Utjecaj dodataka na kojima je sorbiran bakar na pH vrijednost humusa

Božić Bakušić, Marina

Undergraduate thesis / Završni 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:167:889696

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

UTJECAJ DODATAKA NA KOJIMA JE SORBIRAN BAKAR NA pH VRIJEDNOST HUMUSA

ZAVRŠNI RAD

MARINA BOŽIĆ BAKUŠIĆ

Matični broj: 872

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATAKA NA KOJIMA JE SORBIRAN BAKAR NA pH VRIJEDNOST HUMUSA

ZAVRŠNI RAD

MARINA BOŽIĆ BAKUŠIĆ

Matični broj: 872

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

THE EFFECT OF SUPPLEMENTS ON WHICH COPPER WAS SORBED ON THE pH VALUE OF HUMUS

BACHELOR THESIS

MARINA BOŽIĆ BAKUŠIĆ

Parent number: 872

Split, October 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek

UTJECAJ DODATAKA NA KOJIMA JE SORBIRAN BAKAR NA pH VRIJEDNOST HUMUSA

Marina Božić Bakušić, 872

Sažetak: U završnom radu ispitan je utjecaj različitih dodataka humusu na pH vrijednost humusa nakon uzgoja štitaste ognjice. Na temelju određenih pH vrijednosti može se zaključiti kako se aktualni aciditet humusa očekivano mijenja ovisno o dodatcima koji su u njega dodani. pH vrijednost aktualnog aciditeta humusa koji je zalijevan isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata (pH = 4,72) znatno odstupa od pH vrijednosti ostalih uzoraka humusa te ga svrstava u grupu ultra jako kiselih tala. Ovakvo tlo ne bi trebalo biti pogodno za rast i razvoj štitaste ognjice. No usprkos tome, štitasta ognjica nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti u promatranom periodu uzgoja.

Ključne riječi: humus, bakar, pH vrijednost

Rad sadrži: 34 stranice, 27 slika, 3 tablice, 33 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 15. listopada 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical technology, Orientation: Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor
Technical assistance: Anđela Čović, mag. ing. cheming.; Stipe Ćubelić, ing.

THE EFFECT OF SUPPLEMENTS ON WHICH COPPER WAS SORBED ON THE pH VALUE OF HUMUS

Marina Božić Bakušić, 872

Abstract: In this bachelor thesis, the effect of various humus supplements on its pH value after having a thyroid gland was examined. Based on the obtained pH values, it can be concluded that the actual humus acidity changes, as it was expected, depending on the added supplements. The actual acidity pH value of humus, which was watered solely with an aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate (pH = 4.72), is significantly different from the pH value of other humus samples what classifies it as ultra-acidic soils. Such soil should not be suitable for the growth and development of garden candytuft. Despite this, the garden candytuft did not show any visible signs of phytotoxicity during the observed growing period.

Keywords: humus, copper, pH value

Thesis contains: 34 pages, 27 figures, 3 tables, 33 references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

1. Ivana Generalić Mekinić, PhD, assistant prof.	chair person
2. Miće Jakić, PhD, assistant prof.	member
3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof.	supervisor

Defence date: October 15th, 2019

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maria Nikole Mužeka u razdoblju od veljače do rujna 2019. godine.

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

Zahvala

Ovim putem se želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima na velikoj pomoći i podršci za svu upornost i razumijevanje posvećenu iz dana u dan tokom cijelog vremena studiranja.

Također veliko hvala svim profesorima za sav trud koji posvećuju nama studentima te veliko znanje koje nam prenose iz dana u dan.

U konačnici najveće hvale mom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku bez kojeg ovaj završni rad ne bi bio izveden ovako uspješno i bez stresa, a opet sa mnogo znanja i iskustva.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti uzorke humusa pomiješanih s raznim dodatcima adsorbensa na kojima je prethodno vezan bakar.

- Osušiti uzorke humusa na sobnoj temperaturi.

- Provesti pH analizu pripremljenih uzoraka humusa.

- Procijeniti kvalitetu humusa za uzgoj štitaste ognjice.

SAŽETAK

U završnom radu ispitan je utjecaj različitih dodataka humusu na pH vrijednost humusa nakon uzgoja štitaste ognjice. Na temelju određenih pH vrijednosti može se zaključiti kako se aktualni aciditet humusa očekivano mijenja ovisno o dodatcima koji su u njega dodani. pH vrijednost aktualnog aciditeta humusa koji je zalijevan isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata (pH = 4,72) znatno odstupa od pH vrijednosti ostalih uzoraka humusa te ga svrstava u grupu ultra jako kiselih tala. Ovakvo tlo ne bi trebalo biti pogodno za rast i razvoj štitaste ognjice. No usprkos tome, štitasta ognjica nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti u promatranom periodu uzgoja.

Ključne riječi: humus, bakar, pH vrijednost

SUMMARY

In this bachelor thesis, the effect of various humus supplements on its pH value after having a thyroid gland was examined. Based on the obtained pH values, it can be concluded that the actual humus acidity changes, as it was expected, depending on the added supplements. The actual acidity pH value of humus, which was watered solely with an aqueous solution of copper(II) sulfate pentahydrate (pH = 4.72), is significantly different from the pH value of other humus samples what classifies it as ultra-acidic soils. Such soil should not be suitable for the growth and development of garden candytuft. Despite this, the garden candytuft did not show any visible signs of phytotoxicity during the observed growing period.

Keywords: humus, copper, pH value

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO **3**
1.1. TLO I HUMUS **4**
1.1.1. Tlo 4
1.1.2. Humus 5
1.1.2.1. Huminska kiselina 6
1.1.2.2. Fulvinske kiseline 7
1.1.2.3. Humini 7
1.1.3. Fizikalna svojstva tla 8
1.1.4. Kemijska svojstva tla 8
1.2. UZORKOVANJE TLA **9**
1.2.1. Svrha uzorkovanja tla 9
1.2.2. Mjesto uzorkovanja tla 9
1.2.3. Redukcija uzoraka 10
1.3. TEŠKI METALI **11**
1.4. UTJECAJ TEŠKIH METALA NA TLO I BILJKE **12**
1.4.1. Utjecaj bakra kao teškog metala na tlo i biljke 13
1.5. ŠTITASTA OGNJICA (*Iberis umbellata* L.) **14**
1.6. ZEOLITI **15**
1.6.1. Utjecaj zeolita na tlo 15
1.7. LETEĆI PEPEO **17**
1.8. LJUSKA JAJA U POLJOPRIVREDI **18**
2. EKSPERIMENTALNI DIO **19**
2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE **20**
2.2. INSTRUMENTI I APARATURA **21**
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **22**
3. REZULTATI I RASPRAVA **25**
3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA HUMUSA **26**
3.2. pH VRIJEDNOSTI HUMUSA **28**
4. ZAKLJUČAK **30**
5. LITERATURA **32**

UVOD

Tlo je živ i dinamičan izvor hranjivih tvari nužnih za život biljaka. U prirodnim ekosustavima, kao što su šume i livade, plodnost tla je njegovo izvorno, prirodno ili inherentno svojstvo, odnosno sposobnost održavanja biljne i životinjske produktivnosti. Razarajući prirodna tla sa svrhom proizvodnje hrane, uz višegodišnju primjenu agrotehničkih i hidrotehničkih mjera, mijenjaju se drastično svojstva tla, između ostalog i njegova plodnost. Brzina promjena ovisi o tipu tla i intenzitetu poljoprivredne proizvodnje.[1]

Rast biljaka je prirodna pojava čvrsto povezana s tvorbom organske tvari, odnosno biološkim i poljoprivrednim prinosom.[1] Gnojidba biljaka osigurava poljoprivrednim usjevima ishranu biogenim elementima, kojih u tlu nema dovoljno, u svrhu postizanja visokih i stabilnih prinosa. Stoga je gnojidba najvažnija agrotehnička mjera koja povećava produktivnost tla i vrijednost uloženog rada u poljoprivrednoj proizvodnji. Danas je ishrana bilja, u širem smislu, dio fiziologije bilja jer izučava ishranu biljnih vrsta na poljoprivrednim i prirodnim staništima. Biljno-fiziološki aspekt ishrane bilja istražuje usvajanje kemijskih elemenata, sintezu organske tvari, rast i razvoj biljaka.[2]

Poznavanje trenutno raspoložive količine hranjivih tvari u tlu i potrebe biljaka za elementima ishrane omogućuje procjenu doze gnojiva uz prihvatljiv rizik od ekološkog opterećenja okoliša. Naime, tlo sadrži vrlo veliku količinu, biljkama uglavnom nepristupačnih hranjivih tvari, a raspoloživo ih je tek 1 % koji se nalaze, ili mogu prijeći u kraćem vremenskom razdoblju, u kemijski oblik koji biljke mogu usvojiti, a da se pri tome nalaze, ili mogu naći, u zoni korijenskog sustava.[3]

O pH vrijednosti tla ovisi dostupnost hranjivih tvari, a ona ovisi o sadržaju kalcija, strukturi tla i sadržaju humusa. Naime, o kiseloj reakciji tla ovisi koje će se hranjive tvari iz tla i gnojiva naći u tzv. otopini tla oko korijena te u kojim će omjerima te tvari biti prisutne. Lužnatija tla obiluju kalcijem i magnezijem pa se zato u otopinu tla iz gnojiva neće otpuštati željezo, mangan, cink, bakar. U otopini kiselijih tla biljci će na raspolaganju biti aluminij, željezo i mangan, ali istovremeno nedovoljno fosfora, kalija, kalcija i magnezija.[4]

1. OPĆI DIO

1.1. TLO I HUMUS

1.1.1. Tlo

Tlo (slika 1.1.) je rastresiti površinski sloj Zemljine kore, samostalna prirodna tvorevina i istodobno proizvodno sredstvo za biljnu proizvodnju.[5]
Činitelji tvorbe tala, pod djelovanjem kojih ona nastaju i razvijaju se, su:[5]

- matični supstrat (litosfera)
- živi organizmi
- klima
- reljef
- hidrološki uvjeti
- čovjekova djelatnost
- vrijeme.

Na području istih pedogenetskih čimbenika razvijaju se ista ili vrlo slična tla. Tlo je četverofazni (čvrsta faza + otopina + zrak + živi organizmi) strukturirani sustav. Tla sadrže od 2 do 10 % mrtve organske tvari tzv. humus. Humus je vrlo dinamična komponenta tla koja je u stalnim transformacijama ovisno o hidrotermičkim uvjetima, mikroorganizmima u tlu i čovjekovu utjecaju.[5]
Razvojem tehnologije čovjek sve snažnije utječe na stanje tla njegovim globalnim onečišćenjem te primjenom strojeva i kemijskih sredstava. Razlikuju se tla sa slabijim i s jačim učinkom čovjekova utjecaja: antropogenizirana i antropogena tla.[5]



Slika 1.1. *Različite vrste tla*[6]

1.1.2. Humus

Gornji sloj tla naziva se humus, a po sastavu ga čine razgrađene organske tvari. Nastaje humifikacijom (procesom truljenja) biljaka i životinja. To je sloj zemlje najaktivnijeg djelovanja mikroorganizama i zbog toga je vrlo plodno i sadrži velike količine vodika i ugljika.[7]

Humus čine različite humusne tvari:[7]

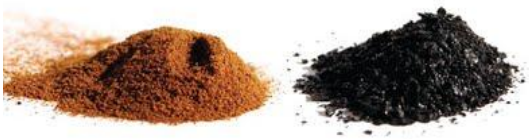
- huminske kiseline (slika 1.2.)
- fulvinske kiseline (slika 1.2.)
- humini.

Svaka tvar ima svoje specifičnosti i određenu vrstu ponašanja u prirodnim procesima razgradnje. Humifikacija predstavlja mikrobiološki proces sinteze novih komponenata iz produkata razgradnje organske tvari, odnosno, to je proces tvorbe humusa.[7]

Mineralizacija predstavlja proces suprotan humifikaciji, a označava razgradnju (trošenje) humusa.[7]

Humus u tlu ima sljedeće značajke:[7]

- utječe na formiranje i održavanje povoljne strukture tla
- ima veliki kapacitet adsorpcije
- ima veliki kapacitet za vodu
- mineralizacijom povećava hranidbeni potencijal tla
- pozitivno utječe na mikrobiološku aktivnost tla
- pozitivno utječe na zagrijavanje i toplinska svojstva tla
- utječe na trošenje anorganskog dijela tla.



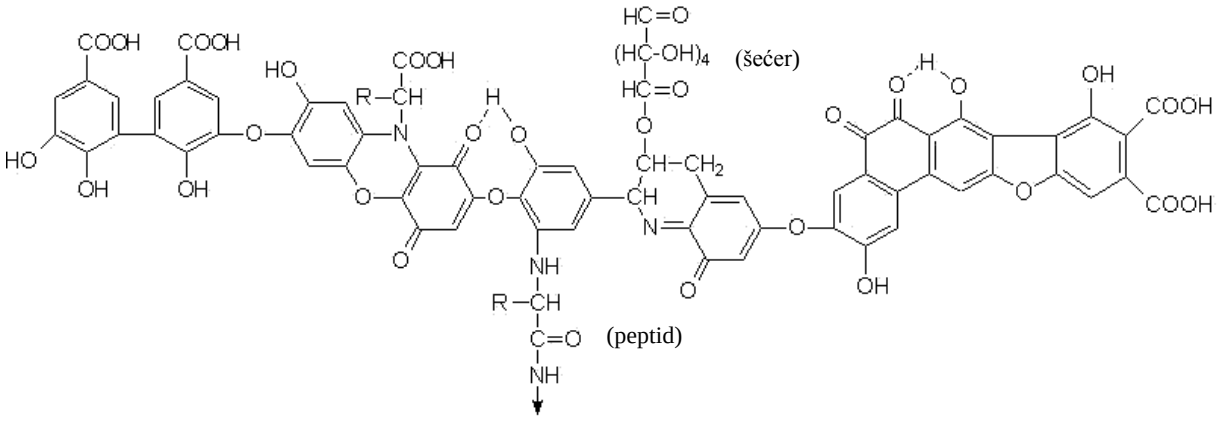
Slika 1.2. *Fulvinska kiselina (lijevo) i huminska kiselina (desno)*[8]

Količina i kakvoća humusa vrlo su važni čimbenici i pokazatelji proizvodne snage tla. Veći udio huminskih kiselina, u odnosu na fulvinske kiseline, u sastavu humusa odaje bolju kakvoću humusa i ekološki povoljnije stanje tla.[7]

1.1.2.1. Huminska kiselina

Huminske kiseline su prirodne tvari prisutne u vodi, tlu i sedimentima. Uz fulvinske kiseline i humin one predstavljaju aktivan dio humusa te su stoga najvažnija grupa humusnih tvari. Nastaju kao nusproizvodi pri razgradnji organske tvari.[7]

Huminska kiselina (slika 1.3.) nije pojedinačna molekula, već mješoviti kompleks različitih kiselina koje sadrže karboksilne i felotane skupine. Huminska kiselina predstavlja frakcije tvari koje se iz tla lako ekstrahiraju lužinom (natrijevom ili kalijevom), a zatim talože s kiselinama.[7]



Slika 1.3. *Kemijska struktura huminske kiseline*[9]

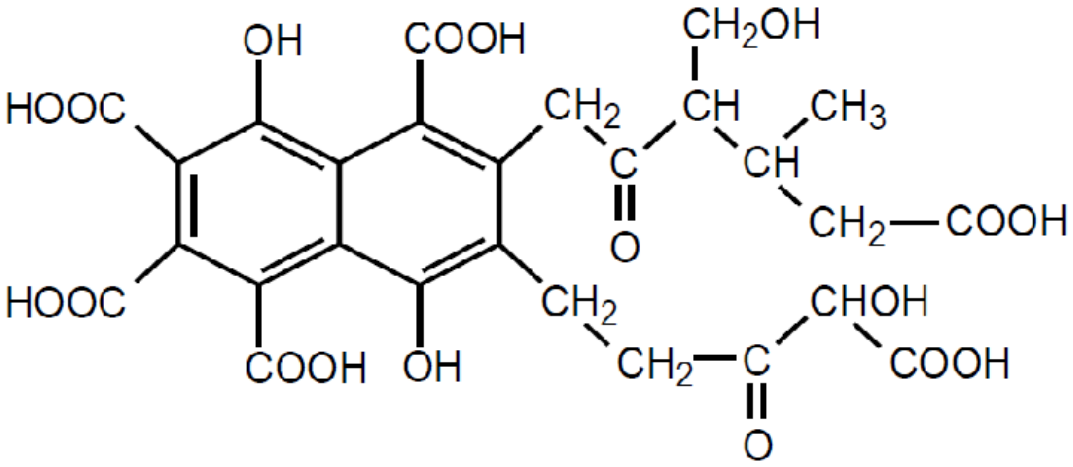
Od brojnih karakteristika huminskih kiselina, jedne od najvažnijih su da su one i njihove soli s dvovalentnim i trovalentnim kationima teško topljive, nalaze se u tlu kao gel i ne ispiru se. Zato se zadržavaju u gornjim slojevima tla te kao hidrofobni koloidi imaju povoljno djelovanje u tlu. Koriste se kao ljepilo za formiranje agregata, apsorbiraju i drže vodu, adsorbiraju ione i izmjenjuju ih. Rezerve su biogenih elemenata u tlu, a sadrže i stimulatore rasta i antibiotike.[7]

Prilikom primjene u poljoprivrednoj proizvodnji, huminske kiseline pokazale su dobar učinak u povećanju plodnosti tla, popravku vodozračnih odnosa u tlu, popravku kemijskih svojstava tla, a neposredno mogu utjecati i na rodnost biljke, rast korijena te ublažavanje stresnih situacija. Također, svoju primjenu su pronašle i u stočarskoj proizvodnji s obzirom da poboljšavaju neke parametre zdravlja kod životinja.[7]

1.1.2.2. Fulvinske kiseline

Fulvinska kiselina (slika 1.4.) je žuto-smeđa tvar koja se nalazi u prirodnim materijalima poput tla, treseta, ugljena, potoka i jezera, a koja nastaje biološkom razgradnjom biljaka i životinja. Dobiva se taloženjem huminskih kiselina iz lužnatih ekstrakata, nakon čega u matičnoj otopini zaostaje fulvinska kiselina.[7]

Fulvinska kiselina je kompleks organskih tvari, topljivih u vodi pri svim pH vrijednostima. Među njima se nalaze dijelom i nehuminske tvari poput polisaharida i većine organskih fosfornih spojeva te nekih niskomolekulskih spojeva.[7]



Slika 1.4. *Kemijska struktura fulvinske kiseline*[10]

Fulvinske kiseline su manje molekulske mase od huminskih kiselina te imaju više hidrofilnih funkcijskih skupina.[7]

Primjenu u čovjekovom životu fulvinske kiseline nalaze kod moždanih bolesti, Alzheimerove bolesti, infekcija respiratornog trakta, kod raka, umora, trovanja teškim metalima i hipoksije (stanje u kojem tjelesna tkiva ne dobivaju dovoljno kisika).[11]

1.1.2.3. Humini

Humini su specifične huminske tvari koje se ne ekstrahiraju u hladnoj lužini, a ukoliko se prethodno tretiraju s jakim mineralnim kiselinama dolazi do rušenja veza sa silikatima. Grupi humina pripadaju i ugljikovi spojevi koji nastaju kao posljedica karbonizacije organskih ostataka.[7]

Humini se sastoje od bitumena (26 %), huminskih kiselina (11 %) te lipida (2 %), dok je ostatak netopljivi dio.[7]

Glavne komponente humina su pretežno alifatske ugljikovodične funkcijske skupine, osobito one koje se nalaze u lipidima, voskovima, kožnim materijalima. Također, postoje dokazi o malim količinama ugljikohidrata (vjerojatno celuloze), peptida i peptidoglikana; ali postoji malo dokaza za strukture izvedene iz lignina.[12]

1.1.3. Fizikalna svojstva tla

Tlo se sastoji od tvari u tri agregatna stanja: čvrstih čestica, zraka ili plina u porama te vode ili tekućina u porama. Na temelju volumnih i težinskih odnosa određuju se određena fizikalna svojstva, a određivanjem opisnih svojstava određuju se inženjerska svojstva tla.[13]

Osnovna opisna svojstva tla su:[13]

- jedinična težina ili gustoća tla
- specifična težina
- poroznost
- koeficijent pora
- vlažnost
- stupanj zasićenosti ili saturiranost.

1.1.4. Kemijska svojstva tla

Kemijska svojstva tla su vrlo važni čimbenici plodnosti tla, koji grade kompleksne odnose s njegovim mehaničkim, fizikalnim i biološkim svojstvima.[14]

Reakcija tla prikazuje međusobne odnose vodikovih i hidroksidnih iona u vodenoj otopini, a izražava se pH vrijednošću koja predstavlja negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini.[14]

Zbog puferske sposobnosti tla, ono se odupire naglim promjenama pH vrijednosti, što predstavlja važno svojstvo za biljke koje ne trpe prevelike razlike u reakcijama tla.[14]

1.2. UZORKOVANJE TLA

Tlo je površinski sloj zemljine kore sastavljen od mineralnih čestica, organske tvari, vode, zraka i živih organizama. Ono je kompleksno i podložno razgradnji koja uzrokuje smanjenje plodnosti, biološke raznolikosti, kakvoće zraka i vode te klimatskim promjenama. Zbog svega navedenog vrlo je važno redovito vršiti analizu tla kao bi se izbjeglo dodatno degradiranje obradivih površina. Samo znanstveni pristup može garantirati točnost podataka dobivenih analiziranjem tla i biljke. Tehnike pažljivog uzorkovanja u potpunosti jamče reprezentativan uzorak, dok precizne analitičke metode osiguravaju pouzdane podatke. Međutim, čak ni najpažljivije prikupljeni uzorci i najpreciznije analitičke tehnike ne mogu osigurati točnu interpretaciju tj. točno prikazati sve procese koji se mogu odvijati u tlu.[15]

1.2.1. Svrha uzorkovanja tla

Uzorkovanje tla se provodi kako bi se kemijskom analizom utvrdilo stanje hranjivih elemenata (mikroelemenata i makroelemenata) i ostalih svojstava tla. Znajući kakvo je stanje hranjivih tvari, uz kemijska svojstava tla, točnije i pravilnije se može provoditi gnojidba i druge agrotehničke mjere što dovodi do uštede sredstava, povećanja prihoda i veće dobiti, ali i zaštite okoliša dodavanjem hranjivih tvari biljci u potrebnim količinama.[15]

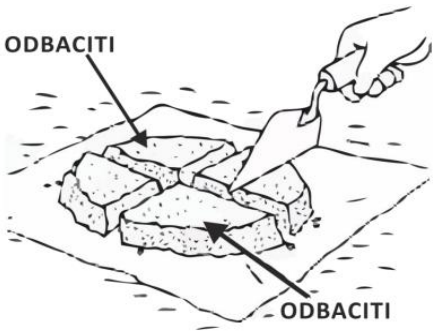
1.2.2. Mjesto uzorkovanja tla

Mjesta uzimanja uzoraka ne smiju biti u uvalama, kao ni na dijelu površine gdje je istovareno stajsko i mineralno gnojivo, materijal za kalcizaciju, gdje su stogovi sijena ili pak mjesta na kojima je nedavno bio požar. Također, treba izbjegavati blizinu putova, zgrada i gospodarskih dvorišta. Što se tiče stupnja vlažnosti tla, uzorci se uzimaju kada je vlažnost tolika da se tlo može obrađivati, jer se ne lijepi za oruđa, ne rasipa se i ne praši. Uzorke je najbolje uzimati s proizvodnih površina poslije žetve usjeva pa do pripreme tla za sljedeći usjev (od srpnja do listopada), iz voćnjaka poslije berbe (u listopadu), a s livada i pašnjaka poslije skidanja otkosa ili prije kretanja vegetacije u proljeće.[15]

1.2.3. Redukcija uzoraka

Reprezentativan uzorak ima točno preporučenu masu od 0,5 do 1,0 kg, što se mora poštivati pri sakupljanju uzorka radi lakše pohrane i obrade. Postupak redukcije može se provesti mehaničkim razdjelnicima (homogenizatorima), koji serijskim razdvajanjem podijele uzorak te se stvaraju manji poduzorci. Postupak se ponavlja do potrebne količine uzorka.[15]

Drugi način redukcije uzorka je metoda „četvrtanja“ (slika 1.5.). Uzorak tla se oblikuje u kvadrat ili krug te se dijagonalno podjeli na 4 jednaka dijela. Dva nasuprotna se odbace, dok se ostatak ponovo miješa i postupak se ponavlja dok se ne dobije uzorak željene težine.[15]



Slika 1.5. *Metoda "četvrtanja" uzoraka tla*[15]

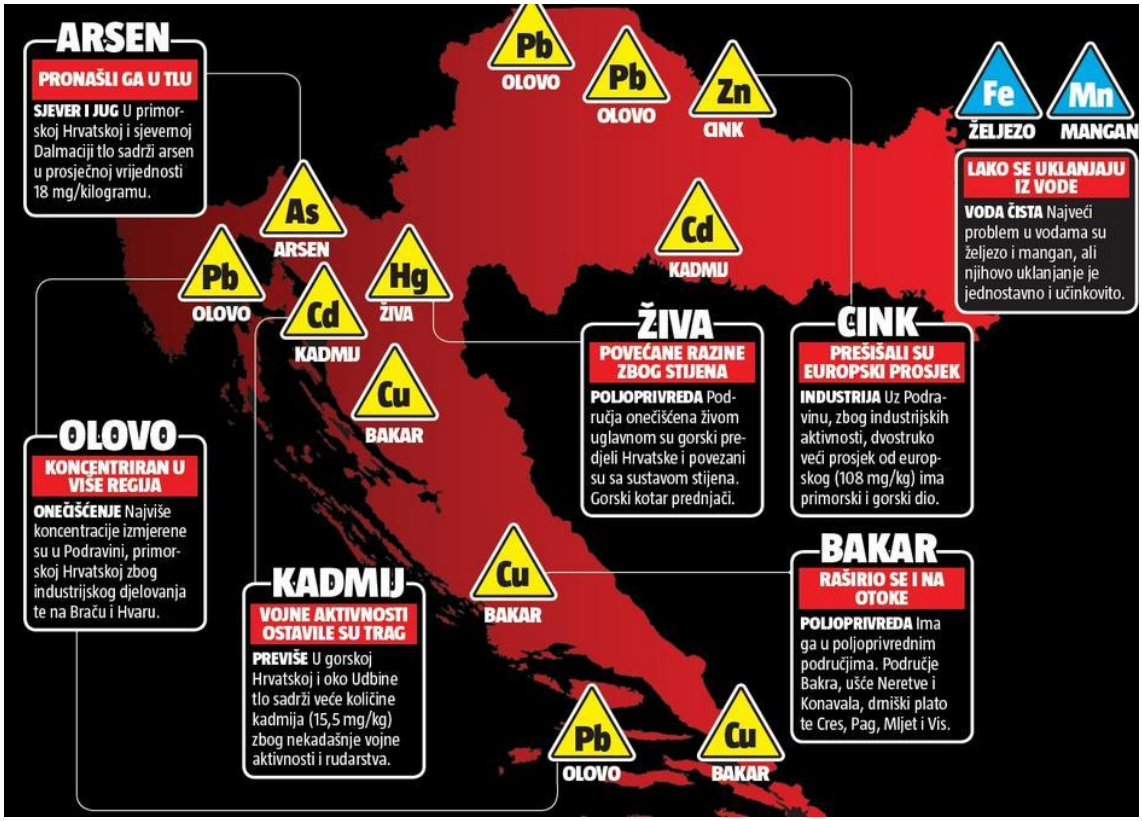
1.3. TEŠKI METALI

Od velikog broja onečišćujućih tvari u okolišu, svakako jednu od najvažnijih uloga imaju metali, i to ponajviše teški metali. Njihov značaj se ogleda u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visoke su toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima te ulaskom u biogeokemijske procese u okolišu.[16]

Iako se metali obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, važno je spomenuti da su oni i tvari koje se mogu naći i u prirodi.[16]

Živi organizmi u svojoj građi sadrže tzv. esencijalne metale koji sudjeluju u njihovoj građi i reakcijama potrebnim za prirodan rast i razvoj. Međutim, izloženost povišenim koncentracijama tih istih metala, može dovesti do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. Esencijalni metali su bakar, željezo, kobalt, cink i mangan, dok se olovo, kadmij i živa ne nalaze u ljudskom organizmu te njihova prisutnost može uzrokovati oštećenja.[16]

Na slici 1.6. su prikazani najzastupljeniji teški metali na pojedinim lokacijama u Republici Hrvatskoj.



Slika 1.6. *Najzastupljeniji teški metali na pojedinim lokacijama u Republici Hrvatskoj*[17]

1.4. UTJECAJ TEŠKIH METALA NA TLO I BILJKE

Apsorpcija elemenata u biljkama ovisi o fiziološkim osobinama samih biljaka, uvjetima uzgoja, osobinama tla, meteorološkim uvjetima, a posebno o odnosu hranjivih tvari. Mobilnost zagađivača ovisi o njegovoj vrsti i pH vrijednosti tla. Na primjer, arsen i selenij su mobilniji u alkalnoj reakciji tla, dok su živa, olovo, kadmij i cink mobilniji u kiselom tlu.[18]

Posljednjih godina sve više pažnje se posvećuje zagađenju tla, vode, zraka, a time i hrane, teškim metalima (slika 1.7.). Najopasniji zagađivači su kadmij, olovo, bakar i cink. Teški metali u tlu uglavnom dolaze iz antropogenih izvora. Kemijska sredstva koja se koriste u biljnoj proizvodnji, a smatraju se najznačajnijim zagađivačima životne sredine su mineralna gnojiva i pesticidi.[18]

Hranjive tvari potrebne biljkama u najvećoj mjeri su anorganske prirode. Neophodni, esencijalni hranjivi elementi su potrebni tokom životnog ciklusa i njihova funkcija ne može biti zamijenjena drugim elementima.[18]

Za život biljaka su neopohodni ugljik, vodik, kisik, dušik, fosfor, kalij, kalcij, magnezij, željezo, mangan, bakar, cink, molibden, bor, kobalt, itd.[18]

S aspekta fiziologije ishrane bilja, podjela hranjivih elemenata na osnovu njihovog sadržaja u biljnom tkivu je sljedeća:[18]

- makroelementi: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe
- mikroelementi: Mn, Cu, Zn, Mo, B, Co, Cl, Ni
- korisni elementi: Ni, Na, Si, Al, Se, Li, Ti, V, J, La, Ce
- nekorisni i toksični elementi: Cr, Cd, Hg, Pb, As, itd.

Makro- i mikroelementi su u određenim količinama neophodni za život biljaka.[18]



Slika 1.7. *Utjecaj teških metala u tlu na biljke*[19]

1.4.1. Utjecaj bakra kao teškog metala na tlo i biljke

Bakar je esencijalni mikroelement potreban biljkama u niskim koncentracijama. Sastavni je dio proteina i enzima koji su uključeni u procese fotosinteze i respiracije. Bakar se u biljci pojavljuje u dva oksidacijska stanja (Cu^{2+} i Cu^{+}) djelujući kao ko-čimbenik u biljnim enzimima te sudjeluje u transportu elektrona i redoks reakcijama u mitohondrijima, kloroplastima, staničnoj stjenci i citoplazmi biljne stanice. Na staničnoj razini bakar ima važnu ulogu u signalizaciji transkripcije u oksidacijskoj fosforilaciji i kod imobilizacije željeza. Optimalna koncentracija bakra u biljkama iznosi 5 - 20 mg kg^{-1} suhe tvari. Uslijed nedostatka bakra, biljke razvijaju specifične simptome, poput žućenja lišća, reduciranog rasta, ili pojave blijedo-zelenog lišća koje lako otpada.[20]

Prosječna koncentracija bakra u tlu obično iznosi između 2 - 250 μg g^{-1}, dok biljke (prosječno) mogu primiti oko 20 - 30 μg g^{-1}. Nedostatak bakra je česta pojava na organskim tlima i na pjeskovitim tlima koji nemaju dovoljnu količinu organske tvari. Usvajanje bakra iz tla raste usporedno sa smanjenjem pH vrijednosti, dok se povećanjem dostupnosti fosfora i željeza smanjuje usvajanje bakra u biljci.[21]

1.5. ŠTITASTA OGNJICA (*Iberis umbellata* L.)

Štitasta ognjica (slika 1.8.) je zeljasta biljka cvjetnica iz roda *Iberis* i obitelji *Brassicaceae*. Ime roda potječe od *Iberije*, a odnosi se na istočno područje Pirenejskog poluotoka (Španjolska) koje su nastanjivali Iberi 600. g. pr. Kr., a naziv vrste dolazi od latinske riječi *umbel*, što znači kišobran i odnosi se na oblik cvatnje. Pupoljci biljke su smješteni neposredno ispod površine tla, a cvjetna os je više ili manje uspravna s nekoliko listova.[22] U tablici 1.1. prikazana je taksonomija biljke.

Tablica 1.1. *Taksonomija štitaste ognjice*[23]

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



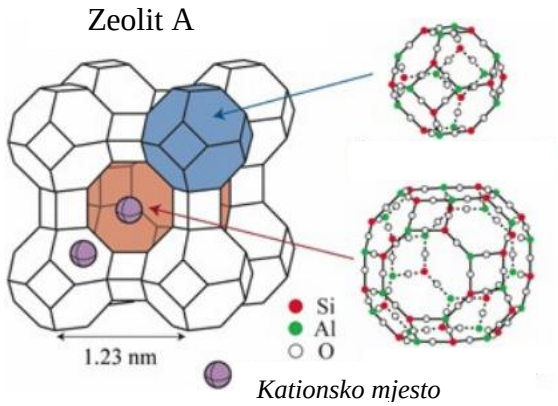
Slika 1.8. *Štitasta ognjica*[24]

Stabljika je zakrivljena u podnožju, a grane su uspravne. 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. 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 diljem Europe, osobito uz obalu, od Španjolske do Grčke te na području Sjeverne Amerike.[22]

1.6. ZEOLITI

Zeoliti ili molekulska sita su hidratizirani prirodni ili sintetski alumosilikatni spojevi, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima (slika 1.9.).[25]

Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu (do 25 % njihove mase). Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture posljedica je izomorfne zamjene Si^{4+} s Al^{3+}, a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se mogu izmijeniti s ionima (kationima) iz otopine u dodiru sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog kostura.[25]



Slika 1.9. *Primjer strukture zeolita*[26]

1.6.1. Utjecaj zeolita na tlo

Poznate su brojne podvrste zeolita, koje se zbog svojih karakterističnih svojstava i snažne ionske izmjene, koriste u različite svrhe u znanosti, industriji, poljoprivredi, ili graditeljstvu.[27]

Podvrsta zeolita koji se zove klinoptilolit i koji ima kristalnu molekulsku strukturu tradicionalno se koristio kao prirodni lijek u medicini, a njegova je upotreba značajna i u poljoprivredi, ishrani životinja, proizvodnji deterdženata te filtraciji. Zeolit klinoptilolit jedan je od najkvalitetnijih podvrsta zeolita. Razlikuje se od ostalih svojom strukturom u obliku kaveza koja ima snažan negativni naboj te stoga privlači i adsorbira

vodu, plinove, teške metale, opasne kancerogene toksine, organske otrove i druge štetne tvari.

Klinoland je preparat koji se sastoji od minimalno 85 % prirodnog klinoptilolita, a zbog tako visoke čistoće jedan je od najkvalitetnijih poboljšivača tla na svijetu. Klinoland u tlu ima sljedeće učinke:[27]

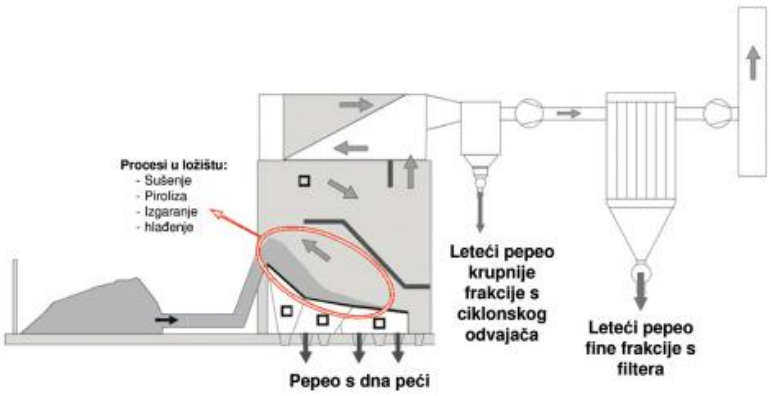
- veže hranjive tvari iz gnojiva, postupno ih oslobađa te time biljke imaju redovitu opskrbu hranjivim tvarima tijekom čitavog vegetacijskog razdoblja
- održava razinu dušika u tlu
- obnavlja i čisti tlo, a na sebe veže teške metale i ostale štetne tvari pa ih biljke ne mogu unijeti u svoj sustav
- zadržava i regulira vodu u tlu te više od 30 % svoje strukture koristi za pohranjivanje vode
- ublažava posljedice suša otpuštajući biljci vodu i hranjive tvari koje je prethodno pokupio, kao i posljedice prekomjerne vlage uvlačeći višak vode u sebe
- učinkovito regulira kiselost tla
- sadrži značajne količine biogenih elemenata u tragovima (Mg, Ca, Fe, Ti, Mo) te ima odličan učinak na produženu vitalizaciju i zdravlje biljaka, cvatnju, sazrijevanje, boju i okus
- zbog svoje granulacije i djelotvornosti pomaže prozračivanju tla i rastresitosti
- pospješuje stvaranje humusa
- nije agresivan prema sjemenu, štoviše, trebao bi biti s njime u kontaktu pri sadnji radi veće iskoristivosti
- jača korijen biljke i povećava klijavost.

1.7. LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo prema definiciji predstavlja ostatke nakon spaljivanja mljevenog ugljena (u energetske svrhe). Kemijski gledano, nakon potpunog sagorijevanja ugljena, ostatak čine anorganske tvari pa se stoga leteći pepeo često naziva i mineralni dodatak za beton. Njegovo doziranje u beton se kreće od 20 do 40 mas.%, ovisno o masi cementa.[28]

Kemijski sastav letećeg pepela uvjetovan je vrstom i kakvoćom upotrijebljenog ugljena (goriva) te tehnološkim uvjetima spaljivanja. Uobičajeno se u specifikacijama za leteće pepele ističu dvije značajke; veličina čestica i sadržaj porculanski aktivnog SiO_2, odnosno sadržaj CaO.[28]

Leteći pepeo nastaje kao sporedni proizvod u termoelektranama koje imaju pogon na ugljen koji prethodno mora biti sitno samljeven. Kada ugljen u peći dođe u zonu visokih temperatura (između 1000 - 1600 °C), hlapljive tvari i organski sastojci sagore, a mineralna onečišćenja iz ugljena (kvarc, gline i feldspati) zaostaju kao nesagoreni ostatak. Navedeni ostatak brzim prijenosom u zonu niže temperature očvrsne u obliku kuglastih čestica. Dio mineralnog ostatka aglomerira se kao pepeo donjeg ložišta, a veći dio biva povučen sagorjevnim plinovima te se naziva „leteći pepeo“. Odnošenjem pepela izlaznim plinovima dolazi do frakcioniranja finijih čestica letećeg pepela od onih grubljih, koje se izdvajaju kao pepeo donjeg ložišta (slika 1.10.). Leteći pepeo se ne ispušta u atmosferu, već zadržava u elektrostatskim filtarskim uređajima.[28]



Slika 1.10. *Shema procesa odjeljivanja letećeg pepela*[29]

1.8. LJUSKA JAJA U POLJOPRIVREDI

Nedostatak kalcija u tlu lako se može utvrditi po izgledu biljke. Korijenje bez ikakvog razloga postaje osjetljivo i trulo, mladi listovi ostaju mali i deformirani te brzo otpadaju, a ponekad rubovi listova postaju crvenkasti ili smeđi.[30]

Ljuska jajeta sadrži 90 % kalcija i zbog toga je najbolji prirodni izvor tog minerala. Kalcij u tlu čini tlo prozračnijim, smanjuje razinu kiselosti, povećava njegovu nutritivnu vrijednost, neutralizira toksični učinak klorida i soli teških metala te doprinosi i pretvorbi slabo topljivih fosfata u biljkama pristupačnije oblike. Ljuska jaja se brzo razgrađuje, a kako je bogata kalcijem i mineralima, pomoći će mikroorganizmima da kompost bolje prerade i obogate ga kalcijem. Zgnječena ljuska jajeta snažno djeluje i protiv zlonamjernih štetočina u vrtu poput puževa, crva i gusjenica.[30]

Kako bi bile spremne za kompostiranje, ljuske je potrebno dobro oprati i osušiti, a zatim izmrviti u sitnije komadiće ili samljeti (slika 1.11.).[30]



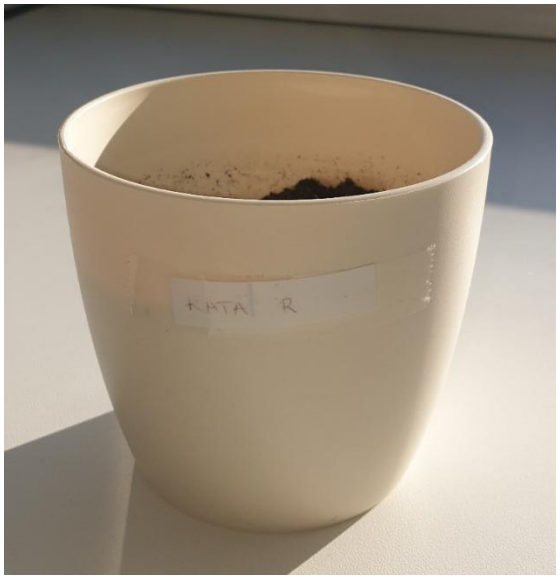
Slika 1.11. *Primjena ljuske jaja u uzgoju bilja*[31]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

U ovom završnom radu korišteno je šest različitih uzoraka tla. U svim uzorcima je posađena i uzgajana ista biljka - štitasta ognjica (*Iberis umbellata* L.) (slika 2.1.). Uzorci su sljedeći:

- uzorak čistog humusa bez dodataka
- uzorak humusa u koji je dodan leteći pepeo na koji je adsorbiran bakar
- uzorak humusa u koji je dodan humus na koji je adsorbiran bakar
- uzorak humusa u koji su dodane ljuske jaja na koje je adsorbiran bakar
- uzorak humusa u koji je dodan zeolit na koji je adsorbiran bakar
- uzorak humusa koji je zalijevan samo s vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata



Slika 2.1. *Uzorak tla u matičnoj posudi nakon sabiranja štitaste ognjice*

- prokuhana destilirana voda
- KCl, 0,1 M.

2.2. INSTRUMENTI I APARATURA

Instrumenti i aparatura korišteni u ovom radu su:

- Vaga Kern Alj 220-4 (Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka) (slika 2.2.)



Slika 2.2. *Vaga*

- pH metar Schott handylab pH/LF 12 (Schott-Geräte GmbH, Mainz) (slika 2.3.)



Slika 2.3. *pH-metar*

- Plastično sito (slika 2.4.)



Slika 2.4. *Plastično sito*

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Uzorci tla su pažljivo prosijani kroz veliko sito laganom trešnjom ruke te po potrebi tretirani prije usitnjavanja u tarioniku s tučkom (slika 2.5.).



Slika 2.5. *Priprema uzoraka tla prosijavanjem*

Prosijani uzorci tla su odvagani na točno određenu masu (10 g) za svako mjerenje u čaše od 50 mL (ukupno 12 čaša, svaki uzorak ide u dvije čaše, slika 2.6.), a ostatak uzoraka je pohranjen u odgovarajuće spremnike (slika 2.7.).

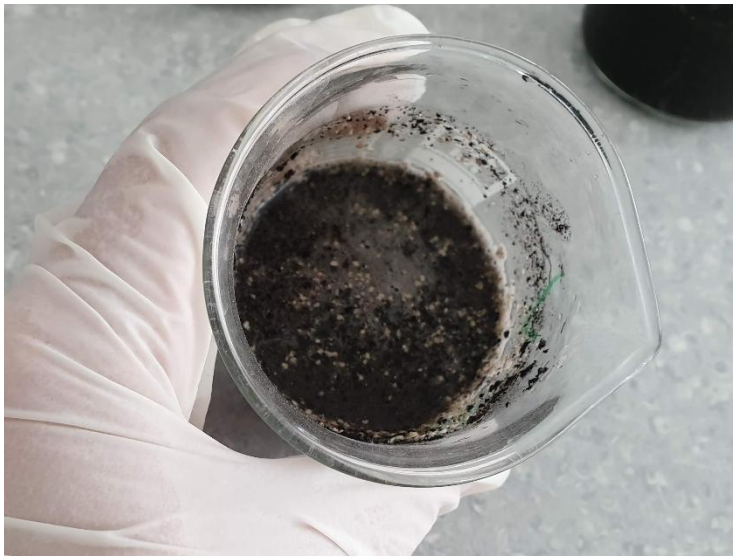


Slika 2.6. *Odvagani i pripremljeni uzorci humusa*



Slika 2.7. *Prosijani uzorci pohranjeni u odgovarajuće spremnike*

U prvih šest čaša se ulije po 50 ml prokuhane destilirane vode prethodno ohlađene na sobnu temperaturu. Voda se prokuhava kako bi se odstranio otopljeni CO_2 koji snižava pH vrijednost. U drugih šest čaša ulije se po 50 ml 0,1 M otopine KCl-a (slika 2.8.).



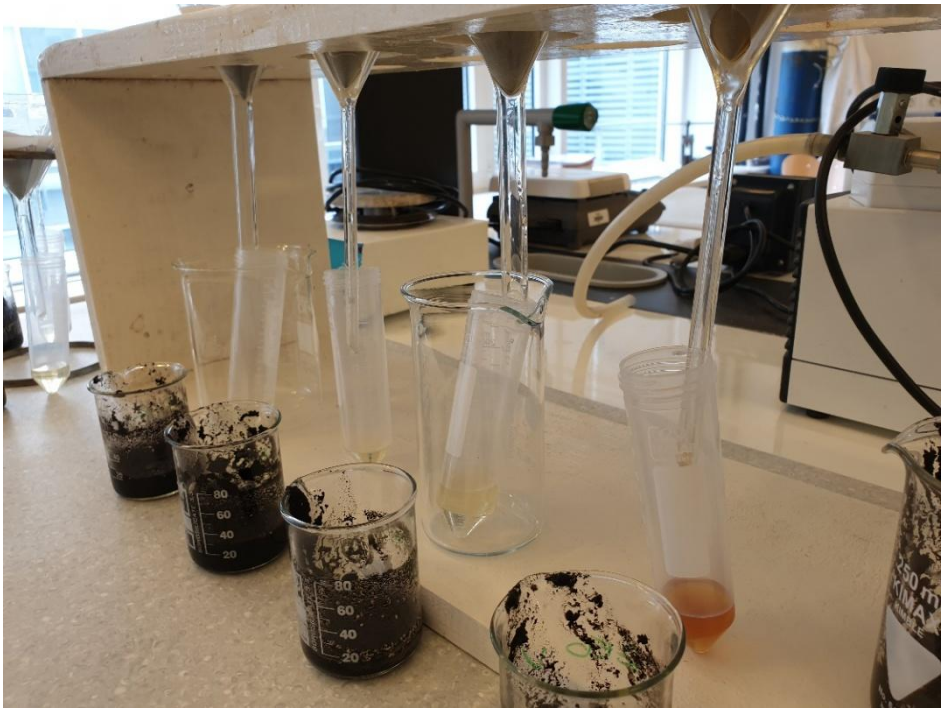
Slika 2.8. *Prosijani uzorak otopljen u destiliranoj vodi*

Pripremljene suspenzije trebaju u čašama odstajati 30 min pokrivene satnim stakalcem, a nakon toga se filtriraju preko filter papira (slika 2.9.).



Slika 2.9. *Proces filtracije otopina uzoraka*

Filtracijom se dobiva bistar filtrat (slika 2.10.) iz kojeg se mjeri reakcija tla pomoću pH metra te se prema izmjerenoj pH vrijednosti tlo svrstava u jednu od grupa prikazanih u tablici 2.1.



Slika 2.10. *Prikaz dobivenih filtrata uzoraka*

Tablica 2.1. *Ocjena reakcije otopine tla*[32]

pH	reakcija otopine tla
< 3,5	ultra kisela
3,5-4,4	ekstremno kisela
4,5-5,0	vrlo jako kisela
5,1-5,5	jako kisela
5,6-6,0	umjereno kisela
6,1-6,5	slabo kisela
6,6-7,3	neutralna
7,4-7,8	slabo alkalna
7,9-8,4	umjereno alkalna
8,4-9,0	jako alkalna
> 9,1	vrlo jako alkalna

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. VIZUALNA KARAKTERIZACIJA UZORAKA HUMUSA

Na slikama 3.1. - 3.6. prikazani su uzorci humusa kojima je određena pH vrijednost:

- uzorak čistog humusa bez dodataka - mekan i sipak humus s jako malo vlakana biljke (slika 3.1.)



Slika 3.1. *Čisti humus bez dodataka*

- uzorak humusa u koji je dodan leteći pepeo na koji je adsorbiran bakar - veliki grumen humusa koji se teško rasipa (slika 3.2.)



Slika 3.2. *Humus s dodatkom letećeg pepela*

- uzorak humusa u koji je dodan humus na koji je adsorbiran bakar - čvrst, vlaknast humus (slika 3.3.)



Slika 3.3. *Humus s dodatkom humusa*

- uzorak humusa u koji su dodane ljuske jaja na koje je adsorbiran bakar - grumenast, sipak humus (slika 3.4.)



Slika 3.4. *Humus s dodatkom ljuske jaja*

- uzorak humusa u koji je dodan zeolit na koji je adsorbiran bakar - granulast, porozan, vrlo rasipljiv humus (slika 3.5.)



Slika 3.5. *Humus s dodatkom zeolita*

- uzorak humusa koji je zalijevan samo s vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata - porozan, rasipljiv humus (slika 3.6.)



Slika 3.6. *Humus zalijevan vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata*

3.2. pH VRIJEDNOSTI HUMUSA

Tlo odnosno uzorci humusa se prema izmjerenoj pH reakciji svrstavaju u odgovarajuću grupu. U tablici 3.1. prikazani su rezultati izmjerenih pH vrijednosti uzoraka dobivenih mjerenjem aktualnog (uzorci tretirani s destiliranom vodom) i supstitucijskog aciditeta (uzorci tretirani s 0,1 M KCl-om).

Tablica 3.1. *Usporedba dobivenih pH vrijednosti s pripadajućim grupama alkaliteta tla*

Vrsta humusa	Aktualni aciditet	Pripadajuća grupa alkaliteta tla	Supstitucijski aciditet	Pripadajuća grupa alkaliteta tla
Čisti humus	5,62	Umjereno kiselo tlo	5,17	Jako kiselo tlo
Humus s dodatkom letećeg pepela	5,35	Jako kiselo tlo	5,27	Jako kiselo tlo
Humus s dodatkom humusa	5,34	Jako kiselo tlo	4,93	Ultra jako kiselo tlo
Humus s dodatkom ljuski jaja	6,54	Neutralno tlo	6,08	Slabo kiselo tlo
Humus s dodatkom zeolita	6,59	Neutralno tlo	5,41	Jako kiselo tlo
Humus zalijevan vodenom otopinom bakra	4,72	Ultra jako kiselo tlo	4,55	Ultra jako kiselo tlo

Dobiveni rezultati pokazuju da se aktualni aciditet humusa mijenja ovisno o dodatcima koji su u njega dodani te se kreće od vrijednosti koja pripada jako kiselom tlu do vrijednosti koja pripada neutralnom tlu. Znatno odstupanje se primjećuje kod humusa koji je zalijevan isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata. Izmjerena pH vrijednost aktualnog aciditeta ovog uzorka humusa iznosi 4,72 te ga svrstava u grupu ultra jako kiselih tala koja ne bi trebala biti pogodna za rast i razvoj biljaka.

Međutim, u istraživanim humusima je bila posađena biljka štitasta ognjica (*Iberis umbellata* L.), gdje se u periodu od četrdeset dana kontinuirano pratio njen rast i razvoj. Rezultati su obrađeni u diplomskom radu Kate Mande Deronja.[33] Prema dobivenim i obrađenim podatcima, pH vrijednost tla u navedenom periodu od četrdeset dana nije štetno utjecala na rast i razvoj biljke jer biljka nije pokazivala znakove fitotoksičnosti. No unatoč tome, prema dobivenim rezultatima, postoji mogućnost da bi štitasta ognjica zalijevana isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata vrlo brzo propala s obzirom da je uzgajana u ultra jako kiselom tlu. Prema literaturi, optimalna tla za rast i razvoj većine biljaka bi se trebala ubrajati u grupu neutralnih, slabo kiselih ili slabo alkalnih tla.

4. ZAKLJUČAK

Zadatak završnog rada bio je ispitati utjecaj različitih dodataka humusu na pH vrijednost humusa nakon što je u njemu uzgajana štitasta ognjica. Nakon provedenog eksperimenta i na temelju određenih pH vrijednosti može se zaključiti :

- Aktualni aciditet humusa se mijenja ovisno o dodatcima koji su u njega dodani.

- Primijećeno je znatno odstupanje kod humusa koji je zalijevan isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata čija pH vrijednost aktualnog aciditeta iznosi pH = 4,72 te ga svrstava u grupu ultra jako kiselih tala koja ne bi trebala biti pogodna za rast i razvoj biljaka.

- Sagledavajući dobivene rezultate, može se zaključiti kako nisu svi humusi trebali biti pogodni za rast i razvoj štitaste ognjice, a posebno humus u kojem je štitasta ognjica bila zalijevana isključivo vodenom otopinom bakrovog(II) sulfata pentahidrata. No usprkos tome, štitasta ognjica nije pokazala vidljive znakove fitotoksičnosti u promatranom periodu uzgoja.

5. LITERATURA

1. *V. Vukadinović, V. Vukadinović,* Tlo, gnojidba i prinos, Osijek, 2016.

2. *V. Vukadinović, V. Vukadinović*, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2011.

3. *V. Vukadinović, V. Vukadinović,* Zemljišni resursi, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek, 2018.

4. URL: https://dobarzivot.net/dom-vrt/vrt/odredivanje-kiselosti-tla-dodavanje-vapna/ (7.7.2019.)

5. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61548 (8.7.2019.)

6. URL: https://blog.coloursofistria.com/hr/neispricana-prica-o-4-zemlje-4-vina-brtonigle/ (18.7.2019.)

7. *D. Gluhić*, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi, Glas. Zašt. Bilja **40** 3 (2017) 64-72.

8. URL: http://www.lushgardeningservices.com.au/blog/humushumicfulvicacid (10.7.2019.)

9. *F. J. Stevenson*, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York, 1982.

10. URL: https://www.purehimalayanshilajit.com/fulvic-acid/ (13.7.2019.)

11. URL: https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-1320/fulvic-acid (10.7.2019.)

12. *M. H. B. Hayes*, *R. Mylotte*, *R. S. Swift*, Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter. Humin. Adv. Agron. **143** (2017) 47-138.

13. *S. Mihalić, P. Kvasnička, V. Jurak*, Identifikacija i opis stijena u geotehnici. Priopćenja s 3. savjetovanja Hrvatske udruge za mehaniku tla i geotehničko inženjerstvo: Geotehnika kroz Eurocode 7, Zagreb (2002) 321-332.

14. URL: http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (13.7.2019.)

15. *D. Grubeša*, Metode uzorkovanja tla i biljke, Završni rad, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Osijek, 2014.

16. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

17. URL: https://www.24sata.hr/news/otrovi-svuda-oko-nas-brac-i-hvar-puni-olova-lika-kadmija-471230 (5.9.2019.)

18. URL:http://www.ekoforumzenica.ba/pdf/teski%20metali%20u%20biljkama%20ZENICA.pdf (22.8.2019.)

19. URL:https://www.google.hr/search?q=te%C5%A1ki+metali+u+tlu+biljke&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj2yZCjw9XkAhWM_aQKHdZYDroQ_AUIESgB#imgrc=dvhBVsxSN4jNdM: (17.9.2019.)

20. *L. Filipović*, Mmodifikacija biopristupačnosti bakra i kadmija biljci boba (*Vicia faba* L.) pod utjecajem organske tvari i saliniteta tla, Doktorski rad, Agronomski fakultet, Zagreb 2016.

21. *D. Gluhić*, Mikroelementi u funkciji gnojidbe bilja, Glas. Zašt. Bilja **36** 5 (2013) 26-34.

22. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Iberis_umbellata (10.9.2019.)

23. URL:https://hirc.botanic.hr/fcd/DetaljiFrame.aspx?IdVrste=5388 (10.9.2019.)

24. URL: https://www.everwilde.com/store/Iberis-umbellata-WildFlower-Seed.html (10.9.2019.)

25. *C. Baerlocher, L. B. McCusker*, Atlas of zeolite framework types, Elsevier, Amsterdam, 2007.

26. URL:https://pdfs.semanticscholar.org/080d/64892e31cef52edac82141f8a4c6a08440ac.pdf (16.9.2019.)

27. URL: http://www.horti-kultura.hr/zeolit-u-poljoprivredi/ (16.9.2019.)

28. *J. Zelić, Z. Osmanović,* Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Sveučilište u Splitu, 2014.

29. URL: https://bib.irb.hr/datoteka/929289.Tarec-brosura.pdf (17.9.2019.)

30. URL: https://www.agroklub.com/agro-hobi/iskoristite-ljuske-od-jaja-u-svom-vrtu/24143/ (18.9.2019.)

31. URL: https://oldworldgardenfarms.com/2019/05/09/planting-egg-shells-tomatoes/ (18.9.2019.)

32. Soil Survey Manual, USDA, 2017, str. 199.

33. *K. M. Deronja*, Štitasta ognjica (*Iberis umbellata* L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.