bakar

SUMMARY

In this diploma thesis, the influence of watering of the garden candytuft (*Iberis umbellata* L.) with solution of heavy metal (copper), as well as the influence of various humus additions to the ability of copper hyperaccumulation in garden candytuft was examined. By visual characterization of the garden candytuft, it was noticed that the garden candytuft, independently in which humus the plant was growing or with what it was watered, did not show any visible signs of phytotoxicity. The highest concentration of copper in the garden candytuft was measured in the samples of the plant that was watered with a solution of heavy metal $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731.61 $\mu g\ g^{-1}$), while the lowest concentration was measured in the sample of the garden candytuft which was watered with water and grown in humus without additives (7.07 $\mu g\ g^{-1}$). Depending on the type of sorbent added in humus, the copper content in the plant also varied. The highest concentration of copper in the plant organs was detected in the garden candytuft grown in humus with the addition of egg shells (69.78 $\mu g\ g^{-1}$), and the lowest in humus with the addition of zeolite NaX (37.14 $\mu g\ g^{-1}$). Given that the garden candytuft in a forty-day period of watering with an aqueous copper solution has taken up a high concentration of copper in its organs (731.61 $\mu g\ g^{-1}$) 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 garden candytuft should be treated longer with aqueous copper solution to prove the hyperaccumulation of copper as a heavy metal in the garden candytuft.

Keywords: hyperaccumulation, *Iberis umbellata* L., garden candytuft, copper

SADRŽAJ

UVOD ... **1**
1. OPĆI DIO ... **3**
1.1. TEŠKI METALI ... **4**
1.1.1. BAKAR ... 4
1.2. ZEOLITI ... **7**
1.2.1. PRIRODNI ZEOLITI ... 7
1.2.2. SINTETSKI ZEOLITI ... 7
1.2.3. STRUKTURA I KEMIJSKI SASTAV ZEOLITA ... 8
1.2.4. ZEOLIT NaX ... 9
1.2.5. PRIMJENA ZEOLITA ... 10
1.3. LJUSKA JAJETA ... **11**
1.4. LETEĆI PEPEO ... **12**
1.4.1. PODJELA LETEĆEG PEPELA ... 13
1.5. HUMUS ... **14**
1.6. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA ... **15**
1.6.1. MEHANIZMI HIPERAKUMULACIJE TEŠKIH METALA ... 15
1.7. SORPCIJA ... **17**
1.7.1. ADSORPCIJA ... 17
1.7.2. IONSKA IZMJENA ... 18
1.8. ŠTITASTA OGNJICA (*IBERIS UMBELLATA* L.) ... **19**
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... **20**
2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE ... **21**
2.2. INSTRUMENTI ... **24**
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA ... **26**
3. REZULTATI I RASPRAVA ... **28**
3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA ŠTITASTE OGNJICE ... **29**
3.2. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA ... **36**
4. ZAKLJUČAK ... **40**
5. LITERATURA ... **43**

UVOD

Razvitak industrije i porast broja stanovnika doveo je do globalnog zagađenja čovjekove sredine. Različite vrste zagađivača se iz različitih vrsta industrije ispuštaju u okoliš bez prethodne obrade i ispitivanja. Zagađivači okoliša poput teških metala dospijevaju u vode i tla te tako utječu na sve žive vrste u ekosustavu.

U biološkim procesima teški metali se dijele na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni su potrebni organizmima u malim količinama (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Mo), dok neesencijalni zbog nemogućnosti biološke razgradnje nisu potrebni za rast i razvoj (Cd, Pb, As, Hg, Cr), već predstavljaju opasnost zbog njihove toksičnosti.

Danas se veliki naglasak stavlja na biljke koje imaju sposobnost hiperakumulacije, tj. mogućnosti uzimanja velikih količina teških metala iz tla bez opasnosti od fitotoksičnosti. Jednom nakon tretiranja onečišćenog tla biljkama koje su akumulatori metala, one se uklanjaju s površine i odlažu na odlagališta opasnog otpada, spaljuju se u spalionicama ili koriste za dobivanje čistih metala. Ovaj se postupak remedijacije može više puta ponavljati sve dok razina onečišćenja tla ne dođe ispod granične vrijednosti.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti može li biljka štitasta ognjica poslužiti kao hiperakumulator bakra iz tla u koje su dodani različiti sorbensi na kojima je vezan bakar.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI

Pod pojmom teški metali podrazumijevaju se metali čija je gustoća veća od 5 g cm^{-3}. Čitav niz ovih metala je u obliku elemenata u tragovima neophodan, esencijalan za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave simptoma nedostataka. Teški metali mogu u obliku finih čestica prašine dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. Kruženje teških metala u prirodi ovisi o promjenama kojima ovi metali podliježu.[1] Najčešći izvori onečišćenja tla teškim metalima su metalurška, metaloprerađivačka i elektronička industrija, postrojenja za obradu otpadnih voda, odlagališta otpada, cestovni promet i poljoprivredna gnojiva. Teški metali u okolišu često su kancerogeni i mutageni. Tlima koja su kontaminirana teškim metalima može se povratiti funkcija kemijskim, fizičkim i biološkim tehnikama, ali kemijski i fizički tretmani tla uzrokuju uništavanje biološke raznolikosti tla te se oni više ne mogu upotrebljavati u poljoprivredne svrhe.[2] Olovo je najraširenij teški metal u okolišu jer je, između ostaloga, produkt sagorijevanja nekih vrsta benzina. Kadmij je drugi najveći onečišćivač okoliša, odmah iza olova. U zrak dospijeva najviše iz dimnjaka, spalionica, smeća i čeličana. Uz zrak zagađuju se također voda, tlo i hrana koju jedemo.[3]

1.1.1. BAKAR

Slika 1.1. prikazuje element jedanaeste skupine periodnog sustava elemenata, a to je bakar. Označava se simbolom Cu, atomski (redni ili protonski) broj mu je 29, a atomska masa iznosi 63,546 g mol^{-1}. Gustoća mu je 8,92 g cm^{-3}, a talište 1083 °C.



Slika 1.1. *Bakar*[4]

Bakar je metal svijetlocrvene boje, kubično plošne centrirane kristalne rešetke. U čistom stanju je relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Ima pozitivni standardni redoks potencijal pa se bakar otapa u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Otapa se u vrućoj koncentriranoj sulfatnoj kiselini i u hladnoj razrijeđenoj i koncentriranoj kiselini. U prisutnosti zraka otapa se u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini te koncentriranoj kloridnoj kiselini. Stabilan je na čistom zraku, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu. U prirodi se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda. To su halkozin (Cu_2S), halkopirit ($Cu_2S{\cdot}Fe_2S_3$) i kovelin (CuS). Iz tih ruda se dobiva više od 80 % bakra. Osim sulfidnih ruda, bakar se nalazi i u obliku oksida: kuprit (Cu_2O), malahit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) i azurit ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$. Zbog izvanredne električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji te dobrih mehaničkih svojstva, bakar je često korišten materijal. Upotrebljava se u elektrotehnici kao i u izradi raznih grijača, hladnjaka, kotlova i uparivača. Važno područje primjene bakra jest dobivanje raznih legura, u prvom redu mjedi ili mesinga (Cu i Zn legura) te bronce (Cu i Sn legura) kojoj se po potrebi mogu dodavati aluminij, silicij, olovo, fosfor, itd. Bakar pravi spojeve stupnja oksidacije +1, +2 i +3.[5]

Spojevi bakra stupnja oksidacije +1

Mogu postojati u vodenim otopinama samo ako su netopljivi ili se nalaze vezani u kompleksnim ionima.[5]

Spojevi bakra stupnja oksidacije +2

Pripadaju najvažnijim spojevima ovog elementa. U vodenim otopinama postoji stabilan Cu^{2+} ion.[5]

Spojevi bakra stupnja oksidacije +3

Ti su spojevi vrlo rijetki i za sada nemaju praktične vrijednosti.[5]

1.1.1.1. Toksičnost bakra

Bakar je esencijalan metal za sve žive vrste organizama. U većoj količini je otrovan, posebno za beskralježnjake. U ljudskom tijelu ga prosječno ima 150 mg, a raspodijeljen je u jetri, mozgu i bubrezima. Toksičan unos je 85 g metala te 20 g $CuSO_4$. Smrtonosna doza može biti u količini od 30 do 60 g $CuSO_4$, ako se proguta. Izaziva mučninu,

povraćanje, bolove u stomaku, bolove u mišićima, glavobolju. Za ljude su topljivi bakrovi spojevi slabo otrovni, ali su zato ioni bakra snažni otrovi za niže organizme pa se stoga spojevi bakra upotrebljavaju kao fungicidi.[6]

1.2. ZEOLITI

Zeoliti ili molekulska sita su hidratizirani prirodni i sintetski alumosilikatni spojevi jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkih kisikovih atoma.[7]

1.2.1. PRIRODNI ZEOLITI

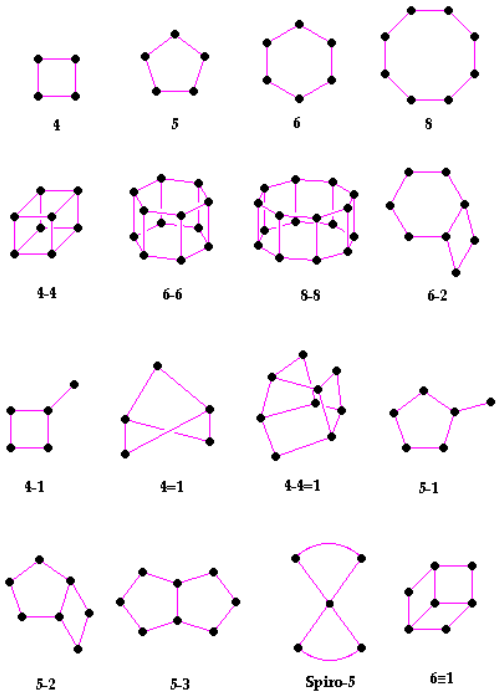
Prirodni zeoliti su minerali čije je nastajanje započelo prije 100 milijuna godina reagiranjem vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama. Promjene temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta imali su utjecaj na kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu različitih vrsta zeolita. Silikatne aluminijske molekule imaju čvrstu trodimenzionalnu strukturu poput pčelinjih saća. Prirodnih zeolita ima oko 63 vrste, a s obzirom na morfološku strukturu javljaju se u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni.[8] Ne mogu se primjenjivati u procesima kod kojih se traži visoka čistoća i homogenost primijenjenog zeolita jer su skoro uvijek kontaminirani drugim mineralima.[9]

1.2.2. SINTETSKI ZEOLITI

Uz 63 vrste zeolita koje se mogu naći u prirodi danas je sintetizirano više od 150 različitih vrsta zeolita. Sintetski zeoliti koriste se za pročišćavanje (sušenje nafte i naftnih destilata, čišćenje prirodnog i drugih plinova od CO_2, uklanjanje sumporovodika, dušičnih i sumpornih oksida), separaciju, za proizvodnju deterđenata, kao katalizatori, za mekšanje vode, kao mikrobiocidna sredstva. Pore su im veće nego kod prirodnih zeolita, stoga je omogućena i njihova primjena kod postupaka koji uključuju veće molekule.[10]

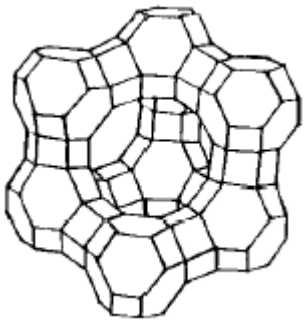
1.2.3. STRUKTURA I KEMIJSKI SASTAV ZEOLITA

Najveći dio zeolita kao primarnu strukturu sadrži SiO_4 i AlO_4 tetraedre koji su povezani preko kisikovih atoma u veće sekundarne jedinice kao što je prikazano na slici 1.2.[10]



Slika 1.2. *Sekundarne strukturne jedinice zeolita*[10]

Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju poliedri koji čine tercijarne strukture, a njihovim povezivanjem nastaju odgovarajući zeoliti kao što je prikazano na slici 1.3. Poliedri su povezani tako da tvore kanale različitih dimenzija, tj. kaveze. Zeoliti se razlikuju po geometriji kanala. Ulazi u kanale zeolita su otvori formirani sa 6, 8, 10, 12 prstenova.[10]



Slika 1.3. *Primjer trodimenzionalne strukture zeolita*[10]

Opća formula zeolita je:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_w \qquad (1)$$

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

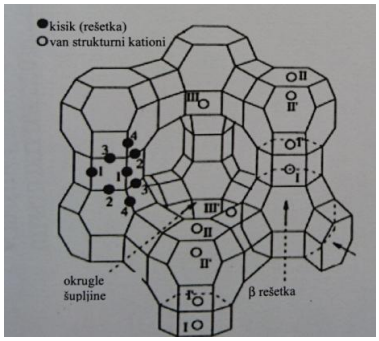
x, y – ovise o tipu zeolita uz uvjet da je $x \geq 2$

w – količina molekula vode u šupljinama strukture.

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.[10]

1.2.4. ZEOLIT NaX

Zeolit X je sintetski oblik u prirodi pronađenog alumosilikatnog minerala faujasita. Izgrađen je iz *β*-rešetke, (engl. *Periodic Building Unit,* PerBU) koja se sastoji od 24 TO_4 tetraedra (T = Al ili Si). Zeolit X nastaje povezivanjem *β*-rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena. Jedinična ćelija zeolita X sastoji se od osam okruglih šupljina, osam *β*-rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi (slika 1.4.) te sadrži 192 TO_4 tetraedra.[11]



Slika 1.4. *Trodimenzionalna struktura FAU zeolita*[11]

Promjer okruglih šupljina iznosi 1,3 nm i do njih se može doći kroz dvanaesteročlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm, dok promjer šesteročlanih prstenova na *β*-rešetki iznosi 0,25 nm. Empirijska formula zeolita X dana je kao $Na_{86}[(AlO_2)]_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 220H_2O$, s tim da količina aluminija u rešetki može varirati od 76 do 94, a voda može reverzibilno napustiti strukturu zeolita. Ioni natrija (ili nekog drugog izmjenjivog kationa) mogu se smjestiti na šest različitih vrsta kristalografskih, tj. kationskih mjesta.[11]

1.2.5. PRIMJENA ZEOLITA

Tri osnovna svojstva zbog kojih zeolit ima široku industrijsku primjenu su:[7]

- postojanje strukturnih šupljina međusobno povezanih strukturnim kanalima
- postojanje hidratiziranih kationa koji uravnotežuju razliku u naboju nastalu izomorfnom zamjenom silicija aluminijem
- postojanje jakih kiselinskih i aktivnih mjesta za reakcije katalizirane metalima.

Zbog nabrojanih svojstava zeoliti su upotrebljivi za:[7]

- sušenje prirodnih i tehničkih plinova, adsorpciju freona u hladnjacima, uklanjanje CO_2 iz prirodnog plina
- ionsku izmjenu (uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, uklanjanje amonijaka iz gradskih i industrijskih voda, radioaktivnih izotopa iz radioaktivnih tekućina)
- doziranje mikroelemenata u poljoprivredna zemljišta i životinjsku hranu
- kao katalizatori u kemijskoj i petrokemijskoj industriji u procesima hidrogenacije, dehidrogenacije, dehidracije i u konverziji ugljikohidrata.

1.3. LJUSKA JAJETA

Osnovnu građu jajeta čine ljuska, bjelanjak i žumanjak. Ljuska jajeta (slika 1.5.) štiti osjetljive dijelove jaja od vanjskih utjecaja, a pri tome omogućuje izmjenu plinova i prijenos topline. Vapnena ljuska je tanka, čvrsta i porozna. Sastoji se uglavnom od kalcijeva karbonata.[12] Osim velike zastupljenosti kalcija (oko 90 %), mogu se još naći i mnogi važni elementi kao što su: mangan, cink, bakar, željezo, fosfor, fluor, krom i molibden.[13]



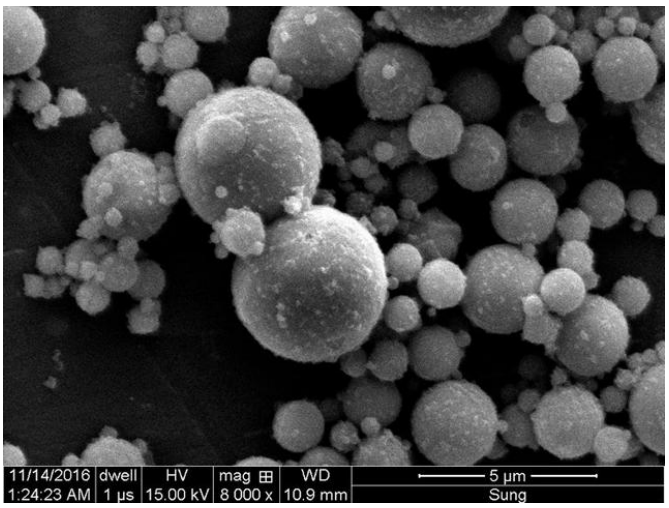
Slika 1.5. *Ljuska jajeta*[14]

Debljina ljuske jajeta je oko 0,35 mm s mnogobrojnim porama. Boja ljuske kokošjih jaja je različita. Intenzitet boje određuje količina pigmenta ovoporfirina u ljusci. Na površini svježih jaja nalazi se amnionska kutikula – potkožica, koja ima antibakterijsko djelovanje i sprječava prodor mikroorganizama u unutrašnjost jaja. S unutarnje strane ljuski priliježu dvije membrane. Na širem, tupom dijelu jajeta, membrane se međusobno odvajaju tvoreći tako zračnu komoricu. Čim je jaje sneseno počinje se hladiti, a sadržaj se stisne.[12]

Danas se u vrtlarstvu ljuske jajeta koriste kao prirodno, organsko gnojivo. Kada se pospu sitni komadići ljuske jajeta po tlu one biljkama daje zdravu dozu kalcija. Uz dušik, fosfor i kalij, kalcij je također bitan za izgradnju stanične stijenke biljke.[15]

1.4. LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo (slika 1.6.) je ostatak nakon spaljivanja mljevenog ugljena u energetske svrhe. Svaki pepeo se ne može izjednačiti s letećim pepelom. Ostatak nakon potpunog sagorijevanja ugljena čine anorganske supstance pa se zato leteći pepeo često označava i kao mineralni dodatak za beton.[16]



Slika 1.6. *Leteći pepeo*[17]

Leteći pepeo nastaje kao nusproizvod u termoelektranama koje imaju pogon na ugljen i koji prethodno mora biti sitno samljeven. U takvim postrojenjima, kada ugljen dođe u peć u zonu visokih temperatura (obično između 1000 °C do oko 1600 °C), hlapljive supstance i organski sastojci sagore, a mineralna onečišćenja iz ugljena zaostaju kao nesagoreni ostatak. Dio se mineralnog ostatka aglomerira kao pepeo donjeg ložišta, a veći dio bude povučen sagorijevnim plinovima te se naziva leteći pepeo. Oni se ne ispuštaju u atmosferu već se zadržavaju primjerice elektrostatskim filtarskim uređajima. Leteći pepeo ima specifične karakteristike po kojima se bitno razlikuju od ostalih industrijskih mineralnih dodataka.[16]

Kemijski sastav ovisi o vrsti upotrijebljenog goriva kao što je prikazano u tablici 1.1.

Tablica 1.1. *Kemijski sastav letećeg pepela*[16]

Kemijski sastav	Leteći pepeo antracitnog ili bituminoznog ugljena	Leteći pepeo od lignita ili lošijih ugljena
	mas. %	mas. %
SiO_2	48	38
Al_2O_3	28	22
Fe_2O_3	9	4
CaO	4	24
MgO	2	5
SO_3	1	3
Gubitak žarenjem	5	1

- mas. - maseni

Uobičajeno se u specifikacijama za leteće pepele ističu dvije karakteristike, a to su veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO_2, odnosno sadržaj kalcijeva oksida. O tim karakteristikama ovisi može li se neki leteći pepeo upotrijebiti za neku namjenu.[16]

1.4.1. PODJELA LETEĆEG PEPELA

Američka normna specifikacija ASTM C 618 leteće pepele dijeli na klasu F i klasu C. Klasa F označava leteće pepele s niskim sadržajem CaO (obično manjim od 5 mas. %), dok klasa C predstavlja leteće pepele s visokim sadržajem CaO (obično između 15 i 40 mas. %).

Leteći pepeli s niskim sadržajem CaO su pepeli od antracitnog i bitumenskog ugljena te se sastoje uglavnom od alumosilikatnog stakla, a pepeli s visokim sadržajem CaO potječu najčešće od ugljena slabije kakvoće. Leteći pepeo klase F je relativno nereaktivan dok leteći pepeo klase C može sadržavati znatnu količinu MgO, sulfata, alkalija te trikalcijski aluminat (C_3A) koji predstavlja najreaktivniji mineral među konstituentima portlandskog cementnog klinkera. Leteći pepeli klase F imaju niže gustoće (srednja vrijednost oko 2,3 kg dm^{-3}), dok se gustoća letećih pepela klase C kreće od vrijednosti 2,6 do 2,7 kg dm^{-3}.[16]

1.5. HUMUS

Humus (slika 1.7.) je vrlo plodna vrsta tla i predstavlja gornji sloj zemlje koji je sastavljen od razgrađenih organskih tvari. Nastao je humifikacijom biljaka i životinja te kao takav nije kemijski spoj nego predstavlja smjesu različitih organskih tvari. Neke od osobina humusa su:

- netopljivost u vodi, ali se može koloidno dispergirati
- sadrži velike količine ugljika (3 – 6 %)
- velika sposobnost adsorpcije i zamjene baza.

Humus se dijeli na blagi i kiseli humus. Blagi humus je zasićen bazama, najviše kationima zemnoalkalijskih metala te se nalazi na najboljim tlima. Kiseli humus je bogat fulvokiselinama i nezasićenim humusnim kiselinama te se nalazi na lošijim tlima. Humus povoljno utječe na strukturu tla tako što teška i zbijena tla postaju rastresitija i rahlija, a time se poboljšava režim vode, zračnost i toplina. S obzirom da je humus bogat ugljikom koji je potreban za život i razmnožavanje mikroorganizama, on povoljno utječe i na biološka svojstva tla. Prilikom raspada humus stvara CO_2 koji je biljci potreban za asimilaciju te aktivaciju biljci nepristupačnih kemijskih spojeva. Metode za određivanje humusa zasnivaju se na oksidaciji ugljika iz humusa jakim oksidansima.[18]



Slika 1.7. *Humus*[19]

1.6. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA

Hiperakumulacija podrazumijeva sposobnost biljnih vrsta da rastu na zagađenom tlu i akumuliraju iznenađujući velike količine teških metala u svoje organe bez pojave fitotoksičnosti. Kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden, nikal i cink spadaju u grupu teških metala koji su potrebni za normalan rast i metabolički razvoj biljke. Spomenuti teški metali mogu dovesti do trovanja kada njihova koncentracija preraste optimalnu vrijednost. Fitotoksičnost teškim metalima može uzrokovati brojne fiziološke procese na stanično-molekulskoj razini kao što su neaktivnost enzima, blokada funkcionalnih grupa metabolički važnih molekula, premještaj i zamjena osnovnih elemenata te ometanje stabilnosti membrane. Prilično česta posljedica trovanja teškim metalima je povećana proizvodnja reaktivne oksidacijske vrste zbog interferencije s aktivnim prijenosom elektrona, posebice onog od membrane kloroplasta. Takvo povećanje količine reaktivne oksidacijske vrste izlaže stanice biljke oksidacijskom stresu koje dovodi do peroksidacije masti, uništenja membrane, "curenja iona" i cijepanja molekule DNK. Biljke pribjegavaju obrambenim mehanizmima koji kontroliraju unos, akumulaciju i translokaciju opasnih elemenata i njihovoj detoksikaciji izlučivanjem slobodnih iona iz citoplazme. Kod procesa hiperakumulacije teški metali se ne zadržavaju u korijenju biljke već su translocirani u izdanak i akumulirani u nadzemne organe biljke, posebice listove.[20]

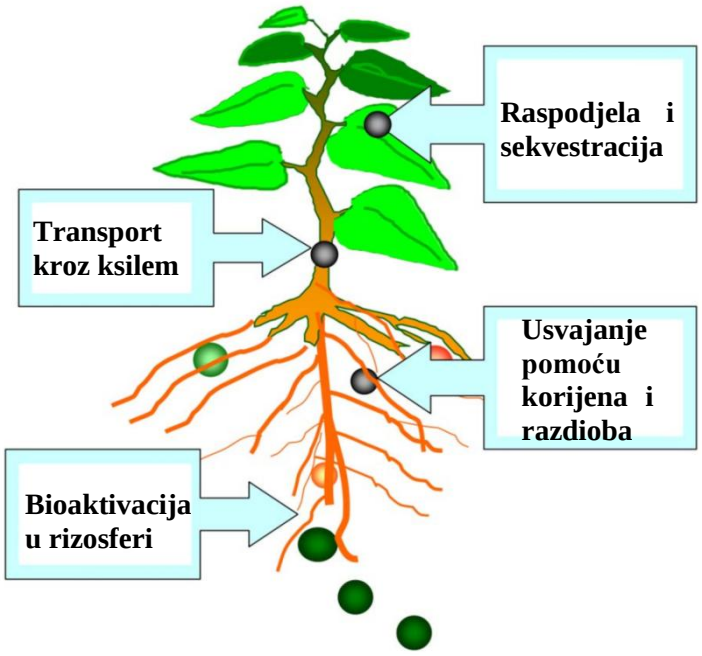
1.6.1. MEHANIZMI HIPERAKUMULACIJE TEŠKIH METALA

Postoje tri glavna procesa pomoću kojih biljke akumuliraju teške metale, a prikazani su na slici 1.8.:[21]

- uzimanje teških metala iz tla kroz korijen biljke – proces ovisi o mnogim karakteristikama tla kao što su pH vrijednost, sadržaj vode, sadržaj organske supstance 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. Taj prijenos se događa gibanjem metala kroz žile ksilema koje su uključene u prijenos vode i otopljenih 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 teških metala u listove, posebice vakuole – proces predstavlja detoksifikaciju i sekvestraciju teških metala u listove. Kad se prenesu u listove oni 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 1.8. *Glavni procesi koji uključuju hiperakumulaciju teških metala u biljci*[22]

1.7. SORPCIJA

Sorpcija je fizički i kemijski proces u kojem se jedna tvar veže za drugu. Sorpcija obuhvaća tri procesa:[23]

- adsorpciju
- apsorpciju
- ionsku izmjenu.

1.7.1. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces koji podrazumijeva promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava, a zasniva se na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom pri čemu dolazi do prijelaza komponenti adsorbata na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa. Tvar na kojoj se odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira na površinu adsorbat.[24]
Stupnjevi adsorpcije:

- difuzija molekule tvari do površine adsorbensa
- difuzija u pore adsorbensa
- nastajanje monosloja adsorbata na površini adsorbensa.

Razlikuju se kemisorpcija i fizička adsorpcija. Kemisorpcija podrazumijeva povezivanje adsorbata i adsorbensa putem kemijske reakcije. Kemijske veze mogu biti ionskog, kovalentnog i koordinacijskog tipa. Značajke fizičke adsorpcije su slabo vezanje molekule plina i čvrstog adsorbensa, osjetljivost na promjenu temperature, velika brzina, mogućnost nastajanja više slojeva te reverzibilnost procesa. Kemisorpcija je sporija od fizičke adsorpcije, nastaje jedan sloj adsorbata te je proces nepovratan. Kao adsorbensi najviše se koriste aktivni ugljen, zeoliti, silika-gel, aktivna glina, itd.[25]

1.7.2. IONSKA IZMJENA

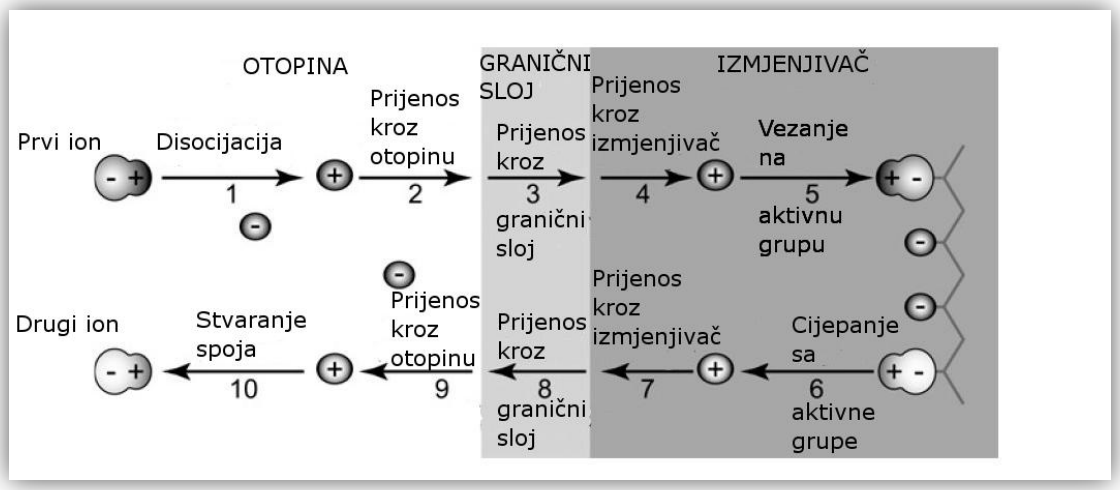
Ionska izmjena (slika 1.9.) je povratljiv proces zamjene iona između krute (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze (otopine) u kojoj je izmjenjivač netopljiv:

$$\underset{\text{krutina}}{\text{I-A+}} + \underset{\text{otopina}}{\text{B+}} \leftrightarrow \underset{\text{krutina}}{\text{I-B+}} + \underset{\text{otopina}}{\text{A+}} \qquad (1)$$

gdje su: I - izmjenjivač

A i B - izmjenjivi ioni.

Ionski izmjenjivači su čvrsti u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona, tj. iz otopine mogu primiti pozitivne ili negativne ione i zamijeniti ih ekvivalentnom količinom vlastitih iona. Osnovna struktura sastoji se 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 mogu biti lako otpušteni ili zamijenjeni drugim protuionom istog predznaka iz otopine pri čemu se osnovna struktura ne mijenja. Ionski izmjenjivači se dijele na kationske, anionske i amfoterne. Kationski izmjenjivači izmjenjuju kation sa svojih aktivnih grupa s kationom iz otopine, dok anionski izmjenjuju svoj anion s anionom iz otopine elektrolita koji nastaje nakon kationske izmjene.[26]



Slika 1.9. *Shematski prikaz procesa ionske izmjene*[27]

1.8. ŠTITASTA OGNJICA (*IBERIS UMBELLATA* L.)

Hrvatski naziv ove biljke je štitasta ognjica (slika 1.10.). To je zeljasta biljka cvjetnice, roda *Iberis* i obitelji Brassicaceae. Ime roda potječe od *Iberije*, drevnog imena Španjolske, a naziv vrste dolazi iz latinske riječi *umbel*, što znači kišobran i odnosi se na oblik cvatnje. Pupoljci biljke su se smjestili neposredno ispod površine tla, a cvjetna os je više ili manje uspravna s nekoliko listova.[28] U tablici 1.2. prikazana je taksonomija biljke.

Tablica 1.2. *Taksonomija štitaste ognjice*[29]

Taksonomija	Naziv
Red	Brassicales Bromhead
Porodica	Brassicaceae
Rod	*Iberis*
Vrsta	*Iberis umbellata* L.



Slika 1.10. *Štitasta ognjica*[30]

Stabljika je zakrivljena u podnožju dok su grane uspravne. Ova biljka doseže visinu od 30 do 50 centimetara. Listovi su zeleni i dugi 15 – 25 milimetara. Čašica cvijeta je ljubičaste boje, dok su latice ljubičaste, bijele ili ružičaste boje. Razdoblje cvatnje traje od svibnja do lipnja. Cvjetovi su hermafroditi i oprašuju ih pčele i leptiri. Ova vrsta je izvorna u mediteranskoj regiji. Nalazi se u većini Europe, osobito uz obalu, od Španjolske do Grčke te sjeverne Amerike.[28]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U radu su korišteni sljedeći materijali i kemikalije:

- Sjeme štitaste ognjice (*Iberis umbellata* L.), proizvođača Tuinplus b. v. Heerenveen, Nizozemska, slika 2.1.



Slika 2.1. *Sjeme štitaste ognjice*

- Leteći pepeo, slika 2.2.



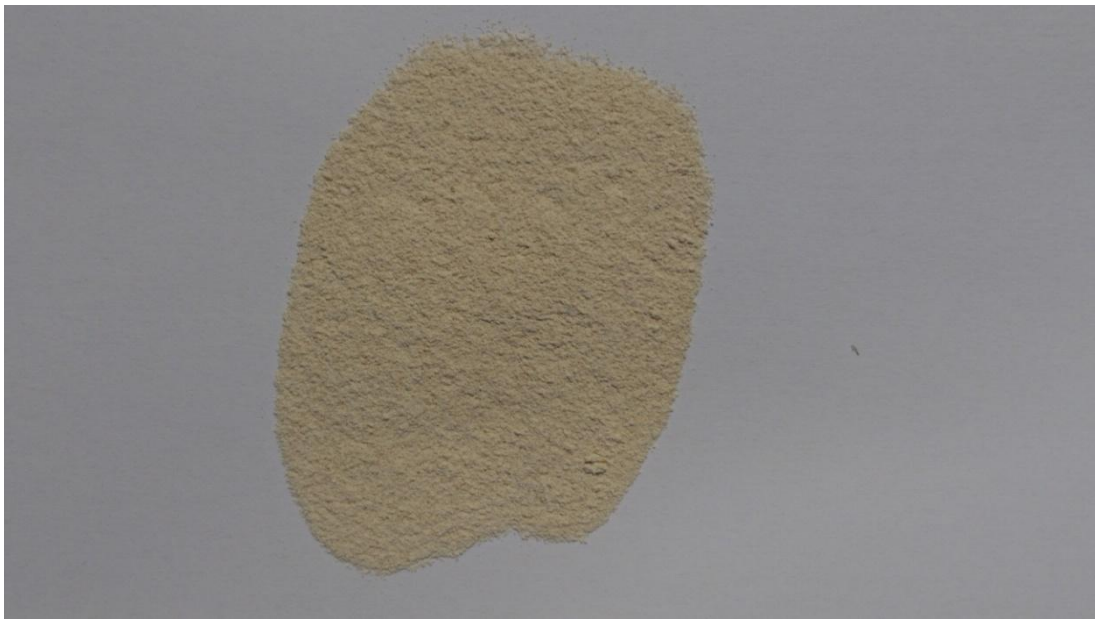
Slika 2.2. *Leteći pepeo*

- Zeolit NaX, proizvođač Sigma Aldrich, slika 2.3.



Slika 2.3. *Zeolit NaX*

- Ljuske od jaja, slika 2.4.



Slika 2.4. *Ljuske od jaja*

- 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 pripremljena otapanjem 5,9924 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u 3 dm^3 destilirane vode kako bi se dobila koncentracija od 8 mM. Točna koncentracija pripremljene otopine je provjerena spektrofotometrijski pomoću UV/VIS spektrofotometra, a iznosila je 7,945 mmol dm^{-3}.

- vodovodna voda

- HCl, 20 % otopina.

2.2. INSTRUMENTI

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- Peć Demiterm Easy (slika 2.7.)



Slika 2.7. *Peć*

- µAutolab III potenciostat (Metrohm-Autolab) kontroliran GPES 4.9 softverom (slika 2.8.)



Slika 2.8. *µAutolab III potenciostat (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

Pripremljene su suspenzije različitih sorbensa (10 g) u otopini teškog metala (0,5 dm^{-3}). Kao izvor otopine teškog metala pripremljena je vodena otopina $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ početne koncentracije 7,945 mmol dm^{-3}, dok su se kao sorbensi upotrijebili sljedeći materijali: leteći pepeo, zeolit, usitnjene ljuske od jajeta te humus u kojem će se kasnije saditi biljka. Suspenzije su ostavljene deset dana na sobnoj temperaturi kako bi se izvršio proces sorpcije. Nekoliko puta dnevno su se protresli reaktori kako bi se pospješio proces sorpcije. Nakon 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 izračuna se kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

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

gdje je:

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

c_e – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol dm^{-3}

V – volumen otopine, 0,5 dm^3

m – masa sorbensa, 10 g.

Uzorak sorbensa se profiltrirao i koristio u daljnjem eksperimentu na način da se zamiješao s humusom za sadnju u teglici te se u njemu posijala štitasta ognjica. Sorbens je predstavljao jedan od mogućih izvora bakra koji će štitasta ognjica potencijalno usvojiti iz humusa prilikom svog rasta i razvoja.

Teglice u kojima je posijana štitasta ognjica u humusu s dodatcima je isključivo zalijevana vodovodnom vodom; ukupno četiri teglice. U petoj teglici je posijana štitasta ognjica u humusu bez dodataka te je ta teglica zalijevana isključivo vodenom otopinom teškog bakra koncentracije 7,945 mmol dm^{-3}. U šestoj teglici je posijana štitasta ognjica u humusu bez dodataka te je zalijevana samo vodovodnom vodom i služila je kao referentni uzorak.

Nakon četrdeset dana iz svake se tegle sabrala štitasta ognjica te se 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, štitasta ognjica se usitnila.

Nakon završene pripreme od svakog uzorka se uzeo po 1 gram uzorka i premjestio u lončiće 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*

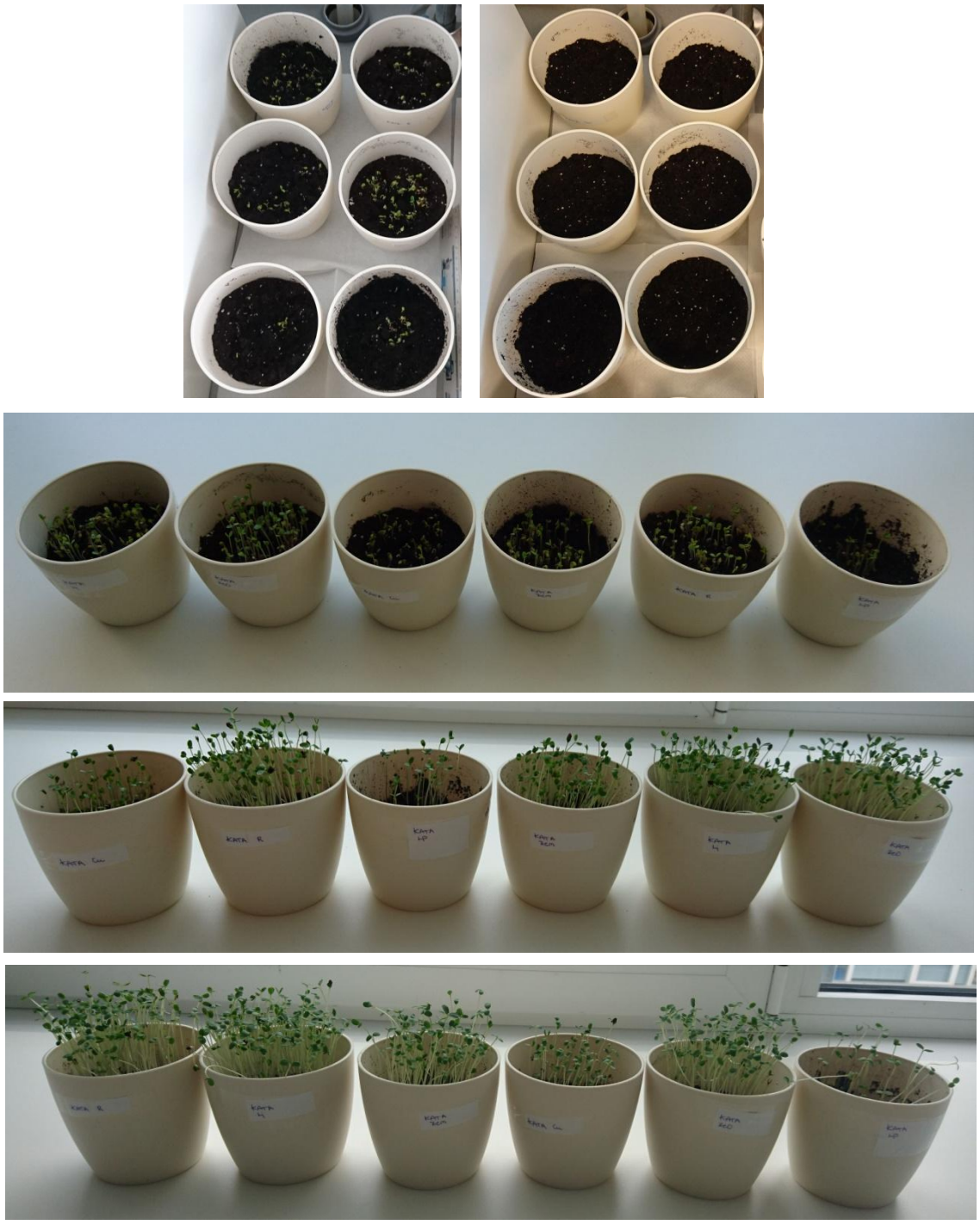
Nakon što su izvađeni iz peći, uzorci su ohlađeni te ih je potrebno otopiti u 5 mL 20 % HCl. Dobivena otopina je profiltrirana, a dobiveni filtrat nadopunjen do oznake ultračistom vodom (odmjerna tikvica od 50 mL) te dobro promiješan. Ovako pripremljene otopine uzoraka su spremne za daljnju analizu.

Koncentracije metala u tragovima (cink, bakar, kadmij i olovo) određene su diferencijalnom impulsnom anodnom "stripping" voltametrijom (DPASV). Mjerenja su provedena na μAutolab III potenciostatu (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.

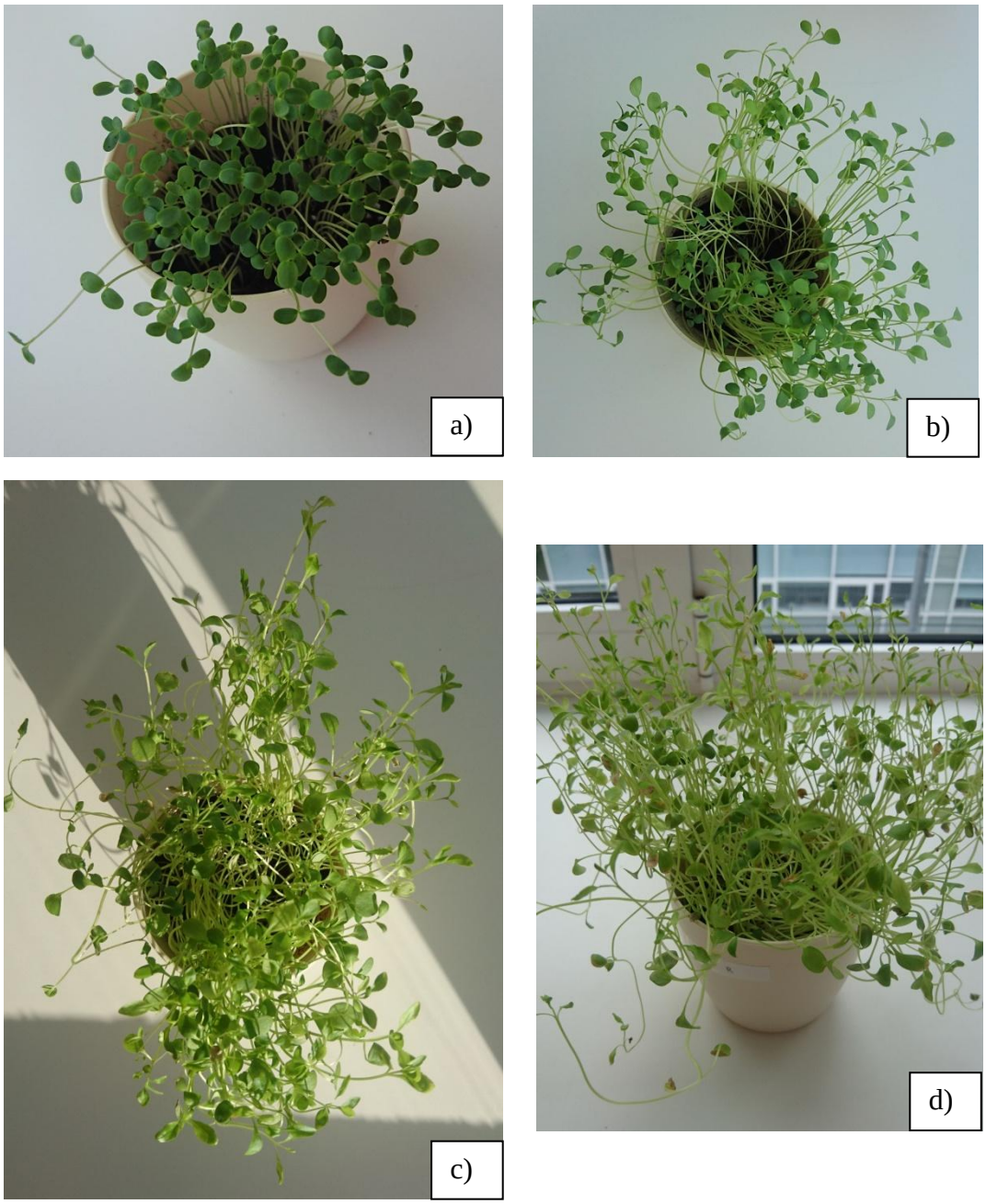
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA ŠTITASTE OGNJICE

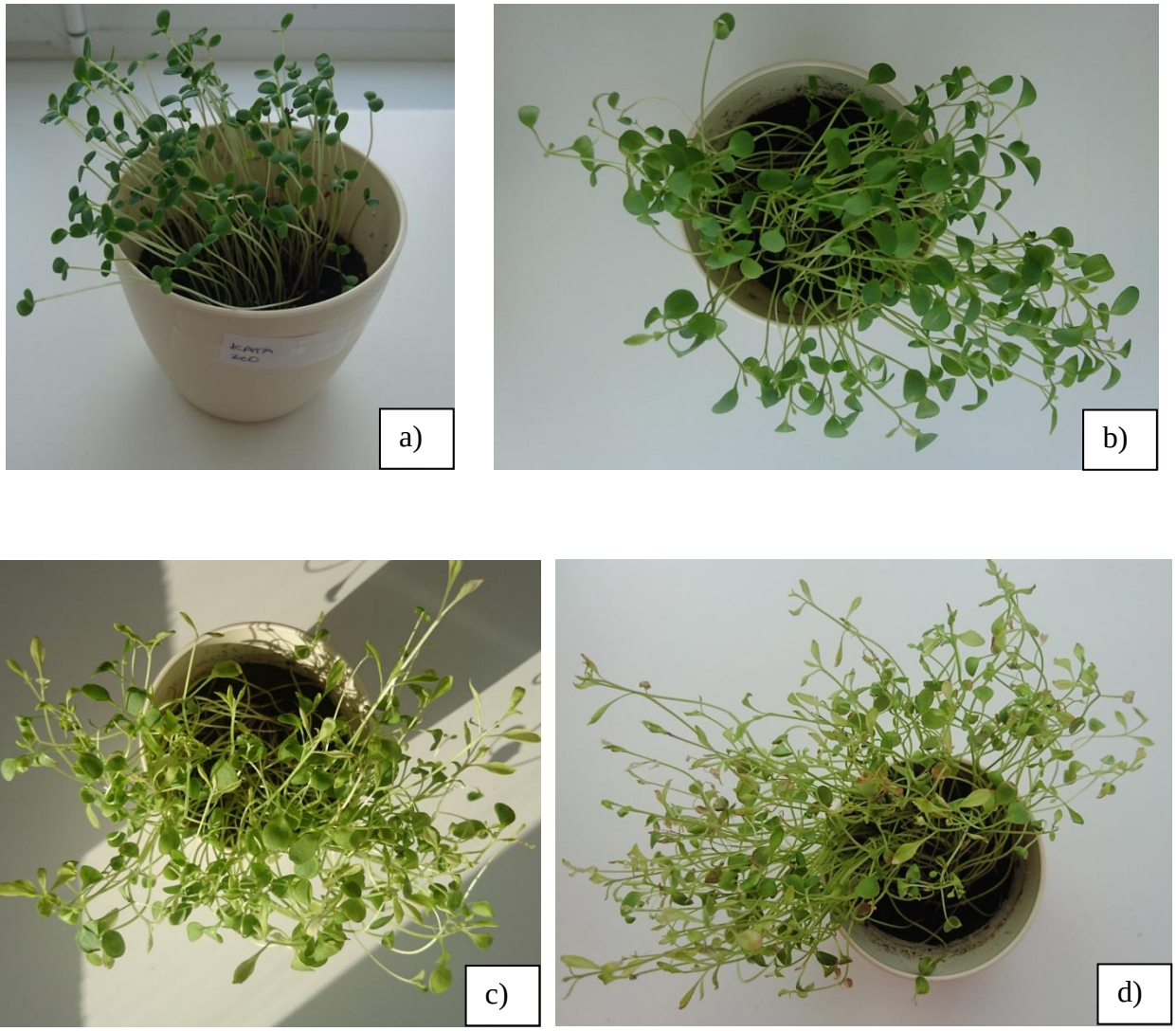
Na slikama 3.1.-3.7. prikazan je rast i razvoj štitaste ognjice uzgajane u teglicama u periodu od četrdeset dana.



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



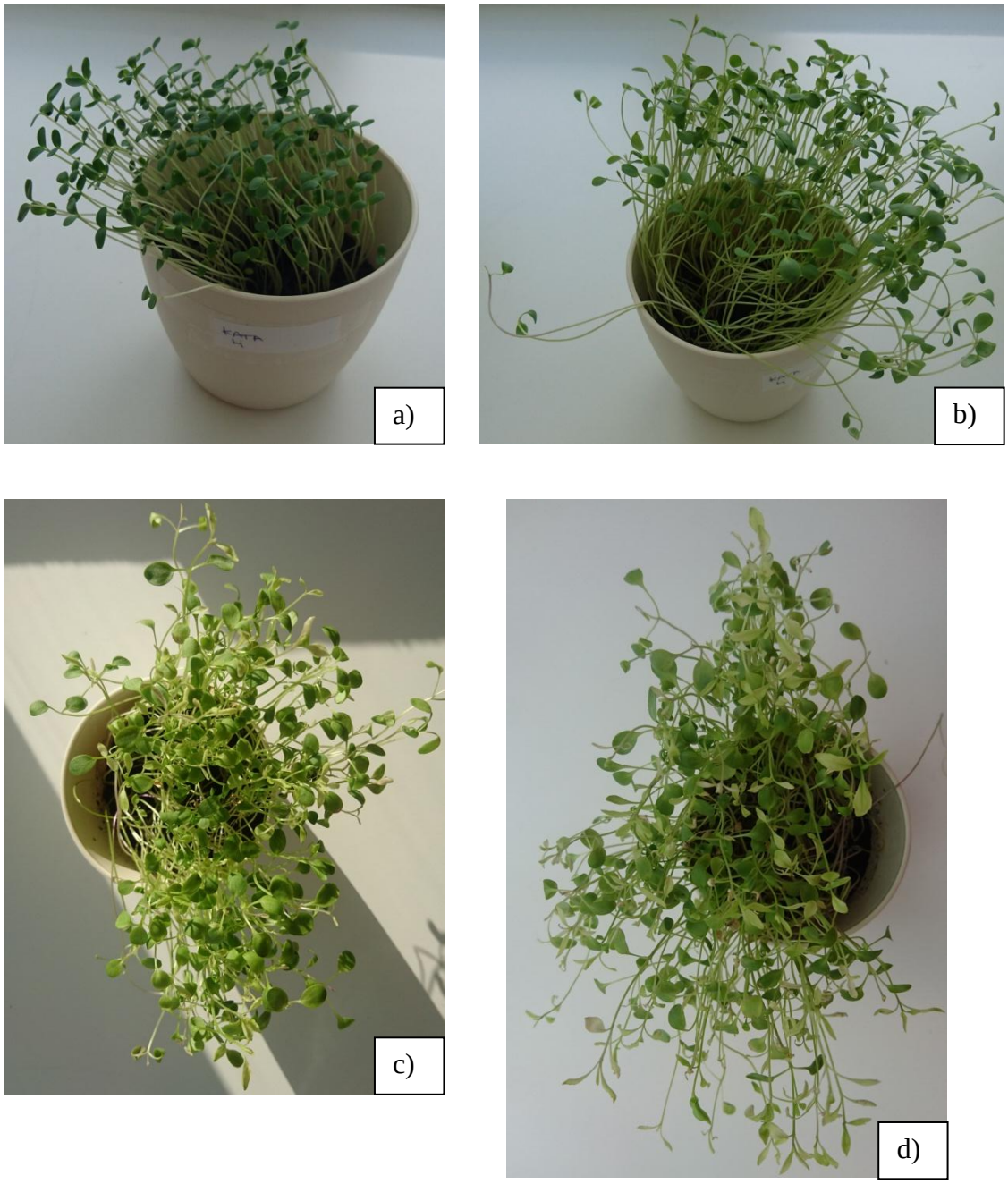
Slika 3.2. *Izgled štitaste ognjice: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu, a koja je zalijevana s* H_2O



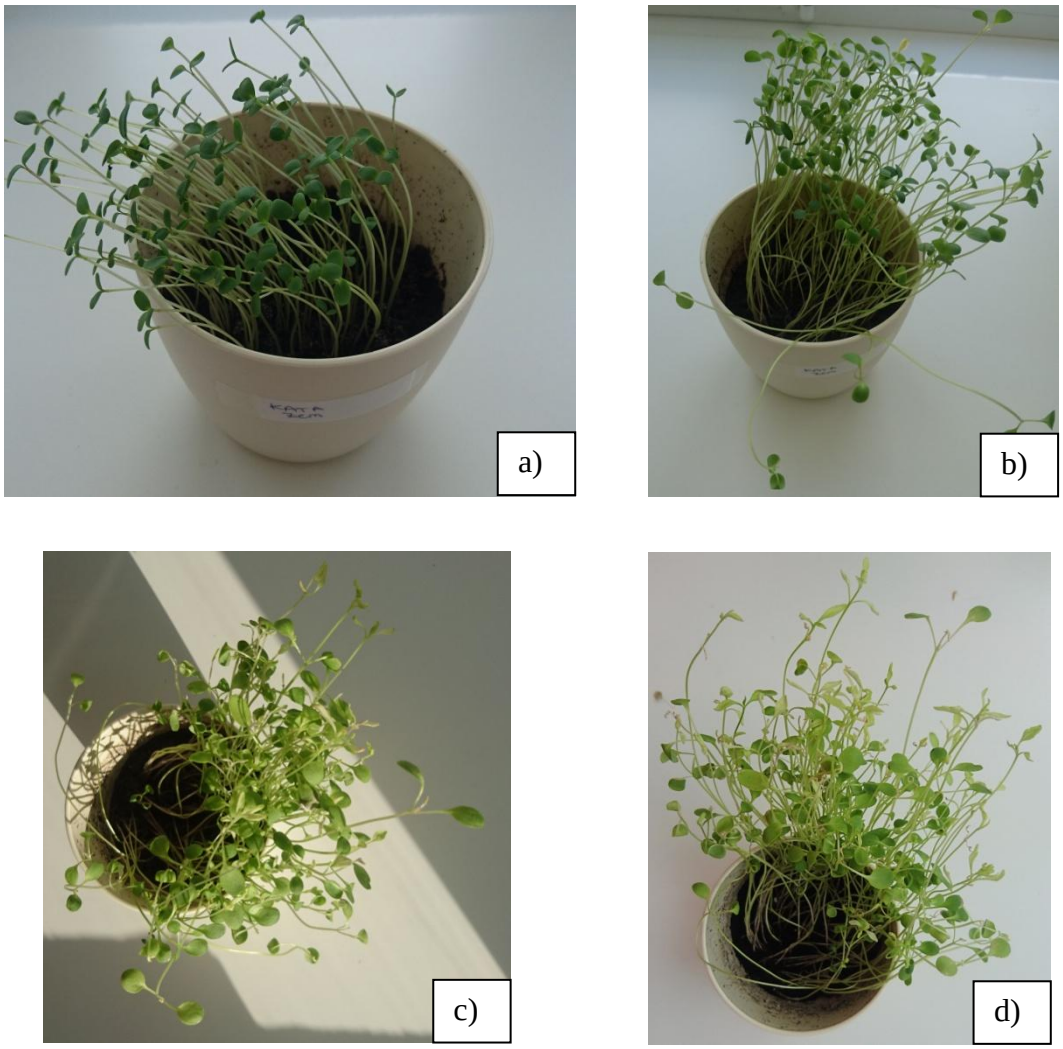
Slika 3.3. *Izgled štitaste ognjice: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom zeolita NaX na koji je vezan bakar, a koja je zalijevana s* H_2O



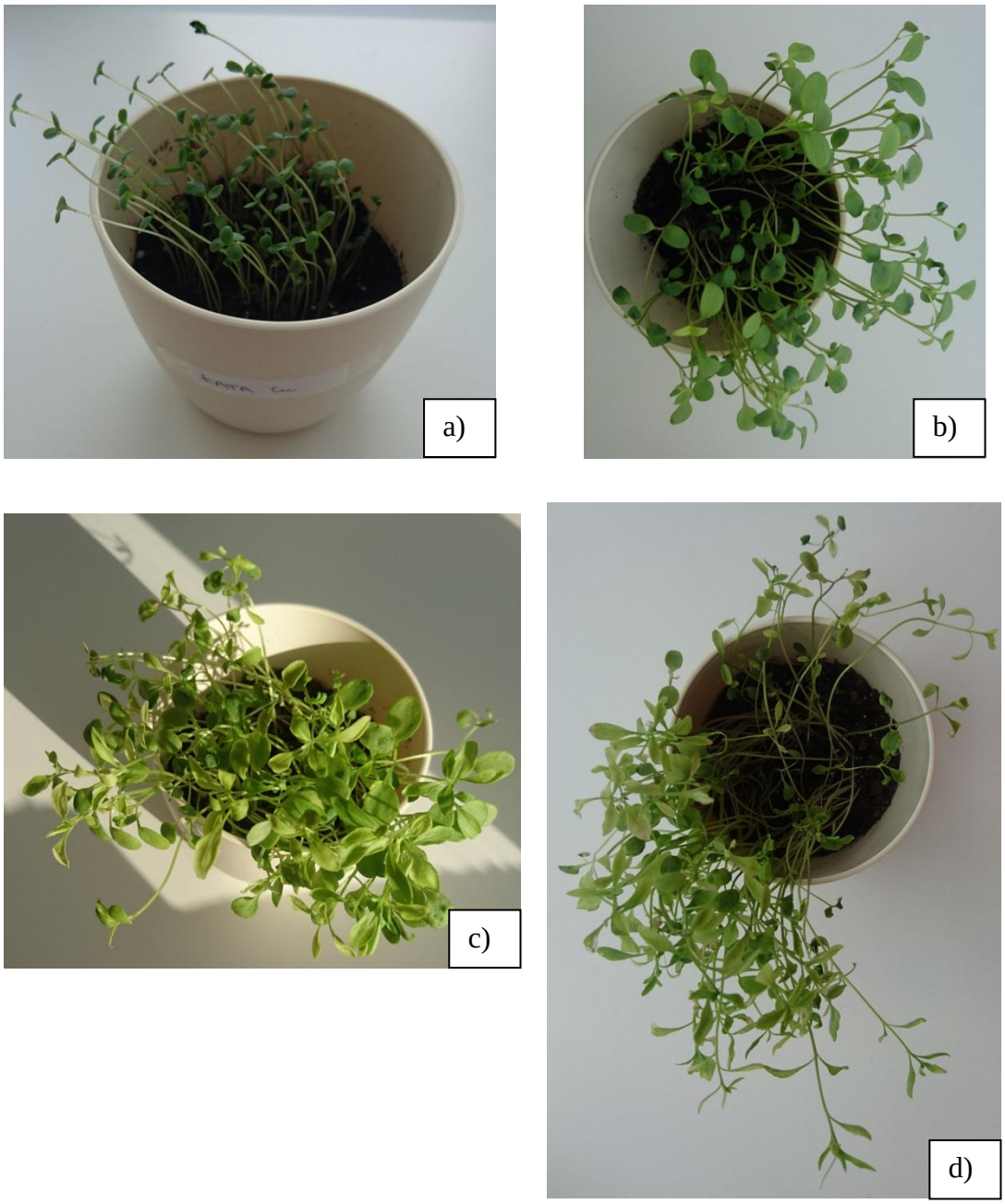
Slika 3.4. *Izgled štitaste ognjice: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu s dodatkom letećeg pepela na koji je vezan bakar, a koja je zalijevana s* H_2O



Slika 3.5. *Izgled štitaste ognjice: 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_2O



Slika 3.6. *Izgled štitaste ognjice: 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_2O



Slika 3.7. *Izgled štitaste ognjice: a) nakon 10 dana; b) nakon 20 dana; c) nakon 30 dana; d) nakon 40 dana uzgajanja u humusu, a koja je zalijevana samo s vodenom otopinom* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Vizualnom karakterizacijom štitaste ognjice uočava se kako niti jedna štitasta ognjica, neovisno o načinu uzgoja, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti (slike 3.1.-3.7.).

3.2. HIPERAKUMULACIJA TEŠKIH METALA

Hranjive tvari čine elementi ishrane koji se mogu podijeliti prema značaju za ishranu bilja na:

- makroelemente (C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe)
- mikroelemente (B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni)
- korisne elemente (Co, Na, Si, Al, Se, V, Ti, La, Ce)
- toksične elemente (Cr, Co, U, Hg, Pb, As).

Prisutnost makroelemenata je najčešće veća od 0,1 %, dok mikroelementi čine tek 0,1 – 0,0001 % izraženo na suhu tvar biljke. Prisutstvo makroelemenata u biljkama je neophodno i jednako važno u ishrani bilja kao i prisutstvo makroelemenata. Mikroelementi, kao što su Cu, Mo, Zn, itd, kao i drugi teški metali (Cd, Pb, Ni, itd.) kod visokog sadržaja u tlu mogu imati štetne posljedice na rast i razvoj biljaka. Njihovo nakupljanje u oraničnom sloju tla može biti posljedica onečišćenja ljudskom aktivnošću (gnojivom i pesticidima), ali i prirodnim biogeološkim procesima (hiperakumulacija) gdje biljke usvajaju veliku količinu elemenata iz dubljih dijelova tla u oranični sloj.[31]
U okviru ovog diplomskog rada istražen je utjecaj bakra na rast i razvoj štitaste ognjice 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 štitaste ognjice, a služili su kao izvor teškog metala - bakra.

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

Sorbens/koncentracija	**zeolit NaX**	**leteći pepeo klase F**	**ljuskice jaja**	**humus COMPO SANA**
c_0 **(mmol dm^{-3})**	7,945			
c_e **(mmol dm^{-3})**	0,382	4,836	0,130	3,996
q_e **(mmol g^{-1})**	0,378	0,155	0,391	0,197
q_e **(mg g^{-1})**	24,02	9,85	24,85	12,52
učinkovitost sorpcije (%)	95,19	39,13	98,36	49,71

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

Tablica 3.2. *Koncentracije teških metala detektirane u štitastoj ognjici*

Biljka	Humus	Način zalijevanja	Dodani volumen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mL	Koncentracija teškog metala (μg g^{-1})			
				Cu	**Zn**	**Cd**	**Pb**
Štitasta ognjica (*Iberis umbellata* L.)	bez dodataka	H_2O	/	7,07	167,56	0,26	2,97
	dodatak zeolita NaX zasićenog s bakrom	H_2O	/	37,14	127,23	0,06	0,27
	dodatak letećeg pepela klase F zasićenog s bakrom	H_2O	/	57,06	113,90	0,14	1,40
	dodatak ljuskica od jaja zasićenih s bakrom	H_2O	/	69,78	79,71	0,03	2,29
	dodatak humusa zasićenog s bakrom	H_2O	/	68,60	132,45	0,09	1,09
	bez dodataka	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	590	731,61	47,65	0,26	0,67

Iako je zeolit NaX na sebe vezao gotovo svu količinu bakra iz početne otopine, očekivalo se da će štitasta ognjica uzgajana na ovakvom tlu usvojiti znatno višu koncentraciju bakra. Međutim, pokazalo se da to ipak nije tako. Razlog tome vjerojatno leži u činjenici da se kod zeolita odvija proces ionske izmjene pa je stoga slabije

otpuštanje bakrovih iona u tlu, a time je i dostupnost bakra slabija. Najviše bakra je usvojila biljka koja je rasla na humusu uz dodatak ljuskica jaja. Pretpostavka je da se bakar adsorbirao na površinu ljuske (učinkovitost sorpcije je bila 98,36 %) pa ga je biljka i lakše usvajala. Izvedene zaključke potvrđuju i izmjerene koncentracije bakra u štitastoj ognjici koja je uzgajana u humusu s dodatcima letećeg pepela i samog humusa na kojima se također odvijao proces adsorpcije.

Na temelju dobivenih rezultata, prikazanih u tablici 3.2. uočava se da je najveća koncentracija bakra u organima štitaste ognjice prisutna kad se biljka zalijevala otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731,61 $\mu g\ g^{-1}$), dok je najmanja koncentracija prisutnog bakra izmjerena u uzorku štitaste ognjice koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu bez dodataka (7,07 $\mu g\ g^{-1}$). U ovisnosti sorbensa u humusu mijenja se i sadržaj bakra u biljci pa je tako najveća koncentracija bakra u organima biljke u prisutnosti ljuskica jaja (69,78 $\mu g\ g^{-1}$), a najmanja u prisutnosti zeolita NaX (37,14 $\mu g\ g^{-1}$).

Biljke sadrže 2-20 $\mu g\ g^{-1}$ Cu u suhoj tvari, a inače su slabo opskrbljene bakrom ako je koncentracija Cu < 4 $\mu g\ g^{-1}$. Neki od simptoma manjka bakra su uvenuće, uvijanje lišća, odumiranje vršnih izdanaka, dok se suvišak bakra očituje u smanjenom rastu korijena i izdanka.[31]

Od ostalih teških metala akumuliranih u biljci sadržaj cinka je najviši kad se štitasta ognjica zalijevala vodom (167,56 $\mu g\ g^{-1}$), a najniži kad se zalijevala otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (47,65 $\mu g\ g^{-1}$). Fiziološka uloga cinka u biljkama je značajna jer utječe na metabolizam mnogih tvari, sastavni je dio većine enzima te utječe na rast biljke, stabilizaciju biomembrana i dr.[31]

Udio kadmija je najveći pri zalijevanju biljke vodom i otopinom teškog metala (0,26 $\mu g\ g^{-1}$), a kad se kao sorbens koristila ljuska jaja zabilježena je iznimno niska koncentracija kadmija (0,03 $\mu g\ g^{-1}$).

Sadržaj olova je najveći pri zalijevanju biljke vodom (2,97 $\mu g\ g^{-1}$), a najmanji pri dodatku zeolita NaX kao sorbensa (0,27 $\mu g\ g^{-1}$).

Prema literaturnim podacima hiperakumulatori su biljke koje akumuliraju > 10 000 $\mu g\ g^{-1}$ (1 %) mangana i cinka, > 1000 $\mu g\ g^{-1}$ (0,1 %) arsena, kobalta, bakra, nikla, olova, antimona, selena i talija te > 100 $\mu g\ g^{-1}$ (0,01 %) kadmija u zračnim organima bez pojave fitotoksičnosti.[20] S obzirom da je štitasta ognjica u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima (731,61 $\mu g\ g^{-1}$) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se

zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. S obzirom na dobivene rezultate, daljnjim istraživanjima bi se biljka trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala na štitastoj ognjici.

4. ZAKLJUČAK

Zadatak diplomskog rada bio je ispitati utjecaj zalijevanja štitaste ognjice otopinom teškog metala (bakra), kao i ispitati utjecaj raznih dodatka humusu na sposobnost hiperakumulacije bakra u štitastoj ognjici. Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti:

- Vizualnom karakterizacijom štitaste ognjice uočilo se kako niti jedna štitasta ognjica, neovisno u kojem humusu je uzgajana ili s čime je zalijevana, nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti.

- Najviša koncentracija bakra u organima štitaste ognjice izmjerena je u uzorcima biljke koja je zalijevana otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (731,61 $\mu g\ g^{-1}$), dok je najniža koncentracija bakra izmjerena u uzorku štitaste ognjice koja je zalijevana vodovodnom vodom, a uzgajana u humusu bez dodataka (7,07 $\mu g\ g^{-1}$).

- U ovisnosti sorbensa u humusu mijenja se i sadržaj bakra u biljci pa je tako najviša koncentracija bakra u organima biljke detektirana u štitastoj ognjici uzgajanoj u humusu s dodatkom ljuskica jaja (69,78 $\mu g\ g^{-1}$), a najniža u humusu s dodatkom zeolita NaX (37,14 $\mu g\ g^{-1}$).

- Od ostalih teških metala akumuliranih u biljci sadržaj cinka je najviši kad se štitasta ognjica zalijevala vodom (167,56 $\mu g\ g^{-1}$), a najniži kad se zalijevala otopinom teškog metala $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (47,65 $\mu g\ g^{-1}$).

- Udio kadmija je najveći pri zalijevanju biljke vodom i otopinom teškog metala (0,26 $\mu g\ g^{-1}$), a kad se kao sorbens koristila ljuska jaja zabilježena je iznimno niska koncentracija kadmija (0,03 $\mu g\ g^{-1}$).

- Sadržaj olova je najveći pri zalijevanju biljke vodom (2,97 μg g^{-1}), a najmanji pri dodatku zeolita NaX kao sorbensa (0,27 μg g^{-1}).

- S obzirom da je štitasta ognjica u periodu od četrdeset dana zalijevanja vodenom otopinom bakra usvojila visoku koncentraciju bakra u svojim organima (731,61 μg g^{-1}) bez vidljivih znakova fitotoksičnosti može se zaključiti kako se radi o hipertolerantnoj biljci u odnosu na bakar kao teški metal. Daljnjim istraživanjima štitasta ognjica bi se trebala duže tretirati vodenom otopinom bakra kako bi se mogla dokazati hiperakumulacija bakra kao teškog metala na štitastoj ognjici.

5. LITERATURA

1.URL:http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx (4.8.2018.)
2. *T. Radić Lakoš, M. Radačić,* Upotreba hiperakumulatora teških metala u remedijaciji onečišćenog tla, Transport i savremeni uslovi poslovanja, ur. D. Drašković, Fakultet za privrednu i tehničku logistiku, Travnik, 2010, str. 335-342.
3.URL:https://zdravozdravo.blogspot.com/2013/12/teski-metali.html (4.8.2018.)
4.URL:https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f0/NatCopper.jpg (4.8.2018.)
5. *S. Lipanović, I. Filipović,* Opća i anorganska kemija, II dio, Zagreb, 1995, str. 1072-1079.
6.URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (10.8.2018.)
7. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović,* Zeoliti: svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. **43** (12) (1994) 475-487.
8.URL:https://www.panaceo.hr/zeolit/ (10.8.2018.)
9.URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite (11.8.2018.)
10. *T. Kovačić, B. Andričić,* Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 120-130.
11. *S. Svilović,* Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009, str. 16-17.
12. *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.
13.URL:http://alternativa.hr/priroda-i-zdravlje/item/1572-jaje-hrana-za-tijelo-i-mozak.html (17.8.2018.)
14.URL:http://aura.ba//wp-content/uploads/2016/02/jaja-ljuske.jpg (20.8.2018.)
15.URL:https://vrtlarica.com/kako-koristiti-ljuske-jaja-u-vrtu/ (20.8.2018.)
16. *A. Đureković,* Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, Zagreb, 1996 str. 251-264.
17.URL:http://www.gradjevinarstvo.rs/ckfinder/userfiles/images/Otpad%20iz%20termoelektrana%20za%20ekoloski%20prihvatljiviji%20beton%20bez%20cementa-2206-2.jpg (25.8.2018.)
18.URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Humus (25.8.2018.)
19.URL:https://sgc-sws.s3.amazonaws.com/s3fs-public/fresh-soil-1468423.jpg (25.8.2018.)

20. *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.
21. *Z. Ghori, H. Iftikhar, M. F. Bhatti, N. Um-Minullah, I. Sharma, A. G. Kazi, P. Ahmad,* Phytoextration: The use of plants to remove heavy metals from soil, Plant Metal Interaction: Emerging Remediation Techniques, ur. Ahmad P., Tokyo, Elsevier, 2016, str. 385-409.
22. *X. Yang, Y. Feng, Z. He, P. J. Stoffella,* Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, J. Trace Elem. Med. Bio. **18** (2005) 340-353.
23.URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Sorption (20.9.2018.)
24. *M. E. Ravančić,* Doktorska disertacija, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014, str. 9-15.
25.URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/predavanje_6-1%5B1%5D.pdf (20.9.2018.)
26. *J. Zelić,* Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013, str. 46-49.
27. *A. A. Zagorodni*, Ion Exchange Materials: Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2007.
28.URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Iberis_umbellata (10.9.2018.)
29.URL:https://hirc.botanic.hr/fcd/DetaljiFrame.aspx?IdVrste=5388 (10.9.2018.)
30.URL:https://www.google.hr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwji08TVrOjdAhXPLVAKHR48Cs0QjRx6BAgBEAU&url=https%3A%2F%2Fwww.calyxflowers.com%2Fflorallibrary%2Fcandytuft%2F&psig=AOvVaw1_ZS1uGlo8-Fr_aknARdYD&ust=1538590006315663 (10.9.2018.)
31. *V. Vukadinović, Z. Lončarić*, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 1998.