

# SORPCIJSKO-DESORPCIJSKO PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA U TLIMA ZAPADNE SLAVONIJE

---

**Kovačević, Ena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:333032>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Ena Kovačević

SORPCIJSKO-DESORPCIJSKO PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA  
U TLIMA ZAPADNE SLAVONIJE

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Ena Kovačević

SORPCIJSKO-DESORPCIJSKO PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA  
U TLIMA ZAPADNE SLAVONIJE

Diplomski rad

Rijeka, 2019.

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. Dalibor Broznić, dipl.san.ing

Diplomski rad obranjen je dana 24. rujna 2019. na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci,

pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv.prof.dr.sc. Marin Tota, mr.ph.
2. izv.prof.dr.sc. Ivana Gobin, dipl.san.ing.
3. izv.prof.dr.sc. Dalibor Broznić, dipl.san.ing.

Rad ima 56 stranica, 9 slika, 12 tablica, 36 literaturna navoda.

Istraživanje je provedeno u okviru znanstveno-istraživačkog projekta broj 6.7.1.1.1.80 s potporom Sveučilišta u Rijeci voditelja izv.prof.sc. Dalibora Broznića.

## Zahvala:

*Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru izv.prof.dr.sc. Daliboru Brozniću koji je svojim znanstvenim i stručnim savjetima pomogao pri izradi ovog diplomskog rada te što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.*

*Međutim, najveću zahvalnost dugujem mojoj majci i očuhu, koji su uvijek bili moja najveća potpora, pružili mi najviše što su mogli i niti u jednom trenutku tijekom mog studiranja nisu sumnjali u mene. Njihova snaga i vjera u mene, čak i kada sama nisam vjerovala u sebe, doveli su me do kraja studija, a sigurna sam da će me voditi i dalje kroz život. Također, želim zahvaliti svojoj sestri koja mi je velika potpora u životu.*

## Sažetak

Tlo je važan dio ekosustava, kojeg čovjek iskorištava za poljoprivredu, život, industriju, itd. Stoga je vrlo važno proučiti i saznati sve karakteristike tla kako bi što manje utjecali na okolinu koja nas okružuje. Istraživanjem je proučavan utjecaj karakteristika tla na sorpcijsko-desorpcijsko ponašanje imidakloprida u tlima. Četiri analizirana tla (Š, J, O i Kt) uzeta su s područja zapadne Slavonije, dok je jedan uzorak s visokim udjelom organske tvari kupljen u trgovini (Ku). Svim uzorcima određene su fizikalno-kemijske karakteristike tla (mehanički sastav tla, aktualna, izmjenjiva i hidrolitička kiselost, količina humusa, sastav humusa i omjer apsorbancija huminskih kiselina pri 465 i 665 nm). Uzorcima tla dodavane određene koncentracije imidakloprida (1, 2.5, 5, 7.5, 15 i 25 mg/L) te je nakon vremena uravnoteženja od 48 h za sorpciju, odnosno 96 h za desorpciju, analizirana sorbirana odnosno desorbirana količina imidakloprida pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Mehanička analiza tla ukazuje da se sva tla mogu klasificirati kao glinaste ilovače, osim uzorka Ku koji se ubraja u pjeskulje. Nadalje, sva tla su kisela (pH u rasponu od 5,59 do 6,04) i slabo humozna (1,78-2,89% humusa), osim Ku koji je vrlo jako humozno tlo (62,37% humusa). Tla Š, Kt i Ku imaju veći udio ugljika u huminskim kiselinama, dok tla s oznakama J i O u fulvinskim kiselinama. Omjer apsorbancije je izrazito visok što ukazuje da se huminske kiseline većinom sastoje od cikličkih spojeva. Sorpcijske izoterme su L-oblika i konveksne za sve uzorke osim uzorka J čiji oblik je konkavan. Desorpcijske izoterme su sve konkavnog oblika. Koeficijenti raspodjele normalizirani su na udio organskog ugljika ( $K_{oc}$ ) kako bi tla s različitim udjelima organske tvari mogla biti uspoređivana te je određena pokretnost organskog mikrozagađivala. Pokretnost kod svih uzoraka klasificirana je kao izrazito visoka, osim kod uzorka oznake Ku gdje je ona srednja. Statistička analiza pomoću neparometrijskog testa Kendall-Tau ukazuje na utjecaj organske tvari na  $K_{F-sor}$ . Nadalje, višestrukom linearnom regresijom utvrđen je utjecaj huminskih kiselina i ukupnog udjela organske tvari na sorpcijski kapacitet imidakloprida, dok su to kod procesa desorpcije huminske i fulvinske kiseline.

Za poljoprivredno iskorištavana područja, ovakav tip istraživanja je potreban kako bi saznali karakteristike tla i kako one utječu na ponašanje pesticida u samom tlu. Današnje društvo mora težiti uspostavi održivog razvoja uporabe pesticida kako bi prirodni izvori ostali u što boljem stanju za buduće generacije.

Ključne riječi: imidaklopid, organska tvar, sorpcija, desorpcija, Freundlich-ov model

## Summary

Soil is an important part of the ecosystem, which is exploited by man for agriculture, living, industry, etc. Therefore, it is very important to study and find out all the characteristics of the soil in order to minimize the impact on the environment that surrounds us. The effect of soil characteristics on the sorption-desorption behavior of imidacloprid in soils was investigated. Four analyzed soils (Š, J, O and Kt) were taken from the area of western Slavonia, while one sample with a high organic matter content was purchased from a shop (Ku). All samples determined the physicochemical characteristics of the soil (mechanical soil composition, current, changeable and hydrolytic acidity, humus content, humus composition and humic acid absorbance ratio at 465 and 665 nm). Specific concentrations of imidacloprid (1, 2.5, 5, 7.5, 15, and 25 mg / L) were added to soil samples and, after a balancing time of 48 h for sorption and 96 h for desorption, the adsorbed or desorbed amount of imidacloprid was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Mechanical soil analysis indicates that all soils can be classified as clayey loam, except for the Ku sample, which is sand. Furthermore, all soils are acidic (pH ranging from 5,59 to 6,04) and poorly humic (1,78-2,89% humus) except Ku which is a very strong humus soil (62,37% humus). Soils Š, Kt and Ku have a higher carbon content in humic acids, while soils labeled J and O in fulvic acids. The absorbance ratio is extremely high indicating that humic acids are mostly composed of cyclic compounds. The sorption isotherms are L-shaped and convex for all specimens except specimen J whose shape is concave. Desorption isotherms are all concave. The partition coefficients were normalized to the organic carbon content ( $K_{OC}$ ) so that soils with different organic matter contents could be compared and the mobility of the organic micro pollutant determined. Mobility in all specimens was classified as extremely high, except for the specimen Ku, where it is medium. Statistical analysis using the Kendall-Tau nonparametric test indicates the influence of organic matter on the  $K_{F-sor}$ . Furthermore, a multiple linear regression determined the effect of humic acids and the total organic matter content on the sorption capacity of imidacloprid, while those of the desorption process of humic and fulvic acid.

For agricultural areas, this type of research is needed to find out the characteristics of the soil and how they affect the behavior of pesticides in the soil itself. Today's society must strive for the sustainable development of pesticide use in order to keep natural resources in the best possible condition for future generations.

Keywords: imidacloprid, organic matter, sorption, desorption, Freundlich model

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
1.1. Poljoprivreda .....	1
1.2. Pesticidi .....	2
1.3. Tlo .....	4
1.3.1. Mehanički sastav tla .....	4
1.3.2. Kiselost tla .....	6
1.3.3. Organska tvar tla .....	7
1.4. Sorpcija i desorpcija .....	9
1.4.1. Kvantitativan prikaz sorpcije/desorpcije .....	10
1.5. Model za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije/desorpcije organskih mikrozagađivala na česticama tla .....	11
1.5.1. Model ravnotežne raspodjele .....	11
1.5.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije/desorpcije .....	12
2. Cilj istraživanja .....	15
3. Materijali i metode .....	16
3.1. Materijali .....	16
3.1.1. Uzorci tala .....	16
3.1.2. Kemikalije .....	16
3.1.3. Instrumenti .....	17
3.2. Metode .....	18
3.2.1. Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini CaCl <sub>2</sub> .....	18
3.2.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti (HK) .....	18
3.2.3. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom .....	19
3.2.4. Određivanje sastava humusa po metodi Kononove i Bjelčikove .....	20
3.2.5. Priroda građe huminskih kiselina .....	22
3.2.6. Određivanje teksturnog sastava tala .....	22
3.2.7. Sorpcija/desorpcija imidakloprida .....	23
3.2.8. Kromatografska analiza imidakloprida .....	24
3.2.9. Statistička analiza podataka .....	25
4. Rezultati i rasprava .....	26
<b>4.1. Teksturni sastav tla</b> .....	26
4.2. Kiselost tla .....	27
4.3. Udio i sastav organske tvari .....	29
4.4. Procjena nelinearnih modela za modeliranje sorpcijskih i desorpcijskih izoterma .....	32

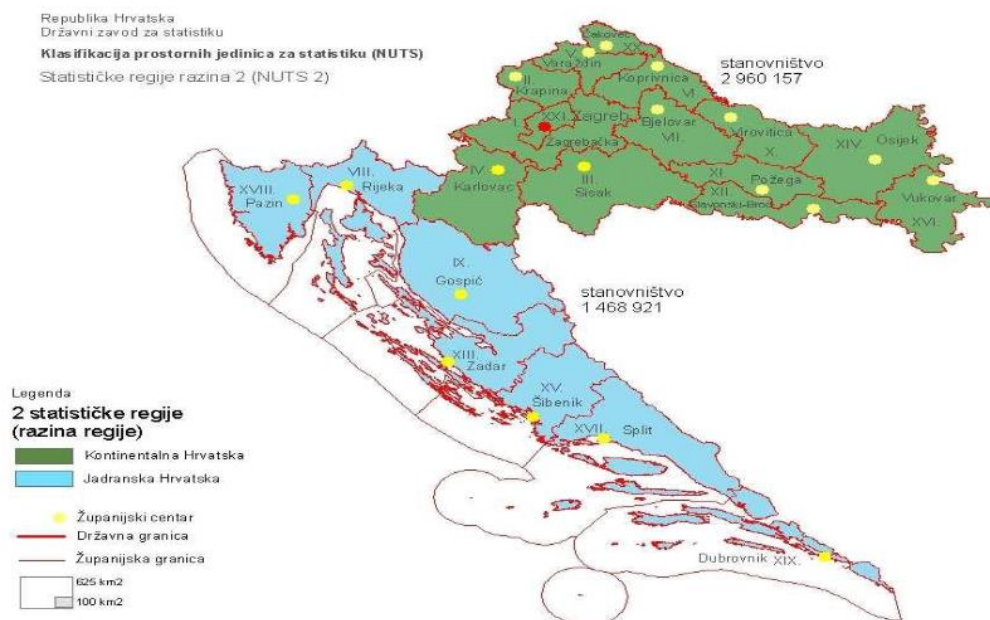


4.5. Koeficijenti $K_{OC}$ ispitivanih tala .....	35
4.6. Sorpcijsko-desorpcijske izoterme imidakloprida.....	36
4.7. Statistička analiza sorpcije i desorpcije imidakloprida .....	40
5. Zaključak.....	43
6. LITERATURA.....	45
7. Životopis .....	48

# 1. Uvod

## 1.1. Poljoprivreda

Poljoprivreda je poznata kao jedna od najstarijih djelatnosti te se može definirati kao djelatnost koja uz pomoć kultiviranih biljaka, uzgajanih životinja i ljudski rad te uz iskorištavanje izvora u prirodi (voda, zrak i tlo) omogućava čovječanstvu proizvode koji se mogu koristiti za dalju preradu ili koristiti upravo tako dobivene. [1] Opće je poznato da poljoprivreda ima veliku ulogu u održavanju razvoja ruralnih krajeva, kao što je to u Republici Hrvatskoj kontinentalna Hrvatska, odnosno „zelena riznica“ Hrvatske. Pod kontinentalnu Hrvatsku spadaju Slavonija, Baranja i središnja Hrvatska.



Slika 1. Raspodjela Hrvatske na kontinentalnu i Jadransku Hrvatsku (izvor slike:

<http://www.udruga-gradova.hr> )

Iako je poljoprivreda jedna od najstarijih djelatnosti, ona se mijenjala tijekom vremena. S povećanjem svjetske populacije povećala se i potražnja za hranom što je značilo da se i poljoprivreda na neki način mora ubrzati, poboljšati i povećati. Upravo iz tog razloga razvijale su se nove metode i tehnologije uzgajanja. Shvatilo se da se s vremenom iscrpljuje tlo i, ako se želi uzgajati na istom mjestu, da je uzgojima poželjno dodavati esencijalne elemente te je na taj način dobiveno umjetno gnojivo. Također uočeno je da glodavci, insekti ili biljke uništavaju poljoprivredne usjeve te se morao pronaći način da se djeluje na njih, ili da ih se na

neki način odbije od usjeva ili da ih se eliminira. Međutim, poljoprivreda je jaka grana koja se vrlo brzo razvijala i koja je trebala efikasna rješenja koja su pronađena kod otkrića pesticida. Međutim, često se nisu provodila detaljna istraživanja koja bi pokazala utjecaj ovih toksikanata na ne ciljane vrste koje nisu meta i isto tako i na čovjeka. Pesticidi su se počeli užurbano primjenjivati, ne računajući o posljedicama koje se uočavaju još i danas.

## **1.2. Pesticidi**

S razvitkom poljoprivrede i povećanjem populacije dolazi do veće potražnje za hranom a time i do pronalaska novih i sve veće uporabe postojećih pesticida. Općenito, „pesticidi su proizvodi kemijskog ili biološkog porijekla koji su namijenjeni zaštiti ekonomski značajnih biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama.“ [14]

Pesticidi se mogu podijeliti s obzirom na aktivnu tvar (organofosfati, piretroidi, neonicotinoide, karbamati...), s obzirom na cilj djelovanja (rodenticidi, insekticidi, herbicidi, fungicidi...), s obzirom na način djelovanja, itd. Iako su vrlo djelotvorni u zaštiti usjeva od nepoželjnih biljaka ili životinja, mogu negativno djelovati i na biljne i životinjske vrste koje ne želimo suzbiti pa čak i na čovjeka. [3]

Najpoznatija katastrofa vezana uz pesticide je ona za DDT (diklor-difenil-trikloreten). DDT je sintetiziran 1873. godine, ali počeo se upotrebljavati tek 1939. godine u Drugom svjetskom ratu na vojnicima kao sredstvo u borbi protiv nametnika kao što su uši i krpelji. Ubrzo se vidjela značajna promjena u ekosustavu što je Rachel Carson opisala u svojoj knjizi *Silent Spring*. [6] Naime, DDT ima najveći utjecaj na ptice, i to na ljuske jaja. Zbog utjecaja DDT-a i njegovih razgradnih metabolita ljuske jaja postaju pretanke i dolazi do preranog izlijeganja, a time i do neuspješnog rasta i razvoja ptica. Daljnja istraživanja su pokazala mnoge negativne utjecaje i na čovjeka kao što je rak dojke kod ženske populacije, smetnje plodnosti, feminizaciju kod muškaraca, itd. Već u 80-tima DDT se nije smio upotrebljavati u zemljama Europe, a 2001. godine Stolchomskom konvencijom zabranjena je njegova primjena i proizvodnja diljem svijeta. Iako je davno DDT bio u upotrebi, on je i dalje prisutan u svijetu, čak se kod nekolicine ljudi nalazi u detektabilnim količinama u krvi. DDT je realan prikaz onoga što svaki pesticid zapravo jest, može povoljno djelovati na suzbijanje određenih vrsta biljaka ili životinja, a u isto vrijeme može i negativno djelovati na sve ostale vrste pa tako i na čovjeka. Stoga je potrebno prije puštanja na tržište provesti detaljna istraživanja kako djeluje na cijeli ekosustav a ne samo na pojedine organizme. [2]

Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske izdalo je Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja u 2015. godini, na temelju Zakona o održivoj uporabi pesticida (NN 14/2014) i Pravilnika o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida (NN142/2012) te su na taj način pokušali olakšati primjenu pesticida. Također se tim priručnikom pokušala osigurati sigurna i pravilna uporaba pesticida. Cilj ovog zakona i pravilnika je edukacija ljudi, koji koriste pesticide u svom svakodnevnom ili profesionalnom životu, da poštuju određene mjere zaštite prilikom primjene, na kojim područjima se može primjenjivati, u kojim količinama i dozama, na koji način, kako rukovati s njima, kako biti odjeven prilikom primjene, gdje i kako ih skladištiti, što je to karenca i sve ostale pojmove. Na ovaj način ministarstvo ima uvid u potrošnju pesticida u Hrvatskoj. [5]

Kako bi se mogla postići održiva uporaba pesticida te smanjili rizici i negativni utjecaju uslijed primjene potrebno je provoditi istraživanja koja su vezana uz djelovanje pesticida na zdravlje ljudi i ostalih biljnih i životinjskih vrsta, njihovu raspodjelu u svim ekosustavima među kojima prednjači sposobnost vezanja na tlo kao i otpuštanja u podzemne vode.

U ovom istraživanju fokus je stavljen na imidaklopid. Imidaklopid spada u skupinu neonicotinoidea. Neonicotinoide se prvenstveno koriste u agrokulturama kao insekticidi i u veterini. Imaju visoku specifičnost za insekte te relativno nizak rizik za sisavce i okoliš. U skupinu neonicotinoidea spadaju imidaklopid, acetamiprid, tiaklopid, dinotefuran, nitenpiram i tiametoksam. Prvi komercijalni sintetizirani neonicotinoid je upravo imidaklopid sintetiziran 1985. godine. Već u kasnim 90-tima imidaklopid je postao jedan od najupotrebljavanijih pesticida diljem svijeta. Danas su upravo neonicotinoide pri vrhu ljestvice „najpopularnijih“ insekticida. Ciljno mjesto djelovanja neonicotinoidea je centralni živčani sustav insekata. [3]

Imidaklopid djeluje tako što blokira nikotinske acetilkolinske receptore čime se ne otpušta acetilkoli te se zaustavlja prenošenje impulsa. Sve to rezultira paralizom insekta i na kraju njegovom smrću. Kod sisavaca nikotinski acetilkolinski receptori nalaze se po cijelom tijelu. Različiti subtipovi receptora kod sisavaca pokazuju slab afinitet vezivanja imidakloprida (kao i prema ostalim neonicotinoidima) za razliku od insekata zbog čega pokazuje nizak rizik za sisavce. Još jedna činjenica koja to potvrđuje je da neonicotinoide ne prolaze krvno-moždanu barijeru te im je na taj način otežan pristup centralnom nervnom sustavu sisavaca. [3]

Većina dosadašnjih istraživanja provedenih na imidaklopidu temelje se na djelovanju imidakloprida na kukce (poput pčela), na sisavce te na mikroorganizme. Istraživanje

provedeno od strane Broznića i suradnika temelji se na proučavanju sorpcije i razgradnje IMI<sup>1</sup> na tlima priobalne Hrvatske, točnije u tlima maslinika. Cilj je bio istražiti na koji način različite karakteristike tla djeluju na procese sorpcije i razgradnje IMI. Zaključeno je da sastav tla kao i njegova svojstva imaju velik utjecaj na sorpciju i razgradnju. U tlima s većim udjelom gline i humusa i nižem pH sorpcija je jača, dok je razgradnja brža. Imidakloprid je svrstan u postojeane pesticide, međutim češćom primjenom može predstavljati opasnost zbog mogućnosti ulaska u ciklus kruženja tvari u prirodi. [4]

### 1.3. Tlo

Tlo je dio takozvanog „ekološkog trojstva“ (tlo-zrak-voda) te je upravo zbog toga važan dio ekosustava. Odlikuju ga različite kemijske, fizikalne, biološke i morfološke značajke. Upravo zbog načina života, izloženo je velikom utjecaju čovjeka i čovjek određuje njegovu namjenu (šuma, obradiva površina, naselje, industrijsko područje, itd.). [7] Tlo ima vrlo važnu ulogu u ljudskim životima, osim što je neiscrpan izvor hrane, tlo je rezervoar vode za biljke, filtrira i uklanja onečišćujuće tvari u vodi, u njemu dolazi do reakcija koje pretvaraju određene tvari u biološki dostupne tvari za biljke ili životinje, stanište je velikog broja različitih životinja koje su presudne za održavanje ekosustava i još mnogo toga. [8]

Tlo je sastavljeno od pet sastojaka: minerala, organske tvari, živih organizama, plina i vode. Organska tvar je biljni, životinjski i mikrobnostatak u raznim stanjima raspadanja. Postotak organske tvari u tlu je zapravo najbolji pokazatelj kvalitete poljoprivrednog tla. Anorganski dio predstavljaju minerali tla, koji su različitih veličina te se na temelju njih vrši i klasifikacija tala.

#### 1.3.1. Mehanički sastav tla

Mehanički sastav, odnosno tekstura, tla prikazuje udio pojedinih krutih čestica u tlu. Krute čestice se razlikuju po obliku i veličini na osnovu čega se i provodi klasifikacija (tablica 1.) prema kojoj se odvajaju različite krute tvari s obzirom na njihovu veličinu, odnosno promjer. [9]

*Tablica 1. Klasifikacija čestica s obzirom na njihovu veličinu*

Frakcija	Promjer, mm
Kamen	>20
Šljunak	2-20

<sup>1</sup> IMI- skraćenica za imidakloprid

Krupni šljunak	0,2-2
Sitni šljunak	0,02-0,2
Prah	0,002-0,02
Glina	< 0,002

Frakcija šljunak nastaje trošenjem stijena. Tla koja su bogata šljunkom imaju veliku poroznost, ne zadržavaju vodu, vrlo su prozirna no imaju vrlo mali kapacitet adsorpcije. Tla koja sadrže veće količine praha dobro zadržavaju vodu, nestabilna su te imaju sposobnost vezanja samo iona. Glinena tla vežu veće količine vode te zbog toga bubre. Imaju dobre kemijske značajke iz razloga što imaju velik kapacitet adsorpcije. Smatra se da je glina najaktivnija frakcija krute faze tla a razlog tomu su male čestice gline koje imaju veliku aktivnu površinu. [10]

Postoji, i u praksi je uvelike prihvaćena, klasifikacija po Atterbergu (prikazano u tablici 2.) koja djeli tlo na teksturne oznake. S obzirom na kvantitativni odnos pojedinih krutih čestica u nekoj masi tla to tlo dobiva određenu teksturnu oznaku.

*Tablica 2. Teksturna oznaka tla*

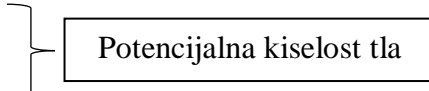
<b>Teksturna oznaka</b>	<b>Udio čestica &lt; 0,02 mm (glina + prah) / %</b>	<b>Udio čestica &lt; 0,002 mm (glina) / %</b>
<b>Pjeskulja</b>	do 10	do 4
<b>Ilovasta pjeskulja</b>	10-25	4-9
<b>Pjeskovita ilovača</b>	25-40	9-15
<b>Obična ilovača</b>	40-50	15-20
<b>Teža ilovača</b>	-	20-25
<b>Glinasta ilovača</b>	50-75	25-36
<b>Teška glina</b>	preko 75	preko 36

Poljodjelstvo se zasniva na povoljnom odnosu frakcija pijeska, praha i gline. Povoljan odnos osigurava zadržavanje i dostupnost hranjivih tvari i vode, pravilan rast i razvoj biljaka te regulaciju vodozračnog sustava tla. [10]

### 1.3.2. Kiselost tla

Kiselost tla se izražava kao negativan logaritam koncentracije slobodnih  $H^+$  iona te se određuje i u mineralnom i organskom dijelu tla.

Može se podijeliti na :

1. Aktualnu kiselost,
  2. Izmjenjivu kiselost,
  3. Hidrolitičku kiselost.
- 

Aktualna kiselost je zapravo pokazatelj prisutnosti slobodnih vodikovih (i/ili aluminijevih, i/ili hidroksilnih) iona u vodenoj otopini tla. (Tablica 3) Većina navedenih iona je vezana na koloide, međutim mogu se supstituirati s drugim ionima, kao što su disocirane organske i mineralne kiseline ili kisele soli, te na taj način prijeći u vodenu otopinu tla.

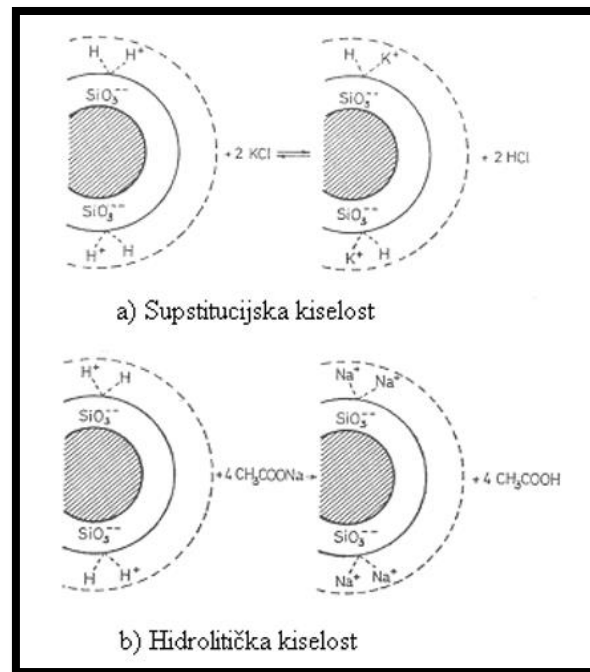
Tablica 3. Kategorizacija aktualne kiselosti po Schefferu i Schachtschabelu

pH vrijednost	Kategorija tla
<4,0	Izrazito kiselo tlo
4,0-4,9	Jako kiselo tlo
5,0-5,9	Umjereno kiselo tlo
6,0-6,9	Slabo kiselo tlo
7,0	Neutralno tlo
7,1-8,0	Slabo alkalno tlo
8,1-9,0	Umjereno alkalno tlo
9,1-10,0	Jako alkalno tlo
>10,0	Izrazito alkalno tlo

Izmjenjiva (supstitucijska) kiselost određuje se na temelju prisutnosti vodikovih te dijelom aluminijevih i željezovih iona. Ovi ioni se pod utjecajem neutralnih soli (npr. 1 M otopina KCl) otpuštaju s adsorpcijskog kompleksa te se nalaze u vodenoj fazi tla. Dodavanje gnojiva u obliku soli (npr. KCl ili  $(NH_4)_2SO_4$ ) u većim količinama znatno utječe na izmjenjivu kiselost tla te je upravo iz tog razloga njeno određivanje sastavni dio kemijske analize tla.

Hidrolitička kiselost se određuje kod neutralizacije tla s višebaznim mineralnim kiselinama. Ovom reakcijom ne dolazi do zamjene vodikovih iona s lužinama pri istoj pH

vrijednosti, jedan dio je aktiviran neutralnim solima (npr. KCl), a drugi dio je aktiviran solima natrijevog ili kalijevog acetata koje zamjenjuju gotovo sve ione vodika i aluminijske prisutnih na određenom adsorpcijskom kompleksu. [10]



Slika 2. Potencijalna kiselost tla prema Gračaninu (izvor slike: Mutavdžić Pavlović D.; *Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu*)

Tlo posjeduje pufernu moć, što je zapravo sposobnost da umanju ili čak onemoguću moguću promjenu pH vrijednosti. Jedan od najčešćih načina je vezanje određenih iona za adsorpcijski kompleks.

Promjene pH-vrijednosti mogu biti potaknute pedoklimatskim i/ili antropogenim utjecajima. Među najznačajnije čimbenike ubrajaju se blizina industrije ili energetskih postrojenja, gnojidba, onečišćenje zraka produktima izgaranja fosilnih goriva te neadekvatna obrada površina. [11]

### 1.3.3. Organska tvar tla

Organska tvar tla može se podijeliti na živu i neživu. Živa organska tvar odnosi se na prisutnu floru i faunu u tlu, dok se neživa odnosi na humus i organske ostatke koji su nepotpuno razgrađeni. Organska tvar nalazi se i na površini tla ili u samom tlu. Organska tvar nastaje kroz nekoliko faza kao što su mehaničko usitnjavanje, razgradnja pomoću mikroorganizama, enzimatsko cijepanje, fermentacija te mnogi ostali mikrobiološki procesi. [10]



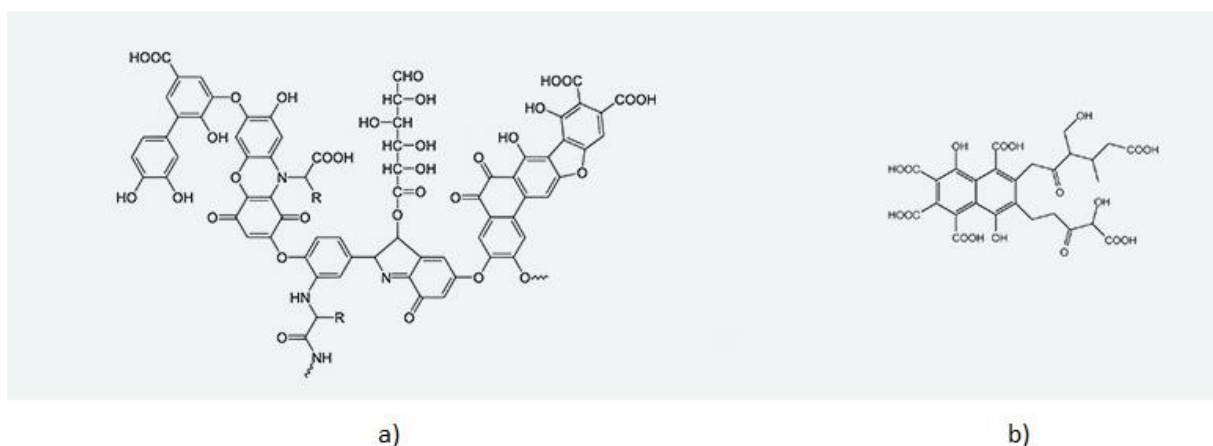
Organska tvar se s obzirom na veličinu može dijeliti na inertnu organsku tvar i humus. Inertna organska tvar su krupne organske čestice, koje su zadržale svoju strukturu žive tvari. Sitne čestice, koje imaju svojstvo koloida, predstavljaju humus. Humusne tvari su tvari s velikom specifičnom površinom, visokom poroznošću i nepolarnošću.

Humusne tvari su ključni sastojak tla. Utječu na stvaranje strukture tla, kao i njeno održavanje, zbog koloidnih svojstava ima veliki kapacitet sorpcije mikrozađivala, vode i ostalih tvari [36] te pozitivno utječe na toplinska svojstva tla i na mikrobiološku aktivnost tla.

S obzirom na njihovo ponašanje prema otapalima, dijele se u tri skupine:

1. Huminske kiseline: frakcije tvari koje se ekstrahiraju lužinom (granica pH=8) te se zatim talože kiselinama u obliku gela. Daju tamno obojeni ekstrakt.
2. Fulvinske kiseline: tvari koje zaostaju u ekstraktu nakon taloženja huminskih kiselina. Otopina je žute do crvenkaste boje. Manje su molekulske mase od huminskih kiselina i hidrofilnije pa su topljivije u vodi pri svim pH vrijednostima. Razlika u molekulskoj strukturi prikazana je na slici 2.
3. Humini: netopive prostorno umrežene makromolekule. Inertni za procese i svojstva u tlu. [12]

Huminske i fulvinske kiseline su vrlo važne za procese zadržavanja tvari u tlu. Zbog svoje velike aktivne površine te hidrofobnih i hidrofilnih svojstava stupaju u interakciju i s polarnim i nepolarnim tvarima. [13]



Slika 3. Prikaz strukture a) huminska kiselina, b) fulvinska kiselina (izvor slike:

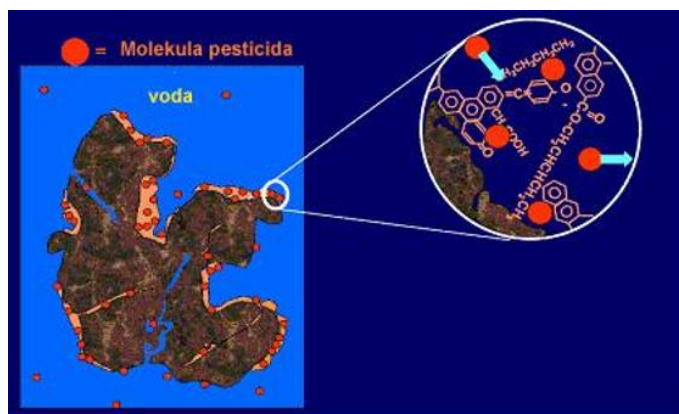
<http://www.earthgreen.com/humic-vs-fulvic-acids> )

## 1.4. Sorpcija i desorpcija

Riječ sorpcija obuhvaća dva pojma, adsorpcija i apsorpcija. Adsorpcija označava vezanje određene komponente na površinu druge komponente, dok apsorpcija označava raspodjelu određene komponente unutar druge komponente koja ima ulogu otapala. Tvar koja se koncentrira na površini druge tvari nazivamo sorbat, a tvar na koju se veže nazivamo sorbens.

Desorpcija je proces u kojem molekule mogu dobiti dovoljnu količinu kinetičke energije nakon toplinskog kretanja čime dolazi do odvajanja sorbata od sorbensa. Tijekom vremena sorpcija opada, a desorpcija raste te se može zaključiti da će nakon određenog vremena doći do uspostavljanja dinamičke ravnoteže, tzv. sorpcijske ravnoteže. U tom trenutku isti broj molekula se sorbira na površinu sorbensa i isti broj molekula se desorbira s površine. Kao i svaka kemijska reakcija tako i sorpcijska ravnoteža ovisi o više čimbenika, kao što su fizikalno-kemijske karakteristike sorbensa i sorbata, pH otopine i njena temperatura, kao i temperatura okoline.

Ovim istraživanjem su proučavani sorpcijo-desorpcijski procesi pesticida, koji se nalaze u otopini, a vežu se na krutu fazu odnosno tlo. U tlu se nalaze porozne čestice na čijoj površini dolazi do sorpcije, međutim te čestice imaju i pore u kojima također dolazi do vezivanja ali i zarobljavanja, u ovom slučaju molekula pesticida, te se one značajno teže desorbiraju ili se uopće ne desorbiraju. Opisani proces prikazan je na slici 4.



Slika 4. Prikaz sorpcije molekula pesticida na poroznu česticu tla (izvor slike: prilagođeno prema Troiano i suradnici, 2007)

Postoje dvije vrste sorpcije s obzirom na vrste veza koje se uspostavljaju:

1. Fizička sorpcija – sile koje nastaju između sorbensa i sorbata nastaju intermolekulskim silama privlačenja te nisu izrazito jake. Kod fizičke sorpcije nije pravilo da se stvara samo monomolekularni sloj sorbata, već se i na taj sloj mogu sorbirati druge tvari.

Fizička sorpcija većinom ovisi o svojstvima sorbata i o temperaturi. Padom temperature raste količina sorbiranih tvari na sorbensu. [29]

2. Kemijska sorpcija – 1931. znanstvenik Taylor uvodi naziv kemisorpcija. Kemisorpcija je definirana kao proces kojim se molekule vežu na površinu sorbensa vezama jačim od fizičkih te dolazi i do prijenosa elektrona. Drugim riječima, sorbens i sorbat povezani su vezom koja je poput prave kemijske veze. Razlika između prave kemijske veze i kemisorpcijske veze je u tome što se nastali produkt ove reakcije ne može izolirati. Kemisorpcija ovisi o svojstvima sorbata i sorbensa te također o temperaturi. Međutim, kod kemijske sorpcije porastom temperature raste i količina sorbirane tvari. Također, kod kemisorpcije vrijedi pravilo monomolekulskog sloja. [29]

Kod sustava krutina/tekućina većinom je sorpcija jednim dijelom fizička, a drugim kemijska, što ovisi o svojstvima sorbensa i sorbata.

#### 1.4.1. Kvantitativan prikaz sorpcije/desorpcije

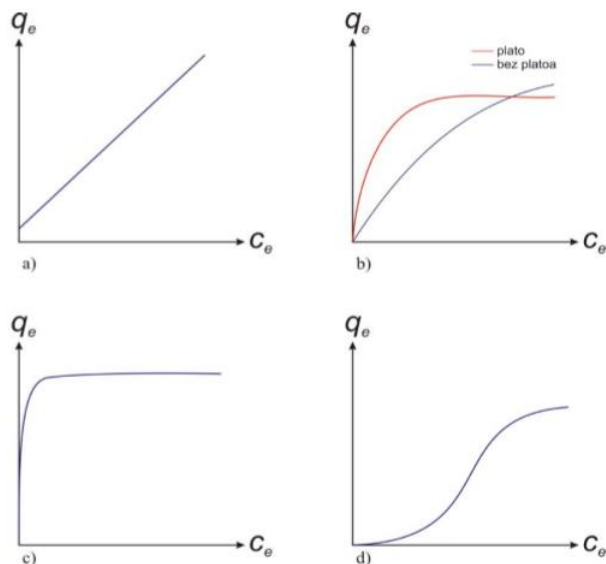
Najčešći odabir prikaza dobivenih rezultata sorpcije mikrozađivala na krutu fazu su sorpcijske izoterme. Sorpcijskim izotermama prikazuje se ovisnost sorbirane količine tvari po jedinici mase sorbensa (mg/kg) te ravnotežne koncentracije sorbata u otopini, (mg/L) pri konstantnoj temperaturi:

$$q_{eq} = f(\gamma_{eq}) [1]$$

Postoje četiri vrste sorpcijskih izotermi [30] koje se koriste za prikaz i opisivanje procesa sorpcije određenih organskih mikrozađivala na krutu fazu, odnosno na tlo.

- a) C izoterma – ova izoterma je vrlo jednostavna i većinom se koristi za aproksimaciju (slika 5a). To je pravac koji prikazuje odnos između sorbirane količine u krutoj fazi te njegove količine u tekućoj fazi i taj odnos se naziva distribucijski koeficijent,  $K_D$  (L/kg).
- b) L izoterma – ova izoterma ima konveksan oblik (slika 5b) te time ukazuje na zasićenje sorbensa s porastom koncentracije sorbata u otopini, kao i na visoki afinitet sorbensa prema sorbatu i pri nižim koncentracijama. Postoje dvije podgrupe ove izoterme: 1) izoterma koja postiže asimptotski plato (Langmuirova izoterma); 2) izoterma koja ne dostiže plato (Freundlichova izoterma).
- c) H izoterma – slična L-izotermi (slika 5c), jedina razlika je u početnom nagibu krivulje koji je izrazito strm kod H-izoterme.

d) S izoterma – sigmoidalnog oblika (slika 5d), ima točku inverzije, te prikazuje izrazito slab afinitet sorbata na sorbens pri nižim koncentracijama, dok se to s povećanjem koncentracije mijenja.



Slika 5. Prikaz izoterma: a) C izoterma; b) L izoterma; c) H izoterma; d) S izoterma (izvor slike: Broznić, D.; Sorpcija-desorpcija imidakloprida i 6-kloronikotinske kiseline na tlima priobalja Republike Hrvatske)

## 1.5. Model za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije/desorpcije organskih mikrozagađivala na česticama tla

### 1.5.1. Model ravnotežne raspodjele

Model ravnotežne raspodjele je linearna izoterma koja koristi koeficijent raspodjele,  $K_D$  (L/kg), za prikaz odnosa masenog udjela mikrozagađivala vezanog za krutu fazu, odnosno tlo, i njegovu koncentraciju prisutnu u vodenoj fazi u ravnotežnom stanju:

$$K_D = \frac{q_{eq}}{\gamma_{eq}} [2]$$

- ❖  $q_{eq}$  – masa sorbata sorbirana po jedinici mase sorbensa (mg/kg)
- ❖  $\gamma_{eq}$  – ravnotežna koncentracija sorbata u vodenoj fazi (mg/L)

Postoji nekoliko preduvjeta za korištenje modela ravnotežne raspodjele, kao što je pretpostavka da sadržaj organskog ugljika mora biti u granicama od 0,01-0,2% kako bi organska tvar bila glavni sorbens mikrozagađivala. [31] Ako se za opisivanje sorpcije koristi ovaj model, sorpcijski proces je reverzibilan i nekompetitivan (mikrozagađivalo prisutno u

smjesi ne stupa u kompeticiju). Ovaj model je jednostavan te se rijetko koristi za opisivanje sorpcije, odnosno desorpcije.

### 1.5.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije/desorpcije

#### a. Freundlichova izoterma

Najčešće korištena izoterma za opisivanje sorpcije/desorpcije organskih mikrozagađivala na tlu je upravo Freundlich-ova izoterma:

$$q^{sor/des} = K_F^{sor/des} \gamma_{eq}^{1/n} \quad [3]$$

gdje su:

- ❖  $q^{sor/des}$  – masa sorbata sorbirana po jedinici mase sorbensa (mg/kg),
- ❖  $K_F$  – Freundlich-ov koeficijent, odnosno faktor kapaciteta (jedinica ovisi o jedinicama u kojima se izražavaju  $q$  i  $\gamma_{eq}$ , npr. (mg/kg)(mg/L)<sup>1/n</sup>),
- ❖  $1/n$  – Freundlich-ov eksponent, odnosno koeficijent nelinearnosti.

Koeficijent nelinearnosti,  $1/n$ , prikazuje energetske heterogenost površine, odnosno prikazuje različitost slobodnih energija sorbata za sorpciju/desorpciju na sorbens. Postoje tri moguća slučaja:

- 1) Kada je  $1/n < 1$ , sorpcijska izoterma je konkavnog oblika, što ukazuje da porastom koncentracije organskog mikrozagađivala pada slobodna energija sorpcije,
- 2) Kada je  $1/n = 1$ , sorpcijska izoterma je linearna te je tada slobodna energija sorpcije jednaka pri svim koncentracijama organskih mikrozagađivala,
- 3) Kada je  $1/n > 1$ , sorpcijska izoterma je konveksna, što nam ukazuje da porastom koncentracije organskih mikrozagađivala raste slobodna energija sorpcije. [13]

Freundlich-ova izoterma se koristi kada vjerojatnost sorpcije nije jednaka za sva mjesta na aktivnoj površini sorbensa, odnosno u višeslojnim procesima. [23] Drugim riječima, površina sorbensa nije u potpunosti energetske homogene stoga sorpcija/desorpcija ovisi o stupnju pokrivenosti sorbensa organskim mikrozagađivalima. Primjenom linearne regresije na zadanu formulu određuju se koeficijenti u Freundlich-ovoj izotermi ( $K_F$  i  $1/n$ ):

$$\ln q^{sor/des} = \ln K_F^{sor/des} + \frac{1}{n} \ln \gamma_{eq} \quad [4]$$

Iz odsjeka pravca izračunava se Freundlich-ov koeficijent, dok nagib predstavlja koeficijent nelinearnosti. [13]

Ovaj tip izoterme se često koristi za interpretaciju dobivenih eksperimentalnih rezultata prilikom istraživanja sorpcije organskih tvari u vodenim otopinama na krutu tvar. Također, u današnje vrijeme našla je široku primjenu kod karakterizacije sorpcijskih procesa prilikom pročišćavanja otpadnih ili oborinskih voda.

### b. Langmuir-ova izoterma

Ova izoterma uzima za pretpostavku da je brzina sorpcije u svakom trenutku jednaka površini krute tvari koja je ostala nepokrivena, dok je brzina desorpcije jednaka površini koja je pokrivena jednim slojem sorbata. Pri ravnotežnom stanju (brzina sorpcije = brzini desorpcije) koristi se jednadžba:

$$q^{sor/des} = \frac{q_{max}^{sor/des} K_L^{sor/des} \gamma_{eq}}{1 + K_L^{sor/des} \gamma_{eq}} \quad [5]$$

Gdje su:

- ❖  $q^{sor/des}$  – sorbirana količina sorbata/masa sorbensa (mg/kg),
- ❖  $q_{max}$  – maksimalna sorbirana količina sorbata po masi sorbensa za formiranje monosloja (mg/kg),
- ❖  $\gamma_{eq}$  – koncentracija sorbata u vodenoj otopini (mg/L)
- ❖  $K_L$  – konstanta ovisna i entalpiji sorpcije.

Linearni oblik Langmuir-ove jednadžbe:

$$\frac{\gamma_{eq}}{q^{sor/des}} = \frac{1}{K_L^{sor/des} q_{max}^{sor/des}} + \frac{\gamma_{eq}}{q_{max}^{sor/des}} \quad [6]$$

Ako se jednadžba podijeli s  $\gamma_{eq}$  dobiva se jednadžba:

$$\frac{1}{q^{sor/des}} = \left( \frac{1}{K_L^{des} q_{max}^{des}} \right) \frac{1}{\gamma_{eq}} + \frac{1}{q_{max}^{des}} \quad [7]$$

Iz jednadžbe 7 mogu se odrediti konstante  $K_L$  i  $q_{max}$  iz nagiba pravca. Langmuir-ov model se zasniva na pretpostavci da se na površinu krute tvari, sorbensa, veže monomerni sloj sorbata te upravo iz tog razloga na početku sorpcije molekule odlaze na djelove površine gdje imaju priliku formirati najjače veze sa sorbensom. S vremenom, slobodna površina sorbensa se smanjuje, a time molekule odlaze na mjesta koja su energetske nepovoljnija. Stoga, entalpija sorpcije opada s pokrivenošću sorbensa. [13]

Kako bi se mogli usporediti dobiveni koeficijenti raspodjele na različitim tlima s drugačijim udjelima organske tvari, potrebno je normalizirati koeficijente raspodjele te se time dobiva koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ), koji se može prikazati jednadžbom:

$$K_{OC} = \frac{K_F \times 100}{f_{OC}} [8]$$

❖  $f_{OC}$  – udio organskog ugljika u tlu (kg organskog ugljika/kg tla)

Koeficijent raspodjele, koji je normaliziran na ovaj način, trebao bi imati iste vrijednosti na svim tlima s različitim udjelima organskih tvari. Naime, prema eksperimentalno određenim koeficijentima raspodjele utvrđeno je da postoje određene razlike čak i kod tala s istim udjelom organske tvari. Time je dokazano da i udio kao i vrsta organske tvari djeluje na raspodjelu mikrozagađivala, u ovom slučaju pesticida, u sustavu tlo-voda.

## 2. Cilj istraživanja

Iako je opće poznato da je Slavonija dio „zelene riznice“ Hrvatske, na njenom području nije provedeno nijedno istraživanje vezano za sorpcijske i desorpcijske procese organskih mikrozagađivala na tlima. Njihovim proučavanjem podiže se svijest o njihovoj postojanosti, kao i o prijenosu u okolišu.

Mnogi čimbenici utječu na sorpcijske/desorpcijske procese u tlima kao što su pH tla, temperatura, udio organske tvari, struktura i karakteristike tla (veličina molekule, molekulska masa, naboj same molekule, hidrofobnost, vodikove veze, itd.) stoga cilj ovog istraživanja bio je povezati određene strukturne karakteristike tla sa sorpcijskim/desorpcijskim mehanizmima insekticida imidakloprida. Proučavao se utjecaj mehaničkog sastava tla, pH tla, udio organske tvari, udio humusa i njegovih sastavnih dijelova na procese sorpcije imidakloprida kao i njegove desorpcije kako bi se objasnio proces vezanja i otpuštanja imidakloprida u tlima zapadne Slavonije.



## 3. Materijali i metode

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Uzorci tala

Uzorci korišteni u ovom istraživanju uzeti su prvenstveno s područja zapadne Slavonije:

1. uzorak O uzet je s oranice u mjestu Ploština ( GPS koordinate: 45°29' N, 17°07' E)
2. uzorak Š uzet je iz šume unutar općine Pakrac ( GPS koordinate: 45°49' N, 17°08' E)
3. uzorak J uzet je s područje grada Lipika iz jezera Raminac ( GPS koordinate 45°42' N, 17°13' E)
4. uzorak Kt je s oranice područja grada Kutine (GPS koordinate 45°47' N, 16°80' E)
5. uzorak Ku tlo s visokim udjelom organske tvari kupljen je u trgovini.

Svi uzorci uzorkovani su četiri puta u staklenu ambalažu s istog mjesta i s dubine od 30 cm. Nakon uzorkovanja uzorci su homogenizirani te stavljeni na sušenje u suhu i mračnu prostoriju zaštićeni od vanjskog utjecaja. Nakon 14 dana uzorci su usitnjeni i prosijani kroz sito s otvorima promjera 2 mm. Nakon toga uzorci su pakirani i spremni za analizu.

#### 3.1.2. Kemikalije

- Confidor® SL 200, sadrži imidakloprid kao aktivnu tvar, koncentracija imidakloprida 200 g/L, Bayer CropScience AG, Monheim, Njemačka → korišten također za izradu baždarnog pravca



Slika 6. Imidakloprid korišten u eksperimentu (Izvor slike: vlastita slika)

- kalcijev klorid, 99 %, ( $\text{CaCl}_2$ ) Acros Organics, New Jersey, SAD
- natrijev acetat p.a., ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), Kemika, Zagreb, Hrvatska

- fenolftalein indikator p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska
- kalijev bikromat p.a., ( $K_2Cr_2O_7$ ), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- sumporna kiselina p.a., ( $H_2SO_4$ ), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- natrijev pirofosfat p.a., ( $Na_4P_2O_7 \times 10H_2O$ ), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- natrijev hidroksid p.a., (NaOH), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- acetonitril, HPLC ultra gradient grade, J.T.Baker, Deventer, Nizozemska

### 3.1.3. Instrumenti

- Tehnička vaga
- Analitička vaga
- Spektrofotometar
  - UV-VIS Spectroquant® Pharo 100, Merck, Darmstadt, Njemačka
- pH – metar
  - MP 220, Metler Toledo, Giessen, Njemačka
- Mješalica
  - Unimax 1010 s inkubatorom, Heidolph, Njemačka
- Centrifuga
  - Rottina 420R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Njemačka
- Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC)
  - Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti TSP Spectra System s P200 gradijentnom pumpom
  - SCM vakuum membranski degaser
  - Rheodyne injektor 7725i s veličinom petlje 20  $\mu$ L
  - UV / VIS detektor UV 2000
  - kontroler SN 4000 i ChromQuest programska podrška
  - KOLONA: LUNA, C18, veličina zrna punjenja 5  $\mu$ m, širine i dužine 4,6 x 250 mm (Phenomenex)

## 3.2. Metode

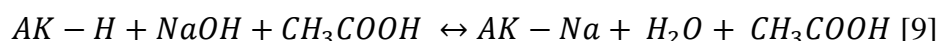
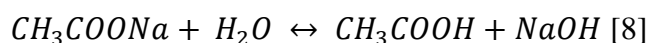
### 3.2.1. Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini CaCl<sub>2</sub>

Ispitivanje pH tla provedeno je potenciometrijskom metodom pomoću pH-metra u destiliranoj vodi i u otopini CaCl<sub>2</sub>. Odvagano je 10 g tla od svakog uzorka na tekničkoj vagi te su uzorci preliveni s po 50 mL destilirane vode, odnosno 50 mL 0,01 M otopinom CaCl<sub>2</sub> (izuzetak: kupovno tlo, kojemu je dodano 100 mL vode, odnosno CaCl<sub>2</sub>, jer je izrazito lagano i dodatkom 50 mL nastala je gusta smjesa iz koje se ne može dobiti filtrat). Nakon toga suspenzije su stavljene na rotacijsku mješalicu 30 min. Nakon miješanja, sve suspenzije se filtriraju preko običnog filter papira te se određuje pH uranjanjem elektrode pH-metra u filtrat uz prethodnu kalibraciju elektrode puferkim otopinama.

### 3.2.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti (HK)

Alkalnim hidrolitičkim solima CH<sub>3</sub>COONa (ili (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca) aktivira se hidrolitička kiselost tla (HK). Dodavanjem CH<sub>3</sub>COONa tlu dolazi do izmjene H<sup>+</sup> (i Al<sup>3+</sup>) iona s adsorpcijskog kompleksa tla s ionima acetata te pri tome nastaje octena kiselina. Količina octene kiseline utvrđuje se titracijom s natrijevom lužinom.

Reakcije koje se događaju prilikom određivanja HK:



Izvagano je 10 g suhog tla od svakog uzorka te je preliveno s 50 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONa. Nakon toga su uzorci stavljani na rotacijsku mješalicu 60 minuta te su potom filtrirani preko običnog filter papira (ukoliko je filtrat bio mutan filtriralo se više puta). Uzelo se 10 mL filtrata, grijalo do vrenja (da bi se uklonio CO<sub>2</sub>), dodalo se 2 kapi fenolftaleina te se vruće titriralo s 0,1 M NaOH do pojave blago crvenkastoljubičaste boje.

Hidrolitička kiselost se izračunava prema izrazu:

$$HK = \frac{a \cdot k \cdot 10 \cdot F}{m} \quad [10]$$

Gdje su:

- k- faktor lužine;
- a- utrošak NaOH;
- F- faktor za korelaciju neizmjenjenih H<sup>+</sup> iona;

- m- alikvotna masa tla.

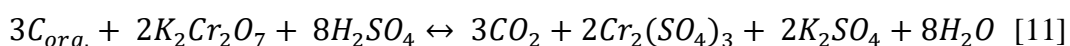
### 3.2.3. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom

Bikromatna metoda se zasniva na određivanju postotka humusa u uzorcima tla spaljivanjem organske tvari. Odvagano je 0,5 g svakog uzorka tla (osim kupovne zemlje koje je odvagano 0,1 g zbog prevelikog postotka organske tvari) prethodno prosijanog kroz sito promjera 2 mm. Uzorcima se dodalo 30 mL 0,33 M  $K_2Cr_2O_7$  te 20 mL koncentrirane  $H_2SO_4$ . Dodatkom  $H_2SO_4$  narančasta boja se mijenja u tamno crvenu, odnosno vodi ka zelenoj.



Slika 7. Uzorci nakon dodatka sumporne kiseline (Izvor slike: vlastita slika)

Reakcija koja se događa može se prikazati sljedećom jednačinom:



Dobiveni uzorci su stavljeni u sušionik tijekom 90 minuta na temperaturu od 100 °C. Poslije su ostavljeni da se ohlade te se u svaku dodalo 80 mL destilirane vode. Sutradan se vršilo spektrofotometrijsko mjerenje na valnoj duljini od 585 nm. Rezultati se izražavaju u postotcima.

Za izradu kalibracijskog pravca pripremaju se radni standardi s 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,5 i 2,0 mL 10% glukoze.

Tablica 4. Standardne otopine za izradu kalibracijskog dijagrama

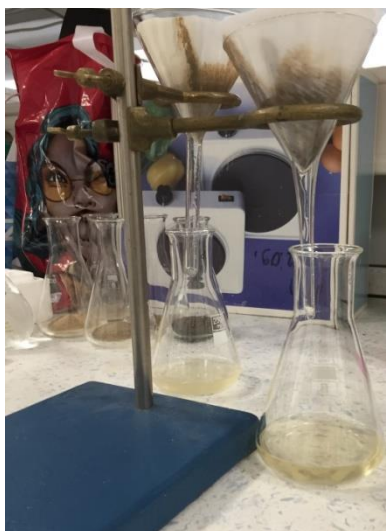
Broj	mL osnovnog standarda	Koncentracija radnog standarda
------	-----------------------	--------------------------------

		% C	% humusa
<b>1</b>	0	0	0
<b>2</b>	0,1	0,4	0,69
<b>3</b>	0,2	0,8	1,38
<b>4</b>	0,3	1,2	2,07
<b>5</b>	0,4	1,6	2,76
<b>6</b>	0,5	2	3,44
<b>7</b>	0,75	3	5,17
<b>8</b>	1	4	6,88
<b>9</b>	1,5	6	10,34
<b>10</b>	2	8	13,76

Na temelju dobivenog postotka humusa, tlo se karakterizira kao vrlo slabo humusno tlo ako sadrži manje od 1% humusa, slabo humusno tlo ako sadrži 1-3%, dosta humozno ako sadrži 3-5%, jako humozno tlo 5-10% te ako ima više od 10% humusa kao vrlo jako humozno tlo. [21]

#### 3.2.4. Određivanje sastava humusa po metodi Kononove i Bjelčikove

S obzirom na dobiveni postotak humusa važu se različite mase tla: 2,5-5 g ako je tlo klasificirano kao vrlo jako humozno tlo, 5-10 g ako je u rasponu od dosta do jako humozno tlo te 10-20 g ako je vrlo slabo ili slabo humozno tlo. Od svakog uzorka uzeto je 5 g, osim od kupovne zemlje koje je uzeto 1 g. Odvage su prebačene u tikvicu gdje su prelivene s 100 mL 0,1 M otopine  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$  i 0,1 M NaOH. Svaka titvica je dobro zatvorena plutenim čepom, sadržaj je dobro promješšan te je ostavljeno stajati 16-18 h. Poslije isteka zadanog vremena, suspenzija se filtrirala preko dvostrukog filter papira tako što su prve mutne kapi zanemarene a hvatao se samo bistar filter.



Slika 8. Filtriranje preko dvostrukog filter papira (Izvor slike: vlastita slika)

Od dobivenog filtrata određivao se ukupan ugljik u ekstraktu, ugljik u huminskim i fulvinskim kiselinama kao i priroda građe huminskih kiselina.

1. Određivanje ukupnog ugljika u ekstraktu: Prvo su izvagane suhe i čiste tikvice. Zatim je u njih dodano 5 mL filtrata u koji se dodavala 0,5 M sumporna kiselina do ustaljenja pH na 7. Nakon toga sadržaj je stavljen u sušionik gdje je paren do suha. Nakon što su izvađene iz sušionika i ohlađene, u tikvicama je provođeno određivanje ugljika bikromatnom metodom.
2. Određivanje ugljika u huminskim kiselinama: Uzimalo se 25 mL filtrata svakog uzorka u Erlenmeyerove tikvice koje su prethodno izvagane. Zatim se dodavala koncentrirana  $H_2SO_4$  do ustaljenja pH između 2 i 3. Nakon toga dobivena otopina stavljena je u sušionik na 80 °C 30 min, a zatim ostavljena do idućeg dana u svrhu taloženja huminskih kiselina u potpunosti. Sutradan se vršilo filtriranje preko filtera plave trake koji je prethodno navlažen s 0,05 M  $H_2SO_4$ . Talog se dodatno ispirao s  $H_2SO_4$  do prestanka pojave žute boje. Nakon toga filtrat se zanemario, a talog se topio s vrućom 0,05 M NaOH. Nakon što je otopljen sav talog, sadržan je prebačen u odmjernu tikvicu od 100 mL te se nakon hlađenja nadopunila do oznake destiliranom vodom. Iz dobivene otopine uzeto je 15 mL te se određivao ugljik u huminskim kiselinama bikromatnom metodom.
3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama: Udio ugljika u fulvinskim kiselinama određivao se razlikom ukupnog ugljika u ekstraktu i ugljika u huminskim kiselinama.

### 3.2.5. Priroda građe huminskih kiselina

Određivana je apsorbancija na valnim duljinama 465 nm i 665 nm kod huminskih kiselina ekstrahiranih prema prethodnom postupku Kononove i Bjelčikove. Nakon provedene analize rezultati su stavljeni u odnos i svrstani u razne kategorije tala prema Kononovoj s obzirom na odnos  $A_{465} : A_{665}$  [22]

Tablica 5. Kategorije tala s obzirom na omjer

Kategorije	Odnos $A_{465} : A_{665}$
Podozno tlo	Oko 5
Tamno sivo šumsko tlo	3,5
Normalni černoziem	3-3,5
Kestenjavo tlo	3,8-4
Sjerozemi	4-4,5
Crveno tlo supropa	Oko 5

### 3.2.6. Određivanje teksturnog sastava tala

Pomoću tehničke vage izvagano je 10 g svakoga od uzoraka osim uzorka s oznakom Ku kojeg je izvagano 2,5 g zbog velikog volumena koji je onemogućavao nastavak pokusa. Svi uzorci preliveni su s 25 mL 0,4 M otopine  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$  te su promiješani i ostavljeni preko noći. Sljedeći dan su uzorci stavljeni na rotacijsku mješalicu gdje su se miješali 6 sati. Nakon miješanja, dobivene smjese su se prosijavale kroz 0,2 mm sito u Novakove cilindre. Cilindri su se napunili do oznake s destiliranom vodom, a ono što je zaostalo na situ je krupni pijesak, koji je stavljen u Petrijevu zdjelicu (prethodno izvagano) i na sušenje na temperaturu od 100 °C. Kako bi se odredio udio sitnijih čestica tla (prah i glina) sadržaj u Novakovom cilindru se mućkao jednu minutu te se ostavio stajati 4 minute i 48 sekundi. Neposredno prije isteka navedenog vremena uronila se pipeta u cilindar na dubinu od 10 cm te se točno u vremenu od 4 minute i 48 sekundi započelo pipetiranje 10 mL smjese koje je trajalo 15 sekundi. Uzeti volumen ispustio se u Petrijevu zdjelicu, prethodno izvagano, te su se uzorci stavili na otparavanje u sušionik na 100 °C. Treća frakcija sadrži samo glinu te je uzimana 4 sata nakon miješanja smjese u Novakovom cilindru. Uzorkovalo se 10 mL 15 sekundi s dubine od 5 cm te se sadržaj ispustio u Petrijevu zdjelicu i stavio na otparavanje na 100 °C. Nakon otparavanja uzorci su stavljeni u eksikator te vagani. Ovaj postupak se ponavljao dok se vrijednosti mase nisu ustalile.

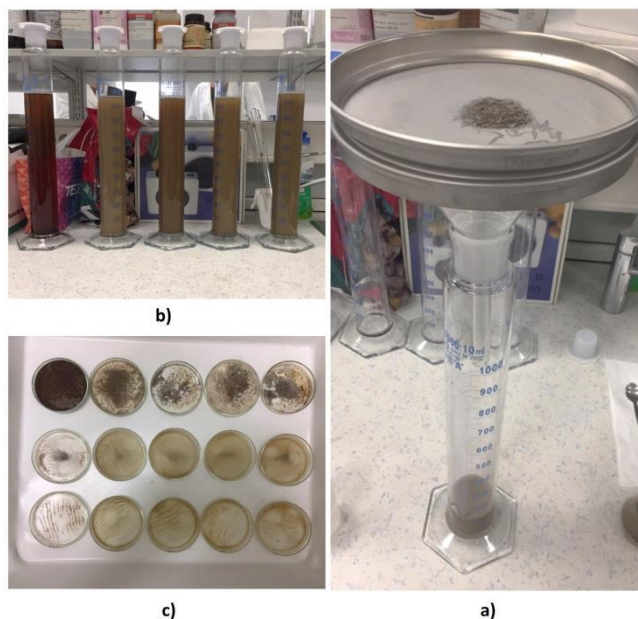


Metodom se određuju dvije kategorije čestica:

- krupni pijesak (zaostao na situ);
- glina (uzorak dobiven nakon 4 sata s dubine od 5 cm).

Čestice praha dobivaju se računski:

- čestice praha – od udjela dobivenog pipetiranjem nakon 4 min i 48 sekundi oduzme se udio gline
- čestice sitnog pijeska – oduzimanjem prethodno dobivenih udjela od 100%



Slika 9. A) Prosijavanje kroz 0,2 mm sito; b) Uzimanje uzoraka nakon 4 min i 48 sek, pa 4 h; c) Uzorci različitih kategorija čestica (Izvori slika: vlastite slike)

### 3.2.7. Sorpcija/desorpcija imidakloprida

U postupcima sorpcije/desorpcije imidakloprida primjenjena je standardna „šaržna“ metoda namjenjena upravo za sorpcijsko/desorpcijska istraživanja. Imidaklopid je pripremljen otapanjem u acetonitrilu kako bi se dobila ishodna otopina masene koncentracije 1000 mg/L. Od ishodne otopine pripremljena su razrjeđenja u koncentracijama od 1 do 25 mg/L, a za razrjeđenja korištena je 0,01 M otopina CaCl<sub>2</sub>.

Ispitivanje sorpcije rađeno je u duplikatima sa šest koncentracija IMI (1; 2.5; 5; 7.5; 15; 25 mg/L) na sobnoj temperaturi. Vagano je 5 g tla u polipropilensku kivetu od 50 mL. U svako



tlo dodano je 25 mL otopine imidakloprida određene koncentracije te je stavljeno na rotacijsku mješalicu 48 h. Nakon toga, uzorci su centrifugirani na 4000 rpm 30 min. Iz supernatanta se uzimao 1 mL i filtrirao kroz filter te je zatim analiziran na HPLC-u. Udio sorbiranog pesticida računa se iz razlike početne koncentracije i ravnotežne koncentracije pesticida s obzirom na masu tla.

$$q^{sor} = \frac{(\gamma_i - \gamma_{eq}) \cdot V}{m} \quad [12]$$

Gdje je:

- ❖  $q^{sor}$  – sorbirani udio imidakloprida (mg/kg)
- ❖  $\gamma_i$  – početna koncentracija IMI (mg/L)
- ❖  $\gamma_{eq}$  – ravnotežna koncentracija IMI (mg/L)
- ❖  $V$  – volumen otopine (L)
- ❖  $m$  – masa tla (kg)

Desorpcija je provedena metodom dekantiranja-dopunjavanja, odnosno nakon završenog ispitivanja sorpcije uklanja se otopina s pesticidom i u istu polipropilensku kivetu stavlja se ista količina otapala koja ne sadrži pesticid (25 mL 0,1 M CaCl<sub>2</sub>).

$$q^{des} = \frac{(\gamma_{eq} - \gamma_{des}) \cdot V}{m} \quad [13]$$

Gdje je:

- ❖  $q^{des}$  – desorbirani udio IMI (mg/kg)
- ❖  $\gamma_{eq}$  – ravnotežna koncentracija IMI (mg/L)
- ❖  $\gamma_{des}$  – desorbirana koncentracija IMI (mg/L)
- ❖  $V$  – volumen otopine (L)
- ❖  $m$  – masa tla (kg)

Zatim se uzorci stavljaju na rotacijsku mješalicu 96 h do postizanja ravnotežnog stanja. Nakon toga je postupak isti kao i kod procesa sorpcije. Otopine se centrifugiraju na 4000 rpm 30 min te se od supernatanta uzima 1 mL, filtrira te analizira na HPLC-u. Udio preostalog sorbiranog pesticida računa se kao razlika između početnog sorbiranog i desorbiranog udjela.

### 3.2.8. Kromatografska analiza imidakloprida

Uzorak imidakloprida uzet je u injekcijsku štrcaljku volumena 20  $\mu$ L te je unjet na početak punila kromatografske kolone. Za pokretnu fazu korištena je smjesa otapala vode i acetonitrila u omjeru 50:50 V/V. Kolona je bila termostatirana na temperaturu od 25 °C te je protok

smjese otapala kroz kolonu iznosio 1,0 mL/min. Detekcija IMI provedena je pomoću UV detektora na valnoj duljini 270 nm te je ukupno trajanje detekcije trajalo 5 min. Prosječno zadržavanje IMI iznosilo je 4 minute i 10 sekundi. Pomoću dobivenih kromatograma iščitavaju se površine ispod pika te se koncentracija sorbiranog IMI dobiva iz kalibracijskog dijagrama standarda imidakloprida koncentracija 20; 10; 5; 0,5; 0,05; 0,005; 0,001 mg/L. Svaki standard rađen je u duplikatu.

### **3.2.9. Statistička analiza podataka**

Rezultati analiziranih tala prikazani su kao interval pouzdanosti oko aritmetičke sredine izračunate pomoću programa Microsoft Excel 2010. Za testiranje sorpcijskih i desorpcijskih izoterma prema modelima (Freundlich i Langmuir) korišten je program Wolfram Research Mathematica. Rezultati sorbiranog/desorbiranog IMI statistički su obrađeni pomoću programske podrške Statistica 13. Korišteni su neparametrski test Kendall-Tau te metoda linearne regresije. 5% ( $p < 0,05$ ) je uzeto kao granica pouzdanosti.

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Teksturni sastav tla

Uzorkovano je četiri uzorka s područja zapadne Slavonije te je jedan uzorak s visokim udjelom organske tvari kupljen u trgovini. Svim uzorcima određen je teksturni sastav tla pomoću natrijevog pirofosfata te su rezultati prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Mehanički sastav uzoraka.

Naziv uzorka tla	Oznaka uzorka tla	Udio čestica tla (%)		
		Pijesak	Glina	Prah
Šuma	Š	43,18	30,75	26,07
Jezero	J	35,46	35,26	29,28
Oranica	O	32,34	36,62	31,04
Kutina	Kt	30,6	37,60	31,80
Kupovna	Ku	96,41	3,44	0,15

Podjelom po Atterbergu na osnovu udjela čestica praha i gline četiri uzorka klasificiraju se kao glinasta ilovača, dok se jedno tlo klasificira kao pjeskulja.

Kako bi se određeno tlo klasificiralo kao glinasta ilovača udio čestica promjera manjeg od 0,02 mm, odnosno gline i praha, mora biti između 50% i 75%. Udjeli praha i gline za ispitivane uzorke iznosili su Š 56,82%, J 64,54%, O 67,66% i Kt 67,40%. Tlo s oznakom Ku se klasificira kao pjeskulja iz razloga što mu je udio istih čestica manji od 4 %, točnije 3.59%.

U istraživanju Vlaović S. i suradnika koji su istraživali mehanički sastav tala u Slavoniji i Baranji, na 30 različitih lokaliteta, sva tla su klasificirana kao glinasta ilovača. Raspon udjela čestica promjera manjeg od 0,02 mm kretao se između 55,07% i 80,04% [16] Šimić L. je u svom završnom radu istraživala mehanički sastav tla u Istarskim maslinicima te je tlo klasificirala kao pjeskulje. U ovom radu tla su se klasificirala prema udjelu gline, a raspon udjela čestica gline kretao se od 0,37% do 1,10%. [24]

## 4.2. Kiselost tla

Tablica 7. Kiselost tala

Oznaka uzorka tla	Aktualna kiselost	Izmjenjiva kiselost	Hidrolitička kiselost (cmol/kg)
Š	6,04 ±0,05	4,94 ±0,11	133,95
J	5,59 ±0,01	5,29 ±0,06	46,16
O	5,89 ±0,07	5,25 ±0,04	45,86
Kt	5,64 ±0,06	5,55 ±0,04	65,94
Ku	5,59 ±0,01	5,60 ±0,01	140,38

Reakcija tla, izražena kao pH vrijednost, može biti kisela (<7), neutralna (7) ili alkalna (>7) te se razvrstava u dvije kategorije s obzirom na podrijetlo vodikovih iona: aktivna kiselost i potencijalna/izmjenjiva.

Aktualna kiselost je zapravo količina topljivih kiselina i kiselih soli tla u vodi, dok je izmjenjiva kiselost količina H<sup>+</sup> iona koji se nalaze na površini sorbata te sposobnost sorbata da zamjeni slabe baze s kationima neutralnih soli te soli jakih baza i slabih kiselina. Izmjenjivu kiselost dijeli se na supstitucijsku (suspenzija tla u 1 M KCl ili 0,01 M CaCl<sub>2</sub>) i hidrolitičku (suspenzija tla u CH<sub>3</sub>COONa). [15]

Srednja vrijednost aktualne kiselosti ispitivanih uzoraka je 5,75. Najviša pH vrijednost dobivena je kod uzorka Š te je iznosila 6,04 (±0,05), dok je najniža vrijednost iznosila 5,59 (±0,01) kod dva uzorka s oznakama J i Ku. Srednja vrijednost izmjenjive kiselosti iznosi 5,33. Najviša vrijednost je kod uzorka oznake Ku koja iznosi 5,60 (±0,01), a najniža je 4,94 (±0,11) kod uzorka oznake Š. Prema dobivenim rezultatima, prikazanim u tablici 7, uzeti uzorci spadaju u kisela tla.

Vlaović je proveo istraživanje na području Baranje i Slavonije u takozvanom oraničnom području (do 30 cm) i podoraničnom području (30-60 cm) te dobio slične vrijednosti kao što su u ovom istraživanju. Prosječna aktualna kiselost za oranično područje iznosila je 5,61, dok je za pod oranično područje iznosila 5,86. Za supstitucijsku kiselost srednja vrijednost iznosila je 4,32 za oranično područje, dok je za podoranično područje iznosila 3,83. Svi uzorci klasificirani su kao kisela tla.[16]

Postoje dva velika uzroka zakiseljavanja tla: pedogenetsko-klimatsko i antropogeno zakiseljavanje. S obzirom da je zapadna Slavonija većim dijelom oranica mogući glavni

uzrok zakiseljavanja je intenzivnija gnojidba organskim i mineralnim hranjivima. Prilikom unošenja mineralnih gnojiva u tlo unose se i značajne količine kiselih minerala, a unošenje organskih gnojiva dovodi do stvaranja karbonatnih, nitratnih i sulfatnih aniona. Kisela tla usporavaju ili u potpunosti zaustavljaju rast biljaka tako što izravno toksično djeluju na korijen biljke ili neizravno smanjenjem bioraspoloživosti hranjivih tvari. [17]

Prosječna vrijednost hidrolitičke kiselosti analiziranih uzoraka tala je 86,46 cmol/kg. Najviša dobivena vrijednost iznosila je 140,38 cmol/kg uzorka oznake Ku, dok je najniža iznosila 45,86 cmol/kg uzorka oznake O.

Naime, hidrolitičku kiselost nije potrebno analizirati ukoliko znamo pH vrijednost tla i ona je optimalna za uzgoj željene kulture, ali ako je tlo kiselije i potrebno ga je kalcinirati onda hidrolitička kiselost daje točnu mjeru kiselosti koju je potrebno dodati za neutralizaciju ili postizanje optimalnog pH.

Jedan od osnovnih i glavnih pokazatelja plodnosti tla u ishrani bilja kao i u kemiji tla je pH vrijednost jer upravo ona znatno utječe na bioraspoloživost hranjivih tvari. Optimalan pH za većinu biljaka je između 6 i 7, odnosno slabo kisela reakcija tla do neutralna, međutim pojedine biljne vrste vole kiselije ili lužnatije tlo. Stoga, važno je znati pH reakciju tla kao i najoptimalniji pH za idealan rast željene kulture.

### 4.3. Udio i sastav organske tvari

Tablica 8. Udio ugljika u tlu

#### Sastav humusa

Oznaka uzorka tla	Ukupni OC		C ukupno			C huminske			C fluvo	C u ostatku tla	Omjer	
	mg OC	% C	mg OC	% na bazi tla	% C	mg OC	% na bazi tla	% na bazi C u tlu	% C	% C	% C	A <sub>465</sub> : A <sub>665</sub>
Š	12,63	2,66	3,78	1,52	2,67	1,31	1,12	42,17	0,14	0,27	2,25	8,18
J	8,10	1,78	1,82	0,73	1,78	1,04	0,85	47,58	0,11	0,09	1,58	5,44
O	9,52	2,01	2,05	0,82	2,01	1,82	1,51	75,18	0,20	0,03	1,78	6,75
Kt	13,17	2,95	2,93	1,64	2,95	1,18	0,94	31,89	0,13	0,19	2,63	7,18
Ku	28,44	62,37	3,34	6,61	62,37	1,48	1,35	2,17	0,16	0,20	62,00	7,52

Kao što je prethodno spomenuto, tlo se sastoji od organske i anorganske tvari. Većinom dominantniju ulogu zauzima organska tvar jer ona određuje plodnost zemlje, ali i sposobnost sorpcije i zadržavanja različitih tvari u tlu te zatim i desorpcije. Najveću ulogu u sorpciji i desorpciji ima humus, koji se može klasificirati kao kompleks organskih tvari nastao nakon nepotpune razgradnje biljnih i životinjskih ostataka. Humus je mala koloidna čestica s velikom specifičnom površinom te ima velik kapacitet izmjene kationa, stoga je vrlo važan njegov sastav i kvaliteta prilikom analize tla ili njegovog korištenja. [18]

Osim što je odlično skladište biljnih hranjivih tvari i vode, poboljšava infiltraciju, doprinosi formiranju agregata te omogućava aeraciju. Humus karakterizira smeđa do crna boja te netopljivost u vodi. Još od davnina, čovjek je primjetio da su tamna tla pogodnija za sadnju usjeva kao i za ispašu stoke, odnosno svjetlija tla sadržavala su manje organske tvari a time i manje humusa što je indikator smanjenja kvalitete tla. [19]

Pod humusne tvari spadaju mnoge makromolekule (nukleinske kiseline, šećeri, fosfolipidi, polisaharidi, itd.) koje omogućuju povezivanje agregata tla. Međutim, najveća i najznačajnija podjela je s obzirom na ponašanje prema otapalima na huminske i fulvinske kiseline te na humine.

U tablici 8 su prikazani dobiveni rezultati sadržaja i sastava organske tvari (humusa). Prvo se određivao sadržaj humusa u uzorcima pomoću bikromatne metode te se prema dobivenim rezultatima tla dijele na vrlo slabo humozna tla (<1%), slabo humozna tla (1-3%), dosta humozna tla (3-5%), jako humozna tla (5-10%) te vrlo jako humozna tla (>10%). [32] Uzorci s oznakama Š, J, O i Kt (2.66 %C, 1.78 %C, 2.01 %C i 2.95 %C) spadaju u slabo humozna tla dok uzorak s oznakom Ku (62.37 %C) spada u vrlo jako humozno tlo.

Vlaović D. i suradnici istraživali su i udio organske tvari i humusa u oraničnom i podoraničnom području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije. Prosječna vrijednost oraničnog područja je iznosila 1,85 % C što spada u slabo humozna tla, a za podoranično područje je iznosila 1,17 % C što ga također svrstava u slabo humozna tla. Raspon rezultata je bio između 0,06 do 2,89 % C što ih svrstava u slabo do umjereno humozna tla. [16]

Biško i sur. su analizirali tla iz cijele Hrvatske te ih uspoređivali po županijama. Za županije koje su obrađivane i u ovom istraživanju dobili su slične rezultate. Udio humusa na području Požeško-slavonske županije za oranično područje (do 30 cm) iznosio je 1,62 % C, dok je za Bjelovarsko-bilogorsku iznosio 1,78 % C što ih svrstava u slabo humozna tla. Naime, u

Hrvatskoj prevladavaju slabo humozna tla te su na samom začelju četiri županije koje se nalaze u Istočnoj Hrvatskoj (<3% površina s količinom humusa >3.4%) a koje su naintenzivnije po poljoprivrednoj proizvodnji što je vrlo zabrinjavajuća činjenica. [19]

Ispitivao se i udio ugljika u huminskim i fulvinskim kiselinama te priroda građe huminskih kiselina. (Tablica 8) Udio ugljika u huminskim kiselinama kretao se između 0,11% i 0,20%, dok je za udio ugljika u fulvinskim kiselinama raspon bio nešto veći 0,03 do 0,27%. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se u uzorcima nalazi više fulvinskih nego huminskih kiselina, osim u uzorcima s oznakama J (H=0,11% C, F=0,09% C) i O (H=0,20% C, F=0,03% C). Priroda građe huminskih kiselina određivala se spektrofotometrijski. Mjerio se omjer apsorbanacija pri 465 nm i 665 nm. Dobiveni rezultati su bili između 5,44 i 8,18. Ovako visoki rezultati ukazuju da se huminske kiseline sastoje većinom od cikličkih spojeva.

Bensa i sur. analizirali su 30 uzoraka s područja sjeverne Hrvatske te su rezultati za količinu humusa iznosili između 3,10 i 3,52%, također je dokazano da uzorci sadrže više fulvinskih kiselina nego huminskih te su rezultati za prirodu građe huminskih kiselina iznosili između 6,23 i 7,49. [20]



#### 4.4. Procjena nelinearnih modela za modeliranje sorpcijskih i desorpcijskih izoterma

Tablica 9. Sorpcijsko-desorpcijski koeficijenti izoterma testiranih modela

Sorpcija										
	Freundlich					Langmuir				
Oznake	$K_F$	1/n	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE	$K_L$	$q_{max}$	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE
Š	2,6753	1,1405	0,9986	3,5939	0,0452	1,5616	1,1761	0,9957	12,9447	0,1628
J	1,3128	0,9391	0,9955	1,0711	0,0912	91,1088	0,0171	0,9947	1,1583	0,0986
O	2,2081	1,1208	0,9965	0,4586	0,0777	2,5894	0,6199	0,9944	1,8920	0,3206
Kt	3,0250	1,2201	0,9920	0,7686	0,1161	1,2001	1,4636	0,9860	1,0175	0,1537
Ku	92,2819	1,1947	0,9990	3,7318	0,0427	3,1388	20,9718	0,9962	7,0978	0,0811
Desorpcija										
	Freundlich					Langmuir				
Oznake	$K_F$	1/n	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE	$K_L$	$q_{max}$	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE
Š	15,9549	0,7333	0,9988	0,6418	0,0480	1257,70	0,0176	0,9815	2,5153	0,1883
J	20,7883	0,8379	0,9974	1,1593	0,0792	1123,40	0,0218	0,9913	1,8497	0,1263
O	19,8437	0,8017	0,9980	0,9208	0,0642	1255,41	0,0195	0,9874	2,1933	0,1539
Kt	15,2109	0,6947	0,9988	0,6340	0,0473	1523,81	0,0147	0,9730	3,0703	0,2290
Ku	58,0726	0,7859	0,9938	2,3256	0,1150	2947,33	0,0216	0,9781	4,3591	0,2156

Za procjenu sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta uzetih uzoraka tala za imidakloprid korištena su dva nelinearna modela, pod pretpostavkom da je linearni model ravnotežne raspodjele izrazito pojednostavljen te nije pogodan za prikaz ovih kemijskih reakcija. Korišteni su Freundlich-ov i Langmuir-ov model te testiralo slaganje eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih prema modelu (tj. Predviđenih vrijednosti). Slaganje podataka je utvrđeno pomoću tri statistička pokazatelja: kvadratno odstupanje ( $R^2$ ), koeficijent varijacije korijena kvadratnog odstupanja (SRMSE) i pogreške hi-kvadrat testa ( $\chi^2$ ).

Za prikaz procjene sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta korišteni su podatci dobiveni za svih pet uzoraka (Š, J, O, Kt i Ku) te su prikazani u tablici 9.

Prema dobivenim kvadratnim odstupanjima ( $R^2$ ) i pogreškama hi-kvadrat testa ( $\chi^2$ ), Freundlich-ov model pokazuje viši stupanj točnosti ( $R^2 > 0,9920$ ;  $\chi^2 < 3,7318$ ) od Langmuir-ovog ( $R^2 > 0,9730$ ;  $\chi^2 < 12,9447$ ) stoga je on korišten za daljnje objašnjenje sorpcijskog ponašanja imidakloprida u analiziranim uzorcima tala.

Kao što je prethodno spomenuto, Freundlich-ov koeficijent ( $K_F$ ) pokazuje kapacitet sorpcije, dok je  $1/n$  koeficijent nelinearnosti. Ukoliko je  $1/n=1$ , tada je sorpcija linearna i najbolji koeficijent za prikaz sorpcije je distribucijski koeficijent,  $K_D$ . Međutim, dobivene vrijednosti  $1/n$  za određene uzorke su veći od 1 ( $1/n_{\text{Š}}=1.141$ ;  $1/n_{\text{O}}=1.121$ ;  $1/n_{\text{Kt}}=1.220$ ;  $1/n_{\text{Ku}}=1,195$ ), a za jedan uzorak je manji od 1 ( $1/n_{\text{J}}=0,939$ ). Sorpcijske izoterme kod kojih je  $1/n > 1$  koveksnog su oblika, što može ukazivati da porastom koncentracije organskog mikrozagađivala raste i slobodna energija sorpcije. Sorpcijska izoterma za uzorak J konkavnog je oblika, te može upućivati da sa porastom koncentracije pesticida opada slobodna energija sorpcije. Dobivene  $K_F$  vrijednosti za uzorke iznosile su:  $K_F(\text{Š})=2.6753$ ;  $K_F(\text{J})=1.3128$ ;  $K_F(\text{O})=2.2081$ ;  $K_F(\text{Kt})=3.0250$  i  $K_F(\text{Ku})=92.2819$  (mg/kg)(mg/L) $^{1/n}$ . Najviše vrijednosti  $K_F$  kod tla oznake Ku prikazuju najviši kapacitet sorpcije u tom tlu, dok najniže vrijednosti istog parametra kod tla oznake J upućuju upravo suprotno. Ako se usporede vrijednosti ukupnog organskog ugljika i  $K_F$  iz tablica 8 i 9, moguće je uočiti poveznicu između Freundlich-ovog koeficijenta i udjela organske tvari te se može zaključiti da su proporcionalni, odnosno povišenjem udjela organske tvari povisuje se i vrijednost  $K_F$ . Utjecaj organske tvari na Freundlich-ov koeficijent i na koeficijent nelinearnosti uočili su Gunasekara i suradnici. Naime, zaključili su da povišenje udjela organske tvari rezultira višim stupnjem nelinearnosti i većim Freundlich-ovim koeficijentom. [34]

Cox i suradnici [25] su dobili slične rezultate proučavajući sorpciju i desorpciju IMI u tlu. Najbolji model za opisivanje sorpcije je bio upravo Freundlich-ov model te su također uočili poveznicu udjela organske tvari s  $K_F$ . Najviša vrijednost  $K_F$  za uzorak tla Webster iznosila je  $18 \mu\text{g}^{1-1/n}\text{g}^{-1}\text{mL}^{1/n}$  (udio OC= 4,1%), dok je najniža vrijednost  $K_F$  za uzorak Verndale iznosila  $6.1 \mu\text{g}^{1-1/n}\text{g}^{-1}\text{mL}^{1/n}$  (udio OC= 1,4%).

Desorpcijski proces imidakloprida također je najbolje opisan Freundlich-ovim modelom s kvadratnim odstumanjem  $R^2 > 0,9938$ , dok je kvadratno odstupanje za Langmuir-ov model iznosilo  $R^2 > 0,9730$ .

Koeficijent nelinearnosti  $1/n$  za desorpciju je u granicama od 0,6947 do 0,8379, što je manje od jedan te na temelju toga se može zaključiti da su izoterme konkavne. Također, vidljivo je da su vrijednosti koeficijenata nelinearnosti puno niži u usporedbi s sorpcijskim koeficijentima nelinearnosti, što ukazuje na različito odvijanje procesa sorpcije i desorpcije. Moguća su dva razloga ovakve pojave: a) mogućnost ireverzibilnog kemijskog vezanja imidakloprida za određene komponente krute faze tla, b) zarobljavanje imidakloprida unutar organske faze tla.

Cox i suradnici su također dobili znatnu razliku u koeficijentu nelinearnosti sorpcije i desorpcije ( $1/n_f \gg 1/n_{f-des}$ ) što su objasnili time da je značajnu količinu sorbiranog imidakloprida teško desorbirati nakon samo 24 h. [25]

Također, uspoređujući Freundlich-ov koeficijent sorpcije i desorpcije, vidljivo je da su vrijednosti  $K_F$  kod desorpcije znatno više, a razlog tomu može biti različito vrijeme uravnoteženja, koje je kod sorpcije bilo 48h, dok je kod desorpcije iznosilo 96h.  $K_F$  vrijednosti kretale su se od najviše  $58,0726 (\text{mg/kg})(\text{mg/L})^{1/n}$  za uzorak Ku do  $15,2109 (\text{mg/kg})(\text{mg/L})^{1/n}$  za uzorak Kt. Visoke vrijednosti Freundlich-ovog koeficijenta desorpcije kod uzorka Ku mogu biti razlog visokog udjela organske tvari, jače sorpcije te slabije pokretnosti imidakloprida.

Iz rezultata prikazanih u tablici 9 jasno je vidljivo da je upravo Freundlich-ov model idealan za objašnjenje i sorpcijskih i desorpcijskih ravnotežnih procesa za imidaklopid iz razloga što su svi statistički parametri višeg stupnja točnosti u usporedbi s Langmuir-ovim modelom. Stoga, Freundlich-ov model je odabran za prikaz usporedbe eksperimentalnih i modelom predviđenih izoterma.

#### 4.5. Koeficijenti $K_{OC}$ ispitivanih tala

Tablica 10. Koeficijenti  $K_{OC}$  za imidaklopid kod sorpcije i desorpcije

Sorpcija				Desorpcija			
Oznaka	$K_F$	$f_{OC}$	$K_{OC}$	Oznaka	$K_F$	$f_{OC}$	$K_{OC}$
Š	2,6753	12,6284	21,1848	Š	15,9549	12,6284	126,3416
J	1,3128	8,1013	16,2047	J	20,7883	8,1013	256,6029
O	2,2081	9,5203	23,1937	O	19,8437	9,5203	208,4363
Kt	3,0250	13,1689	22,9708	Kt	15,2109	13,1689	115,5061
Ku	92,2819	28,4392	324,4885	Ku	58,0726	28,4392	204,1992

Sva analizirana tla imaju različit udio organske tvari i različite koeficijente raspodjele te se upravo iz tog razloga moraju izračunati koeficijenti raspodjele normalizirani na udio organskog ugljika kako bi se uklonili nedostaci i kako bi se tla mogla međusobno uspoređivati. Koeficijenti raspodjele koji su normalizirani na udio organskog ugljika rezultiraju koeficijentom raspodjele imidakloprida između organskog ugljika i vode, odnosno  $K_{OC}$ . [26]

Izračunati koeficijenti  $K_{OC}$  za sve analizirane uzorke prikazani su u tablici 10. Prema priloženoj tablici vidljivo je da porastom vrijednosti  $K_F$  raste i vrijednost  $K_{OC}$ . Međutim, porastom vrijednosti  $f_{OC}$  vrijednost  $K_{OC}$  pada što zapravo ukazuje na to da porastom udjela organskog ugljika opada vrijednost koeficijenta  $K_{OC}$ . S koeficijentom  $K_{OC}$  procjenjuje se pokretnost organskog mikrozagađivala, kao i njegovog ponašanja u okolišu stoga je vrlo bitan u ocjeni određenih pesticida.

McCall i suradnici [26] su podijelili pokretnost za organska mikrozagađivala u šest skupina temeljeno na vrijednostima  $K_{OC}$  (L/kg):

1. <50 izrazito visoka pokretnost,
2. 50-100 visoka pokretnost,
3. 150-500 srednja pokretnost,
4. 500-2500 umjerena pokretnost,
5. 2500-5000 slaba pokretnost,
6. >5000 potpuno nepokretno.

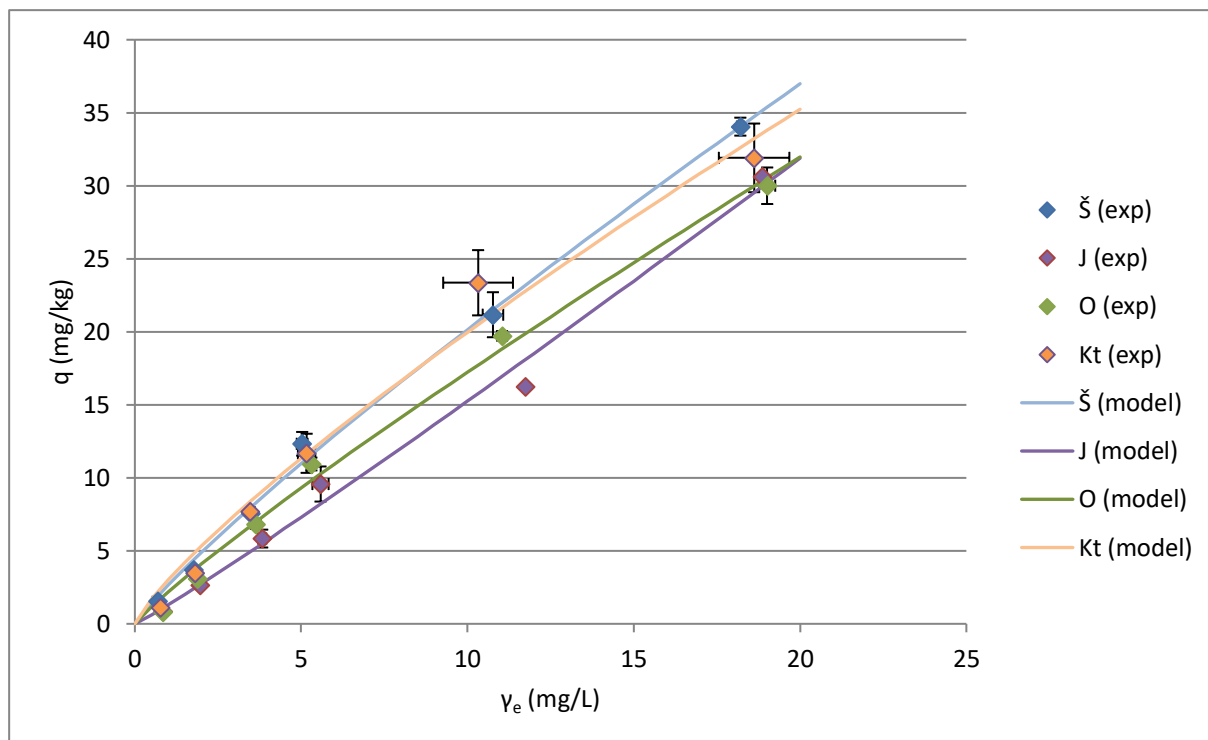
Prema dobivenim rezultatima prikazanim u tablici 10, imidaklopid u tlima s oznakama Š ( $K_{OC}=21,1848$  kg/L), J ( $K_{OC}=16,2047$  kg/L), O ( $K_{OC}=23,1937$  kg/L) i Kt ( $K_{OC}=22,9708$  kg/L)

ima izrazito visoku pokretnost, dok u tlu s oznakom Ku ( $K_{OC}=324,4885$  kg/L) je srednje pokretan. Prilikom izrazito visoke pokretnosti pesticida dolazi do velike opasnosti prolaska pesticida u podzemne vode i na taj način zagađivanja okoliša. Međutim, kod tla kao što je Ku, gdje je imidakloprid pokazao srednju pokretnost, zagađivanje podzemnih voda može biti samo vremenski odgođeno.

Nemeth-Konda i suradnici su istraživali sorpcijsko ponašanje šest pesticida, među kojima je bio i imidakloprid, na mađarskim poljoprivrednim tlima. Dokazali su slabiju sorpciju te lakšu desorpciju imidakloprida od karbendazima i diazinona što sugerira lakšu pokretnost imidakloprida kroz tlo u podzemne vode. Međutim, karbendazim i diazinon su nazvani kemijskim „tempiranim bombama“, odnosno oni nisu ireverzibilno vezani za frakcije tla i samo je pitanje vremena kad će doći do njihovog otpuštanja te u konačnici i zagađenja podzemnih voda. [27]

#### **4.6. Sorpcijsko-desorpcijske izoterme imidakloprida**

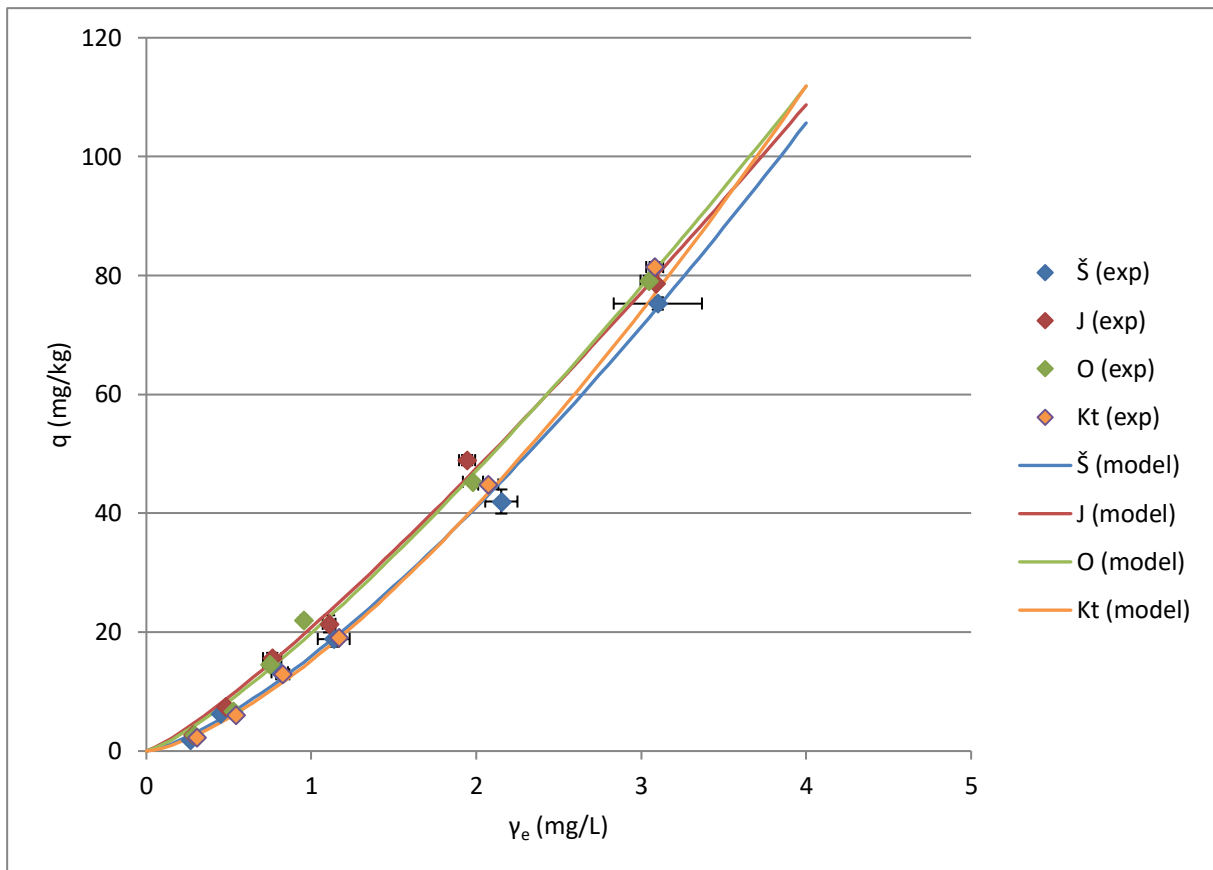
Na slikama 9 i 10 prikazane su Freundlichove sorpcijske i desorpcijske izoterme za tla s oznakom uzorka Š, J, O i Kt iz razloga što su rezultati slični pa ih je moguće uspoređivati. Sorpcijska i desorpcijska izoterma uzorka Ku prikazana je na slici 11. Na grafovima je prikazana ovisnost organskog mikrozagađivala sorbiranog na uzorak tla ( $q$ ) u odnosu na ravnotežnu koncentraciju ( $\gamma_e$ ) za vrijeme postizanja ravnoteže od 48 h, odnosno organskog mikrozagađivala desorbiranog s uzorka tla za vrijeme postizanja ravnoteže od 96 h. Rezultati korišteni za izradu krivulja dobiveni su direktnim utvrđivanjem koncentracije imidakloprida zaostalog u otopini nakon zadanog vremena sorpcije odnosno desorpcije. Svi uzorci rađeni su u duplikatu te su na grafovima prikazane njihove srednje vrijednosti s pripadajućim standardimpogreškama. Rombovima su na grafovima označeni eksperimentalni podaci, dok su punim linijama prikazana slaganja Freundlich-ovog modela s eksperimentalnim podacima.



Slika 9. Freundlich-ove sorpcijske izoterme određenih analiziranih uzorka

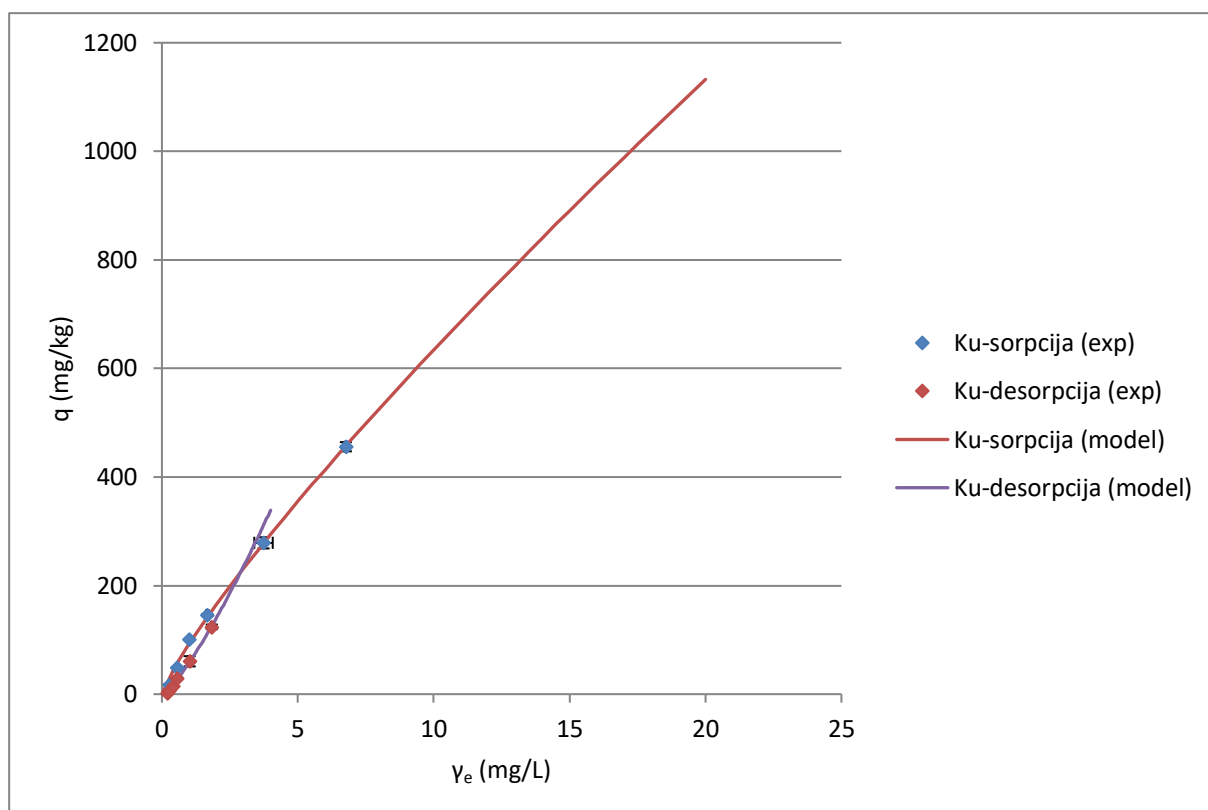
Oblik izoterme je vrlo važan, jer može ukazati na mehanizam kojim se odvija reakcija. [33] Freundlich-ove sorpcijske izoterme svih uzoraka prikazanih na grafu su L-oblika i konveksne, osim izoterme uzorka J koja je konkavna, što se moglo zaključiti i iz prethodno izračunatih koeficijenata nelinearnosti. Koeficijent nelinearnosti zapravo ukazuje na oblik krivulje, hoće li on biti konveksan ( $1/n > 1$ ), linearan ( $1/n = 1$ ) ili konkavan ( $1/n < 1$ ). Ovakav izgled sorpcijskih izoterma upućuje na postepeno zasićenje tla imidaklopridom zbog smanjenja slobodnih mjesta na frakcijama tla.

Nadalje, vidljiva je razlika u kapacitetu sorpcije. Prema grafu najveći kapacitet sorpcije ( $K_F$ ) ima tlo Š i Kt, a najmanji tlo J. Isto pokazuju i rezultati u tablici 10.



Slika 10. Freundlich-ove desorpcijske izoterme određenih analiziranih uzoraka

Desorpcijske izoterme znatno su drugačijeg oblika od sorpcijskih izotermi, prvenstveno zbog nižih vrijednosti koeficijenta nelinearnosti koji određuje upravo oblik. Svi faktori nelinearnosti manji su od jedan te su upravo zbog toga desorpcijske izoterme konkavnog oblika. Također, na grafu je vidljiva razlika u kapacitetu desorpcije. Najviši kapacitet desorpcije imaju tla s oznakama J i O, dok najniži imaju tla s oznakama Š i Kt. (Tablica 10.)



Slika 11. Freundlich-ova sorpcijska i desorpcijska izoterma uzorka oznake Ku

Rezultati tla Ku prikazani su zasebno zbog velikog odstupanja rezultata od ostalih uzoraka tala. Freundlich-ova sorpcijska izoterma konveksnog je oblika, s izrazito velikim kapacitetom sorpcije, dok je desorpcijska izoterma konkavnog oblika s manjim kapacitetom desorpcije. Ovu pojavu moguće je objasniti preko koeficijenta raspodjele  $K_{OC}$ , koji je za ovaj uzorak tla klasificirao imidakloprid u treću skupinu pokretnosti, odnosno srednje pokretan. Također, ovaj uzorak sadrži puno više organskog ugljika u usporedbi s ostalim analiziranim tlima te se pretpostavlja da imidakloprid ima više prostora za sorpciju ali se isto tako čvršće veže te time i teže desorbira s organskih frakcija tla. [25]

Svi ispitivani uzorci tala dali su nelinearne izoterme, što upućuje da proces sorpcije i desorpcije ovisi o koncentraciji imidakloprida, odnosno da s porastom koncentracije imidakloprida opada sposobnost procesa. Također, tla s većim udjelom organske tvari imaju i koeficijente  $1/n$  većeg stupnja. Isti zaključci izvedeni su i u istraživanju provedenom od strane Cox i suradnika. Proučavali su sorpciju i desorpciju imidakloprida i njegovih metabolita na tlima iz Minnesote, s tim da su sva tla bila različito klasificirana prema udjelu praha, gline i pijeska. Izvedeni zaključci upućivali su na povezanost oblika sorpcijskih izoterma s koncentracijom imidakloprida. [25]



#### 4.7. Statistička analiza sorpcije i desorpcije imidakloprida

Tablica 11. Kendall-Tau korelacijski koeficijenti karakteristika tla i sorpcijsko-desorpcijskih koeficijenata imidakloprida

	mg OC uk	mg OC hum	mg OC hum kis	mg OC fulv kis	Omjer	Pijesak %	Prah %	Glina %	Kiselost H <sub>2</sub> O	Kiselost CaCl <sub>2</sub>	HK (cmol/kg)	K <sub>F-sor</sub>	1/n <sub>sor</sub>	K <sub>F-des</sub>	1/n <sub>des</sub>
mg OC uk	1,00														
mg OC hum	0,60	1,00													
mg OC hum kis	0,20	0,20	1,00												
mg OC fulv kis	0,40	<b>0,80</b>	0,00	1,00											
Omjer	0,60	<b>1,00</b>	0,20	<b>0,80</b>	1,00										
Pijesak %	0,20	0,20	0,20	0,40	0,20	1,00									
Prah %	-0,20	-0,20	-0,20	-0,40	-0,20	<b>-1,00</b>	1,00								
Glina %	-0,20	-0,20	-0,20	-0,40	-0,20	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	1,00							
Kiselost H <sub>2</sub> O	-0,11	0,32	0,32	0,11	0,32	-0,11	0,11	0,11	1,00						
Kiselost CaCl <sub>2</sub>	0,40	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,74	1,00					
HK (cmol/kg)	0,60	0,60	0,20	<b>0,80</b>	0,60	0,60	-0,60	-0,60	-0,11	0,40	1,00				
K <sub>F-sor</sub>	<b>1,00</b>	0,60	0,20	0,40	0,60	0,20	-0,20	-0,20	-0,11	0,40	0,60	1,00			
1/n <sub>sor</sub>	<b>0,80</b>	0,40	0,00	0,20	0,40	0,00	0,00	0,00	0,11	0,20	0,40	<b>0,80</b>	1,00		
K <sub>F-des</sub>	-0,20	-0,20	0,20	0,00	-0,20	0,60	-0,60	-0,60	-0,63	0,40	0,20	-0,20	-0,40	1,00	
1/n <sub>des</sub>	-0,60	-0,60	0,20	-0,40	-0,60	0,20	-0,20	-0,20	-0,32	0,00	-0,20	-0,60	<b>-0,80</b>	0,60	1,00

OC uk- ukupni organski ugljik; OC hum- ukupni humus; OC hum kis- huminske kiseline; OC fulv kis- fulvinske kiseline; HK- hidrolitička kiselost

Neparametrijski korelacijski test Kendall-Tau korišten je za testiranje odnosa karakteristika analiziranih tala i njihovih sorpcijsko-desorpcijskih koeficijenata. Kendall-Tau test prikazuje pozitivnu korelaciju kod porasta varijable, a negativnu kod pada, odnosno porast određene varijable utječe na porast promatrane varijable.

U tablici 11 prikazani su rezultati korelacijske analize između svih dobivenih rezultata za sva tla i njihovih sorpcijskih, odnosno desorpcijskih, koeficijenata. Korelacijska analiza prikazuje međusobnu pozitivnu ovisnost parametara  $K_{F-sor}$  i  $1/n_{sor}$ . Prema ovom istraživanju,  $K_{F-sor}$  ne pokazuje ovisnost o glini, pH ili hidrolitičkoj kiselosti, već samo pokazuje pozitivnu ovisnost s organskom tvari i  $1/n_{sor}$ . Za koeficijent  $1/n_{sor}$  vrijedi isto, nema dokazane ovisnosti o glini, pH ili hidrolitičkoj kiselosti, ali postoji pozitivna ovisnost s udjelom organske tvari i  $K_{F-sor}$ . Međutim, dokazana je pozitivna ovisnost ukupnog humusa s fulvinskim kiselinama te omjerom  $A_{465}$  i  $A_{665}$ , kao i pozitivna ovisnost fulvinskih kiselina i hidrolitičke kiselosti. Prikazana je i negativna ovisnost pijeska s prahom i glinom, a pozitivna ovisnost praha s glinom.

Osim neparametrijskog testa Kendall-Tau korištena je također i višestruka linearna regresija koja istovremeno kombinira i uspoređuje veći broj parametara, u ovom slučaju karakteristike tla i dobivene Freundlich-ove koeficijente sorpcije ( $K_{F-sor}$ ), odnosno desorpcije ( $K_{F-des}$ ). Ona pretpostavlja linearni model prilagodbe zadanih parametra. [35] Dobivene jednadžbe višestruke linearne regresije svih parametara prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Višestruka linearna regresija korelacijskih koeficijenata karakteristika tla i Freundlich-ovih sorpcijskih i desorpcijskih koeficijenata imidakloprida

Višestruka linearna regresija	
$K_{F-sor}$	$K_{F-sor} = 0,9652 \text{ OC uk} + 1,2177 \text{ hum kis} + 0,1902 \text{ fulv kis} + 0,2773 \text{ glina} - 3,3676 \text{ kis CaCl}_2 - 0,00045 \text{ HK} - 0,2239 \text{ omjer} + 6,4065$
$K_{F-des}$	$K_{F-des} = 0,2023 \text{ OC} + 36,6591 \text{ hum kis} + 16,5174 \text{ fulv kis} - 0,9305 \text{ glina} - 5,0220 \text{ kis CaCl}_2 - 15,7570 \text{ omjer} + 85,3772$

Kao što je vidljivo iz dobivenih linearnih regresija, najveći utjecaj na sorpcijski koeficijent imaju huminske kiseline i ukupni udio organske tvari. Kod procesa desorpcije glavnu ulogu imaju huminske i fulvinske kiseline. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da na sorpciju, kao i na desorpciju, utječe mnogo varijabli, odnosno da njihove procese nije moguće objasniti pojedinačnim varijablama već kao jednu cjelinu i objasniti na koji način utječu jedna na drugu.

Nemeth-Konda i suradnici su proučavali utjecaj udjela organske tvari na sorpciju i desorpciju imidakloprida te njegovih metabolita u tlu. Pozitivan utjecaj su objasnili pomoću karakteristika same organske tvari. Naime, organska tvar u tlu ima polidisperznu ulogu s polielektričnim svojstvom, posjeduje veliku aktivnu površinu i različite kemijske reaktivne funkcionalne skupine na površini te posjeduje hidrofobna i hidrofilna mjesta što uvelike utječe na adsorptivno međusobno djelovanje same organske tvari i imidakloprida. [27]

Također, Cox i suradnici su povezali udio organske tvari sa sorpcijskim kapacitetom imidakloprida i njegovih metabolita, ali su povezali i ovisnost sorpcije o funkcionalnim skupinama imidakloprida. Naime, dokazali su da funkcionalne grupe u ishodnoj komponenti imaju znatan utjecaj na koeficijent sorpcije i desorpcije tih molekula na tlo odnosno s tla. Usporedili su metabolite imidakloprid-guanidin ( $>C=NH$ ) s imidakloprid-ureom ( $>C=O$ ) te su zaključili da se  $>C=NH$  grupa može vezati s kiselinskom ili fenolnom skupinom organske tvari direktno vodikovim vezama, dok funkcionalna grupa imidakloprid-uree to ne može i znatno je manje reaktivna te se time teže sorbira na tlo. [25]

Nelinearnim izotermama opisani su svi uzorci tala iz čega se može zaključiti da afinitet za sorpciju opada s porastom koncentracije imidakloprida. Porast nelinearnosti ovisio je o više faktora, ali prvenstveno o organskoj tvari i o huminskim kiselinama. Viši udio organskih tvari i huminskih kiselina, koje su alifatične i sadrže minerale te na taj način znatno utječu na sorpciju i desorpciju [28], rezultirao je i višim stupnjem nelinearnosti. Također, bitno je navesti da su sve sorpcijske i desorpcijske izoterme svih analiziranih tala L-oblika te da ne dolazi do postizanja platoa iz čega se može zaključiti da nema ograničenja sorpcije sorbata na sorbens

## 5. Zaključak

Cilj ovog istraživanja je istražiti utjecaj karakteristika različitih tala na sorpcijske, odnosno desorpcijske procese. Dobiveni rezultati mogu se sumirati u nekoliko točaka:

1. Svi uzorci tala klasificirani su kao glinasta ilovača, osim uzorka Ku koji je klasificiran kao pjeskulja.
2. Rezultati aktualne i supstitucijske kiselosti ukazuju da su uzorci tla kiseli. Ovakav ishod može se pripisati poljoprivrednom iskorištavanju tla na području zapadne Slavonije što uvelike doprinosi zakiseljavanju tla.
3. Na temelju udjela humusa tla oznaka Š, J, O i Kt spadaju u slabo humozna tla, dok tlo oznake Ku spada u vrlo jako humozna tla. Istraživao se i udio ugljika u huminskim i fulvinskim kiselinama. Samo uzorci oznaka J i O imaju veći udio ugljika u huminskim kiselinama. Na osnovu omjera apsorbancija huminskih kiselina može se zaključiti da se huminske kiseline u ovim tlima sastoje pretežno od cikličkih spojeva.
4. Uspoređivana su dva nelinearna modela (Freundlich i Langmuir) za bolji prikaz sorpcijskih i desorpcijskih izoterma te je odabran Freundlich zbog većeg slaganja eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih modelom. Preko koeficijenta nelinearnosti ( $1/n$ ) predviđene su konveksne sorpcijske izoterme i konkavne desorpcijske izoterme. Najveći kapacitet sorpcije i desorpcije ( $K_F$ ) posjeduje tlo oznake Ku.
5. Koeficijenti raspodjele normalizirani su na udio organskog ugljika ( $K_{OC}$ ) kako bi tla s različitim udjelima organske tvari mogli biti uspoređivani. Preko vrijednosti  $K_{OC}$  određena je pokretnost organskog mikroagađivala. Pokretnost kod svih uzoraka klasificirana je kao izrazito visoka, osim kod uzorka oznake Ku gdje je ona srednja.
6. Slaganje eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih Freundlich-ovim modelom prikazano je i grafički. Iz grafova je vidljivo da su sorpcijske izoterme L-oblika što ukazuje na postupno zasićenje tla imidaklopridom zbog smanjenja slobodnih mjesta na aktivnoj površini frakcija tla. Desorpcijske izoterme imaju znatno niže vrijednosti koeficijenta nelinearnosti od sorpcijskih te su upravo iz tog razloga konkavne. Tlo s oznakom Ku prikazano je posebnim grafom zbog prevelikih razlika u rezultatima s ostalim tlima. Ku ima

izrazito visok kapacitet sorpcije i nešto manji kapacitet desorpcije, što je moguće opisati pomoću  $K_{OC}$  koji je za ovaj uzorak klasificirao IMI kao srednje pokretan te upravo iz tog razloga puno molekula IMI ostane sorbirano.

7. Pomoću neparametrijskog testa Kendall-Tau korelacije, vidljiva je pozitivna ovisnost parametara  $K_{F-sor}$  i  $1/n_{sor}$  te obadva parametra s ukupnim organskim ugljikom. Također, prikazana je pozitivna ovisnost ukupnog humusa s fulvinskim kiselinama te omjerom  $A_{465}$  i  $A_{665}$ , kao i pozitivna ovisnost fulvinskih kiselina i hidrolitičke kiselosti. Osim Kendall-Tau provedena je i višestruka linearna regresija pomoću koje se proučavao utjecaj određenih parametara na Freundlich-ove koeficijente sorpcije i desorpcije. Najveći utjecaj na sorpcijski koeficijent imaju huminske kiseline i ukupni udio organske tvari, dok su to kod procesa desorpcije huminske i fulvinske kiseline.

Kako bi se što bolje objasnio mehanizam sorpcije i desorpcije potrebno je provesti dodatne analize tla. Potrebno je analizirati anorgansku komponentu tla kao i sekundarne metabolite koji zajedno s organskom komponentom tvore koloidnu komponentu tla na koju se vežu organska mikrozagađivala. Također, trebalo bi analizirati i ulogu kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tla. Nadalje, potrebno je odrediti sorpcijsko-desorpcijsku histerezu koja pruža dodatan uvid u mehanizme sorpcije i desorpcije te dodatne podatke o karakteristikama sorbenasa koje su odgovorne za određeno ponašanje kod sorpcije organskih mikrozagađivala.

Upravo ovakav tip istraživanja potreban je na područjima koja se iskorištavaju u poljoprivredne svrhe iz razloga što daju mnogo informacija o samom tlu, ali i ponašanju pesticida u tlu, njegovoj pokretnosti i mogućnosti prolaska u podzemne vode. Krajnji cilj današnjeg društva je uspostaviti održiv razvoj poljoprivrede, odnosno upravljati poljoprivredom i koristiti izvore u onoj količini u kojoj će oni ostati u istom stanju (ako ne i boljem) za buduće generacije. Upravo iz tog razloga, primjena ovog pesticida treba biti što više kontrolirana kako bi se sačuvao okoliš i zdravlje ne samo ljudi, nego svih živih bića.

## 6. LITERATURA

- [1] Miletić A., Lalić D.; Poljoprivreda; Dostupno na: <http://www.istrapedia.hr/hrv/663/poljoprivreda/istra-a-z/> (zadnji put pristupljeno: 10.07.2019.)
- [2] Jukes T., Wolfe H., Morgan D.; Effects of DDT on man and other mammals: I.; MMS Information Corporation; 1973; 72-81
- [3] Gupta R.; Biomarkers in toxicology; Second edition; Academic press; 466-467
- [4] Broznić D., Čedomila M.; Imidaklopid- „čuvar“ maslinika; Medicina Fluminensis, vol.45 no. 2; 2009.; str. 119-126
- [5] Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja; Ministarstvo poljoprivrede; siječanj 2015.
- [6] <https://www.panna.org/resources/ddt-story> (pogledano: 12.7.2019.)
- [7] Priroda Hrvatske; Tlo; Dostupno na: <http://priodahrvatske.com/tlo/> (zadnje pristupljeno: 15.7.2019.)
- [8] Ahrens, R. J. & Arnold, R. W.; „Soil taxonomy,“ in Handbook of Soil Science; ed. M. Summer; CRC Press; 2000; 117-135
- [9] Vukadinović V.; Tekstura tla i kako ju približno odrediti; Osijek; 07. Lipanj 2017.
- [10] Jug D.; Osnovne značajke tla; Dostupno na: <http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf> ( zadnji put pristupljeno: 16.07.2019.)
- [11] Vukadinović V., Vukadinović V.; Tlo, gnojidba i prinos; e-knjiga; Osijek; 2016.; 31-39
- [12] Gluhić D.; Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi; Glasnik zaštite bilja 3; Pregledni rad; 2017; 65-68
- [13] Broznić, D.; Sorpcija-desorpcija imidakloprida i 6-kloronikotinske kiseline na tlima priobalja Republike Hrvatske; Doktorska disertacija; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; 2010
- [14] <https://www.pestid.hr/sto-su-pesticidi>

[15] Mutavdžić Pavlović D.; Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu; Zavod za analitičku kemiju; sveučilište u Zagrebu; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Diplomski studij Primjenjena kemija; Zagreb; 2014.

[16] Vlaović D.; PSEUDOGLEJNA TLA SLAVONIJE I BARANJE; Diplomski rad; SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA POLJOPRIVREDNI FAKULTET U OSIJEKU; Osijek; 2018; 27-30

[17] Lončarić Z.; Kalcizacija tala u pograničnom području; Osijek; 2015.

[18] Japundžić-Palenkić B.; Usporedba metoda određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta tala istočne Hrvatske; doktorska disertacija; Osijek; 2016

[19] Biško A. i sur.; Količina humusa u tlima za podizanje trajnih nasada u Hrvatskoj; Izvorni znanstveni članak; Pomologia Croatica; vol. 21; 2017; br. 3-4

[20] Bensa A. i sur., Utjecaj načina korištenja zemljišta na količinu i sastav humusa kod pseudogleja, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet

[21] Ivančan, Analiza tla; Dostupno na: <http://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinogradarstvo/ishrana-i-gnojidba/341-analiza-tla> (zadnji put pristupljeno: 16.8.2019.)

[22] Škorić A., Priručnik za pedološka istraživanja; Fakultet poljoprivrednih znanosti; Zagreb; 1982.

[23] Becker K.; Adsorpcija: adsorpcijske izoterme; Završni rad; Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište Zagreb; Zagreb; 2016.

[24] Šimić L.; Utjecaj karaktera humusa na sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlima istarskih maslinika; Završni rad; Medicinski fakultet Rijeka; Rijeka; 2014.

[25] Cox L. i sur.; Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils; J. Agric. Food Chem. 45; 1468-1472; 1997.

[26] McCall, J.P.; Laskowski, D.A.; Swann, R.L.; Dishburger, H.J. Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate analysis. In Test protocols for environmental fate and movement of toxicants. Proceedings of the Symposium, Association of Official Analytical Chemists, 94th Annual Meeting, Washington, USA, October 21–22, 1980; 89–109.

[27] Nemeth-Konda L. i sur.; Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil; *Chemosphere* 48; 545-552; 2002

[28] Xing B., Pignatello J.J.: Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 792-799.

[29] Atkins P.W.; *Physical chemistry*; Oxford University press; Oxford; 1994.; 987-1002.

[30] Giles C.H.i sur.; A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm; *Journal of Colloid and Interface Science* 47; 1974.; 755–765.

[31] Huang W. i sur.; Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic matter by soils and sediments; *Applied Geochemistry* 18; 2003.; 955-972

[32] Gračanin M.; *Pedologija*,; II. Dio; Zagreb; 1947.

[33] Ho Y.-S. i sur; Pseudo-isotherms using a second order kinetics expression constant; *Chemistry of Material Science* 10 (2); 2004.; 151–158

[34] Gunasekara A.S. i sur.; Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components; *Journal of Environmental Quality* 32; 2003.; 240-246

[35] Golfinopoulos S.K. i sur.; Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics; *Chemosphere* 47; 2002.; 1007-1018

[36] Schlautman M.A. i sur.; Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials; *Environmental Science and Technology* 27; 1993.; 961-969



## 7. Životopis

### OSOBNE INFORMACIJE

Ime i prezime: Ena Kovačević

Spol: Ž

Datum rođenja: 06.10.1995. (Zagreb)

Državljanstvo: Hrvatica

Adresa: Ploštine 10, 34550 Pakrac

### OBRAZOVANJE

2002.-2010. – Osnovna škola braće Radić, Pakrac

2010.-2014. – Opća gimnazija, Srednja škola Pakrac

2014.-2017. – Preddiplomski sveučilišni studij sanitarno inženjerstvo, Medicinski fakultet,  
Rijeka

2017.-2019. – Diplomski sveučilišni studij sanitarno inženjerstvo, Medicinski fakultet,  
Rijeka

❖ Priznanja i nagrade: Dekanova nagrada (2015., 2016., 2017., 2018. godine)

Komunikacijske vještine: Sklona timskom radu, komunikativna, otvorena novim idejama,  
visoko kooperativna te asertivna.

Računalne vještine: Osnove rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u

Ostale vještine: Zumba, fitness, odbojka

Vozačka dozvola : B kategorija